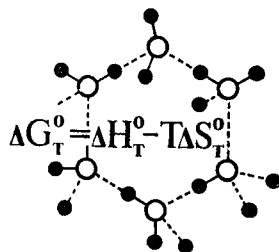


Г. И. НОВИКОВ

Основы общей химии



Допущено
Министерством высшего
и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов
химико-технологических
специальностей
высших учебных заведений



Москва
«Высшая школа» 1988

ББК 24.1
Н73
УДК 546 (075.8)

Рецензенты:

кафедра общей и неорганической химии Воронежского государственного университета им. Ленинского комсомола (зав. кафедрой проф. Я. А. Угай), проф. Н. С. Ахметов (Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова)

Новиков Г. И.

Н73 Основы общей химии: Учеб. пособие для химико-технолог. спец. вузов.—М.: Высш. шк., 1988.—431 с.: ил.

Изложены современные представления о стехиометрии, термохимии, эргохимии, основах химической кинетики и начала учения о строении атомов молекул, жидкостей, кристаллов и соединений с невалентными связями в свете фундаментальных законов естествознания: сохранения массы-энергии, сохранения заряда и периодического закона элементов Д. И. Менделеева.

Большое внимание уделено вопросам термодинамики и стехиометрии. Теоретический курс основ общей химии подкреплён решением практических задач.

Н 1802000000 (4309000000)—046 74—88
001(01)—88

ББК 24.1
540

© Издательство «Высшая школа», 1988

Предисловие

Основные направления экономического и социального развития СССР на 1986—1990 годы и период до 2000 года предусматривают поднять на качественно новую ступень производительные силы и производственные отношения в нашем обществе. Для достижения этой цели необходимы улучшение всей системы подготовки инженерных кадров и активизация преподавания основ естественных дисциплин в вузах в плане усиления проблемности обучения, компьютеризации учебного процесса и максимального сближения его с производством. Одной из составных частей этого процесса является подготовка учебников и учебных пособий, отвечающих указанным требованиям.

Изложение общей и неорганической химии студентам химико-технологических специальностей требует некоторых особенностей, поскольку знакомство с этой дисциплиной происходит в первый год обучения до прохождения курсов математики и физики. В связи с этим обязательной составной частью курса общей и неорганической химии должен быть теоретический раздел, который состоит из основ учения о строении вещества и теории химических процессов. Очевидно, что соотношение между теоретической и описательной частями, полнота и порядок изложения материала требуют дальнейшей методической работы.

Построение данного учебного пособия основано на последовательности ступеней познания теоретических начал химии: стехиометрия, термохимия, эргохимия (химическое равновесие и основы химической термодинамики), хронохимия (основы химической кинетики), начала уче-

ния о строении вещества (строение атома, молекул, жидкостей, кристаллов и соединений с невалентными связями). Изложение ведется в свете фундаментальных законов химии: сохранения массы—энергии, сохранения заряда, периодического закона Д. И. Менделеева. Такая последовательность не утверждает исключительную правильность изложения материала, хотя многолетний опыт преподавания подсказывает автору некоторые преимущества предлагаемого построения. С этих позиций основы теории строения воспринимаются как естественный переход от теории химических процессов к химии элементов и их соединений. В том и другом методическом подходе есть свои слабые и сильные стороны, но можно с уверенностью сказать, что при достаточном педагогическом такте эти трудности легко преодолимы;

Автор приносит глубокую благодарность рецензентам—доктору химических наук, профессору Н. С. Ахметову и лауреату Государственной премии СССР, доктору химических наук, профессору Я. А. Угаю, чьи обстоятельные замечания облегчили дальнейшую работу над рукописью и несомненно способствовали ее улучшению.

Автор

Обозначения

E	— энергия
E^*	— энергия активации
e	— элементарный заряд, основание натуральных логарифмов
m	— масса
m_e	— масса электрона
c	— скорость света в пустоте
v	— скорость
Q	— тепловой эффект реакции, количество теплоты
A	— работа, константа Маделунга, атомная масса
M	— молекулярная масса, момент количества движения
p	— давление
V	— объем, напряжение
φ	— потенциал
q	— количество электричества
U	— полная внутренняя энергия
H	— энтальпия, оператор Гамильтона
ΔH	— изменение (разность) энтальпии
N_A	— постоянная Авогадро
R	— универсальная газовая постоянная, расстояние между ядрами атомов
T	— температура, K
C	— концентрация, число степеней свободы системы, теплоемкость
S	— энтропия, интеграл перекрывания
ΔG	— энергия Гиббса
K	— константа равновесия, число независимых компонентов
k	— константа скорости реакции, постоянная Больцмана
Δ	— разность
Σ	— сумма
N_i	— молярная доля

α — степень диссоциации
 Φ — число фаз системы
 $\lg$ — логарифм десятичный
 $\ln$ — логарифм натуральный
 n — главное квантовое число, число молей, число электронов
 в элементарном электрохимическом акте
 h — постоянная Планка
 ν — частота колебаний
 λ — длина волны
 F — постоянная Фарадея, сила
 L — произведение растворимости
 I — сила тока, ионизационный потенциал
 τ — время
 $\mathcal{E}$ — химический эквивалент
 r — радиус атома или иона
 R_H — константа Ридберга
 m_l — магнитное квантовое число
 l — побочное квантовое число
 s — спин электрона, энергетический подуровень при $l=0$
 γ — гидромагнитное отношение
 μ — магнитный момент, момент диполя
 ψ — волновая функция
 ∇ — оператор Лапласа
 p — энергетический подуровень при $l=1$
 d — энергетический подуровень при $l=2$
 f — энергетический подуровень при $l=3$
 g — энергетический подуровень при $l=4$
 z — заряд
 K_C — координационное число

Основные законы химии

Фундаментальные законы естествознания и химии, как части естественных наук, являются научно-теоретической базой вскрытия и количественного описания причинно-следственных связей химической формы движения. Фундаментальными следует считать законы сохранения массы-энергии, сохранения заряда, периодичности развития. Эти законы выполняются в любых условиях и масштабах. Множество других законов ограничено действием, они носят частный характер, но в пределах действия не должны противоречить законам фундаментальным.

Часть I

Периоды	Группы	
	I	II
1	H ¹	He ²
2	Li ³	Be ⁴

Фундаментальные законы и законы стехиометрии

Законы сохранения массы — энергии, сохранения заряда, периодичности развития; законы эквивалентов, постоянства состава, кратных отношений, объемных отношений, удельных теплоемкостей.

Химия — одна из древних наук, которая в современном обществе, все больше смыкаясь с физикой и опираясь на математику и вычислительную технику, ускоренным темпом проникает в различные отрасли производства.

Одной из важнейших вех на пути развития химии явилось открытие Д. И. Менделеевым *периодического закона элементов*, ставшего основой химической систематики, развития учения о строении вещества и создания теории химических процессов. Большое значение для углубления представлений о природе химических превращений имело их энергетическое, точнее, термодинамическое описание. Именно термодинамика внесла в химию представление о количественной мере направления и глубине химических процессов, т. е. о химическом сродстве, или *энергии Гиббса*. Термодинамический метод позволил количественно связать химические превращения с влиянием температуры и давления, с изменением концентраций веществ. На этой основе периодический закон обрел прочную базу для количественного описания свойств еще неизученных, а иногда и несинтезированных веществ.

Успешно справляясь с задачей количественного описания химических превращений, термодинамика не вскрывает их причинно-следственные связи. В результате на принципиально новой основе возникла необходимость создания теоретического фундамента химии — *квантовой механики*. Так возникло учение о строении вещества, химической связи и валентности, которое в существующем виде играет важную роль в понимании химической формы движения. Химия как один из важнейших разделов естествознания в своем многообразии опирается на совокупность законов природы, обладающих огромной познавательной и преобразующей силой. Однако не все законы в равной степени всесторонне охватывают причинно-следственные связи описываемых ими явлений и фактов.

Одни из них, более частные, имеют ограниченную область действия, другие являются общими для всего естествознания и в связи с этим получили название фундаментальных—это законы сохранения заряда, сохранения массы-энергии, периодичности развития.

Имея в своей основе фундаментальные законы, химия на всех этапах развития остается наукой о веществах и их превращениях. Под веществом понимают атомы химических элементов и их соединения во всех состояниях: твердом, жидком, газообразном, плазменном (при сверхвысоких температурах или в электрических разрядах) и сверхметаллическом (при гигантских давлениях). Однако структура вещества чрезвычайно многообразна, поскольку сами атомы состоят из элементарных частиц сложной природы (см. приложение III). Эти частицы различны по массе, времени жизни, заряду и таким менее привычным характеристикам, как спин, странность, очарование и др. В 1964 г. М. Гелл-Манн и Дж. Цвейг ввели представления о кварках—первичных микрочастицах, из которых строятся все остальные.

Для химии наибольший интерес представляют стабильные элементарные частицы, такие, как электроны, протоны и нейтроны, которые энергично взаимодействуют между собой, образуя первичную форму вещества—атомы химических элементов. Атомы состоят из положительно заряженного чрезвычайно плотного протонно-нейтронного ядра и диффузной отрицательно заряженной электронной оболочки. Подчиняясь законам квантовой механики, статистики и электродинамики, атомы взаимодействуют между собой, образуя бесчисленное множество химических соединений. Атомы одного вида образуют гомосоединения, атомы разных видов—гетеросоединения, различные по составу и агрегатному состоянию. Все это и есть химическая форма материи—вещество.

Важнейшим свойством вещества является наличие массы, согласно второму закону Ньютона, определяемой как мера инерции. Однако это свойство вещества проявляется только под действием сил внешнего воздействия и поэтому является пассивным. К активным свойствам вещества следует отнести гравитацию и заряд, действие которых связано с явлениями тяготения масс, притяжения (отталкивания) зарядов. Эти свойства указывают на наличие связи между двумя формами материи—веществом и полем. Для характеристики химической природы веществ особенно важен заряд. Нейтрон имеет заряд.

равный нулю; электрон и протон обладают одинаковыми, но противоположными по знаку зарядами, величина которых равна $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл. Заряд протона и электрона далее неделим и поэтому получил название элементарного. При образовании из нейтронов и протонов атомных ядер и при формировании около них электронных оболочек заряды элементарных частиц алгебраически суммируют. Так, если ядро атома гелия, состоящее из двух протонов и двух нейтронов, имеет заряд, равный $+2e$, а его электронная оболочка из двух электронов с зарядом $-2e$, то в целом атом гелия (как и атомы других элементов) электронейтрален—общая сумма положительных и отрицательных зарядов равна нулю. В общем случае алгебраическая сумма зарядов любой изолированной системы постоянна—это утверждение, абсолютное без исключения, является фундаментальным законом, поскольку не может быть выведено из других законов.

Два точечных заряда Q_1 и Q_2 взаимодействуют между собой согласно закону Кулона

$$E = \pm \frac{Q_1 Q_2}{r},$$

где E —энергия взаимодействия; Q_1, Q_2 —точечные заряды; r —расстояние между ними. Если заряды имеют один и тот же знак, то при взаимодействии они отталкиваются; если же заряды разноименны, то притягиваются.

Взаимодействие между атомными ядрами и электронными оболочками в атомах и химических соединениях осуществляется главным образом благодаря наличию у них зарядов и служит основой при возникновении химической связи и образовании химических соединений. В ядрах атомов между протонами и нейтронами действуют особые ядерные силы, которые во много раз больше сил взаимодействия зарядов. Именно поэтому в химических реакциях даже при самых высоких температурах (10^4 — 10^5 К) атомные ядра остаются устойчивыми, тогда как электронные оболочки атомов испытывают глубокие изменения.

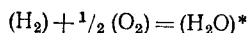
Взаимосвязь массы и энергии, вскрытую А. Эйнштейном и отражающую *фундаментальный закон сохранения массы-энергии*, выражают соотношением

$$E = mc^2, \quad (1.1)$$

где E и m —эквивалентные значения энергии и массы; c —скорость света в пустоте, равная $2,997925 \cdot 10^8$ м/с.

Это означает, что никакой химический процесс не осуществляется без изменения массы вещества.

Например, при сгорании водорода в кислороде с образованием водяного пара по схеме



выделяется и рассеивается в окружающей среде 241 835 Дж энергии. С этой энергией рассеивается масса вещества:

$$m = \frac{E}{c^2} = \frac{241\,835 \text{ Дж}}{8,99 \cdot 10^{16} \text{ м}^2/\text{с}^2} = 2,69 \cdot 10^{-12} \text{ кг.}$$

Изменение массы в 10^{-12} кг обнаружить даже современными методами взвешивания невозможно, поскольку лучшие аналитические весы позволяют заметить разницу масс около 10^{-9} кг. Это обстоятельство и послужило основой формулировки закона сохранения веса веществ, экспериментально доказанного М. В. Ломоносовым на заре современной химии в середине XVIII в.

Понятие вещества теснейшим образом связано с понятием движения. Связь массы вещества с движением проявляется не только в пассивном сопротивлении изменению скорости, но и в прямой зависимости ее от скорости:

$$m_{\text{движ}} \frac{m_{\text{покоя}}}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}, \quad (1.2)$$

здесь $m_{\text{движ}}$ — масса тела, движущегося со скоростью v ; $m_{\text{покоя}}$ — масса покоя того же тела; c — скорость света в пустоте. Приведенные в тексте уравнения (1.1) и (1.2) означают, что энергия, сообщаемая массе вещества, расходуется не только на увеличение скорости, но и на приращение массы. С приближением скорости тела к скорости света почти вся сообщаемая телу энергия идет на увеличение неограниченно возрастающей массы. Этот эффект, названный *релятивистским*, необходим для понимания строения вещества и играет важную роль в мире элементарных частиц и атомов, где электроны могут перемещаться со скоростями, приближающимися к скорости света. Следствием этого факта является наличие у атомов и молекул строго определенной массы (с точностью до ничтожных поправок на изменение массы вещества за счет тепловых эффектов реакций). Таким образом, масса атомов и молекул служит специфической характеристикой и заметно

* Здесь и в дальнейшем условимся обозначать жидкое и расплавленное состояние веществ фигурными скобками, газообразное — круглыми и твердое — квадратными скобками.

не изменяется от формы движения (механическое, химическое и др.). В обычном так называемом макром мире скорости движения существенно меньше скорости света, и поэтому релятивистский эффект практически равен нулю. Напротив, в отличие от неощутимых при химических реакциях изменений массы вещества эквивалентные им энергетические эффекты реакций изменяются в широких пределах. Так, 1 моль алюминия при окислении кислородом порождает 837 кДж теплоты, 1 моль жидкого бензола C_6H_6 при сгорании в кислороде—3275 кДж и т. д. Подобные энергетические эффекты являются специфической чертой всех химических реакций и количественной мерой химической формы движения.

В настоящее время доказано, что любые движущиеся частицы одновременно проявляют корпускулярные и волновые свойства. В макром мире при больших массах и малых скоростях движения волновая природа вещества остается незаметной. В случае же движения микроскопических частиц (электронов, атомов, молекул), движущихся с большими скоростями, волновая природа становится определяющей. Все сказанное свидетельствует о важности закона сохранения массы энергии, его универсальности, всеобщности и, следовательно, фундаментальности.

Третий фундаментальный закон естествознания—закон периодичности развития. Примерами периодичности развития могут служить системы элементарных частиц, ядер атомов, электронных оболочек атомов, химических соединений и т. д. Строгий закон периодичности свойств элементарных частиц до конца еще не открыт.

Хорошо изученным этапом усложнения структуры корпускулярной формы материи являются продукты ассоциации нуклонов—семейства атомных ядер. Расположенные в последовательности возрастания заряда, они представляют собой ряд периодических чередований устойчивости ядерных конфигураций. Это означает, что строение атомных ядер, все более усложняющееся по мере перехода от легких элементов к тяжелым, периодически повторяет некоторую структурную комбинацию протонов и нейтронов. Наиболее устойчивые ядра можно характеризовать так называемыми «магическими числами»—2, 8, 20, 28, 50, 82, 126, которые представляют собой числа протонов (p) и нейтронов (n) в атомных ядрах, например: $He^4(2p2n)$, $O^{16}(8p8n)$, $Ca^{40}(20p20n)$, $Ni^{80}(28p32n)$, $Sr^{88}(38p50n)$, $Zr^{90}(40p50n)$, $Sn^{118}(50p68n)$, $Ba^{138}(56p82n)$, $Pb^{208}(82p126n)$. Ядра этих атомов не только обладают

повышенной устойчивостью, но отличаются также большей распространенностью в природе и повышенным числом стабильных изотопов. При этом наилучший эффект достигается в тех случаях, когда совпадают нейтронное и протонное «магические числа», например, у $\text{He}^4(2p2n)$ и $\text{O}^{16}(8p8n)$.

Однако все, что связано со строением ядер, изучают в курсе ядерной физики. Химические же свойства определены строением и периодическим изменением свойств электронных оболочек атомов. Эта периодичность была обобщена Д. И. Менделеевым в 1869 г. в открытом и сформулированном им периодическом законе, а периодическая система элементов явилась количественным воплощением этого закона. Периодичность изменения свойств атомов химических элементов, как известно, обязана своим происхождением послойному строению электронных оболочек и строго ограниченной емкости каждого электронного слоя. Так, первый электронный слой в атоме не может содержать более 2 электронов, второй — более 8, третий — более 18, четвертый — более 32 и т. д. Последовательному заполнению каждого из этих слоев соответствуют семейства элементов, свойства которых изменяются монотонно. Каждый раз при переходе к новому электронному слою структура во многом повторяет строение предыдущего, представляя качественно прежнюю, но количественно иную монотонность изменения свойств элементов. Что касается периодичности изменения свойств различных классов химических соединений, то здесь вся химия, во всем ее многообразии являет собой торжество и всеобщность периодического закона.

Помимо фундаментальных законов химии, являющихся основой количественного описания и вскрытия причинно-следственных связей химических превращений, химическая форма движения материи подчиняется большому числу менее общих (частных) законов. Так, для химии чрезвычайно важны законы стехиометрии, устанавливающие количественные соотношения элементов в химических соединениях, и уравнения химических реакций. Открытый немецким физиком И. Рихтером (1792—1794) закон эквивалентов описывает количественные соотношения химически взаимодействующих веществ: его формулируют так: *массы (m) реагирующих веществ пропорциональны их эквивалентам ($\mathfrak{A}$), т. е.*

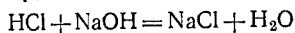
$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathfrak{A}_1}{\mathfrak{A}_2}.$$

Эквивалентом называют реальную или условную частицу вещества, которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна одному иону водорода или в данной окислительно-восстановительной реакции — одному электрону. Фактором эквивалентности служит число, обозначающее долю реальной частицы вещества, эквивалентной одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции, или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции. Фактор эквивалентности может быть равен или меньше единицы. Молярная масса эквивалента (ММЭ) вещества — масса одного моля эквивалента этого вещества, равная произведению фактора эквивалентности на его молярную массу. В соответствии с законом эквивалентов массы взаимодействующих без остатка веществ пропорциональны их эквивалентам. Прокаливая, например, чистую металлическую медь (масса m_{Cu}) на воздухе при $400-500^\circ \text{C}$, получаем оксид меди (масса m_{CuO}). Разность $m_{\text{CuO}} - m_{\text{Cu}}$ дает массу связанного в оксиде кислорода m_{O} . Используя закон эквивалентов, составляем пропорцию, где $\text{ММЭ}_{\text{O}} = 8$,

$$\frac{\text{ММЭ}_{\text{Cu}}}{8} = \frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{O}}},$$

откуда находим численное значение ММЭ_{Cu} . Расчет ММЭ основан на определении соотношений масс, в которых вещества без остатка вступают в реакцию друг с другом. ММЭ простых веществ вычисляют при помощи различных методов — весовых, объемных (для газов), электрохимических (для окислительно-восстановительных реакций). Применяя закон эквивалентов, можно количественно определить содержание данного элемента в соединении с другим элементом, ММЭ которого известно. Электрохимическим методом находят массу металла, выделившегося на катоде в процессе электролиза определенного количества соединения, содержащего этот металл, и рассчитывают его ММЭ .

ММЭ сложных химических соединений (гидроксидов, солей и др.) вычисляют по данным реакций, идущих без изменения степени окисления элементов, входящих в состав реагирующих соединений. Например, ММЭ кислоты в реакции нейтрализации



можно найти по ММЭ щелочи: $\text{ММЭ}_{\text{к}} = \frac{m_{\text{к}}}{m_{\text{щ}}} 40$, где $\text{ММЭ}_{\text{щ}} = 40$.

В общем случае ММЭ кислот, оснований и солей в реакциях обменного разложения находят из соотношения

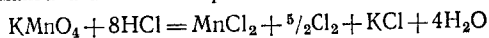
$$\text{ММЭ} = M/n,$$

где M — молярная масса вещества; n — сумма зарядов функциональных групп, которые замещаются в процессе реакции.

ММЭ сложных веществ в окислительно-восстановительных реакциях находят из соотношения

$$\text{ММЭ} = M/z,$$

где z — число элементарных зарядов (электронов), участвующих в данном окислительно-восстановительном процессе. Например, ММЭ перманганата калия в реакции



где $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, равна $1/5$ молярной массы (здесь $1/5$ — фактор эквивалентности, который рассчитывают на основании стехиометрии данного химического процесса).

Закон постоянства состава химических соединений, открытый в результате многолетнего (1801—1808) научного спора французских химиков Ж. Пруста и К. Бертолле, формулируют следующим образом: *каждое химическое соединение, каким бы способом оно не было получено, имеет один и тот же постоянный состав*.

Развитие химии в последующие годы привело к выводу о том, что наряду с химическими соединениями постоянного состава существуют также соединения переменного состава, в силу чего закон имеет ограниченное приложение. По предложению акад. Н. С. Курнакова соединения переменного состава названы бертоллидами, а постоянного—дальтонидами. Примерами соединений переменного состава могут служить карбиды титана (TiC_{1-y}), циркония (ZrC_{1-x}).

Закон кратных отношений установлен Дж. Дальтоном (1803) и заключается в следующем: *в двух соединениях, образованных из одних и тех же элементов, на одно и то же массовое количество одного элемента приходятся такие массовые количества другого элемента, которые относятся, как небольшие целые числа*. Так, например, в оксидах углерода CO и CO_2 на одну массовую часть углерода приходятся разные количества кислорода и отношение их между собой равно 1:2.

Если в химических реакциях принимают участие газы, то, как установил Ж. Гей-Люссак (1808), вступает в силу *закон объемных отношений*: объемы вступающих в реакцию газов относятся между собой, а также к объемам образующихся газообразных продуктов, как небольшие целые числа.

Исходя из простоты объемных отношений в реакциях между газами, итальянский физик А. Авогадро сформулировал закон: *в равных объемах различных газов при одинаковых внешних условиях содержится одинаковое число молекул*. Из закона Авогадро следует:

1) одинаковое число молекул различных газов при равных условиях занимает одинаковый объем;

2) один моль различных газов при температуре 273,16 К и давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па занимает объем, равный $0,0224 \text{ м}^3$, в котором содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ структурных единиц (атомов, молекул),—это постоянная Авогадро (N_A).

Один моль газа связан следующим соотношением с объемом, давлением и температурой:

$$pV = RT, \quad (1.3)$$

где p — давление (Па); V — объем газа (м^3), T — температура (К); R — универсальная газовая постоянная. Выражение (1.3) названо *уравнением состояния идеального газа*. Для n молей идеального газа уравнение состояния принимает вид

$$pV = nRT = \frac{m}{M} RT,$$

которое называют *уравнением Клапейрона — Менделеева*.

Закон удельных теплоемкостей предложен французскими учеными Дюлонгом и Пти (1819). По этому закону: *произведение удельной теплоемкости (c) простого вещества в твердом состоянии на атомную массу (A) этого элемента является величиной приближенно постоянной*:

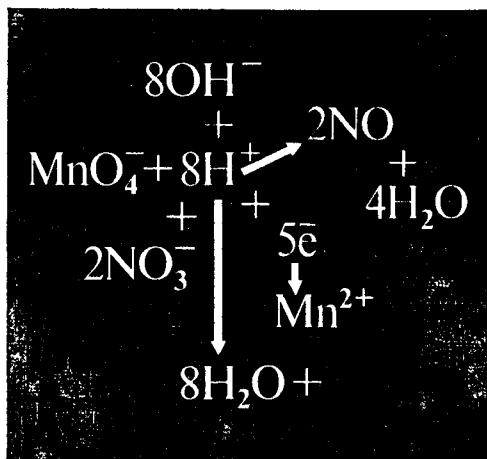
$$A \cdot c \approx 25,9 \cdot 10^3 \text{ Дж/К},$$

удельную теплоемкость выражают количеством теплоты, необходимым для нагревания 1 моль простого вещества на 1°С . Использование этого закона позволило определить атомные массы ряда элементов, значения которых в дальнейшем уточнялись. Открытие законов кратных отношений и удельной теплоемкости сыграло важную роль в развитии атомной теории. Применение законов стехиометрии нашло свое отражение в составлении вещественного баланса химических реакций, эти вопросы достаточно подробно будут рассмотрены в последующих главах.

Классы химических соединений и типы реакций

Для понимания и простейшего количественного описания химических и фазовых превращений необходимо знание законов стехиометрии, т. е. законов, устанавливающих количественные соотношения масс элементов, входящих в состав химических соединений, а также соотношений масс простых и сложных веществ, участвующих в химических реакциях. В прикладной (инженерной) химии законы стехиометрии составляют основу вещественного (материального) баланса производственных процессов.

Часть II



Глава 2

Основные классы простых и сложных соединений

Гомо- и гетеросоединения. Простые вещества. Бинарные гетеросоединения — оксиды, хлориды. Сложные гетеросоединения — гидроксиды, соли, оксохлориды.

Основной особенностью атомов химических элементов является их способность образовывать химические соединения. Причины, объясняющие эту особенность и способы ее количественного и качественного описания, будут раскрыты далее, поскольку это возможно лишь на основе данных о строении атома и современных представлений о химической связи. Следует лишь отметить, что такая тенденция для химических элементов чрезвычайно характерна. Исключение составляют лишь некоторые представители группы «благородных» газов — гелий, неон и аргон, которые при всех условиях атомарны и не проявляют химической активности. Все остальные элементы периодической системы в атомарном состоянии химически активны и образуют многочисленные *гомо- и гетеросоединения*.

Гомосоединения, простые вещества. *Гомосоединениями называют продукты взаимодействия атомов одного и того же элемента.* Примерами гомосоединений могут служить молекулы газов — O_3 , O_2 , P_4 , Cl_2 , S_8 ; жидкостей — ртуть, бром; твердых веществ — железо, кремний.

Среди гомосоединений элементов периодической системы важную роль отводят *простым веществам — термически наиболее устойчивым гомосоединениям данного элемента в характерном для него агрегатном состоянии при давлении 1 атм* и температуре 298 К.* Условимся, что термическую устойчивость определяют численным значением и знаком теплового эффекта химической реакции разложения или образования соединения. Тепловой эффект реакции обычно выражают числом джоулей (Дж), знак минус (—) перед тепловым эффектом соответствует

* В Международной системе единиц (СИ) давление рекомендовано измерять не в физических атмосферах, а в паскалях ($1 \text{ атм} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Па}$, или $1,013 \text{ гПа}$).

экзотермическому процессу, знак плюс (+)—эндотермическому.

Если атомы элемента химически пассивны и не образуют гомосоединений, то простым веществом будет одноатомный газ (благородные газы). Из двух молекулярных форм кислорода— O_2 , O_3 —двухатомная молекула экзотермически образуется из трехатомной

$$\frac{2}{3} (O_3) - 142 \text{ кДж} = (O_2)$$

что свидетельствует об устойчивом существовании молекул O_2 . Следовательно, в силу данного определения к простым веществам можно отнести только молекулы O_2 . Если в твердом состоянии гомосоединение существует в двух и более кристаллических модификациях, простым веществом также нужно принять только одно—наиболее термически устойчивое. Например, углерод образует три кристаллические формы—алмаз, карбин и графит. Поскольку алмаз экзотермически превращается в графит

$$C_{\text{алмаз}} - 1,88 \text{ кДж} = C_{\text{графит}}$$

простым веществом считают только графит (карбин не изучен). Исключением является фосфор, простым веществом для которого принято считать белый фосфор, хотя красный представляет более устойчивую модификацию.

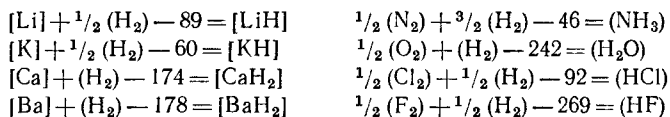
Бинарные гетеросоединения. Гетеросоединениями называют продукты взаимодействия атомов различных элементов. Гетеросоединения, беспрельдно разнообразные по составу и строению, делят на соединения стехиометрического состава (истинные или дальтониды, например H_2O) и нестехиометрического состава (бертоллиды, например $ZrN_{0,69}$). Простейшие гетеросоединения, состоящие из атомов двух видов, называют *бинарными*. Реальное число всех бинарных соединений велико, среди них можно выделить соединения, в которых наиболее отчетливо проявляются индивидуальные особенности образующих их элементов. К таким бинарным соединениям в первую очередь следует отнести соединения различных элементов с водородом, кислородом и хлором.

Для водорода характерно простейшее строение атома, состоящего из ядра и электронной оболочки с одним электроном. Свободные атомы водорода обладают высокой реакционной способностью и экзотермически связываются в молекулы H_2 :

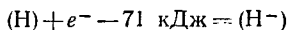
$$2 (H) - 217,9 \text{ кДж} = (H_2)$$

Такой молекулярный водород при температуре 298 К и давлении 1,013 гПа считают простым веществом.

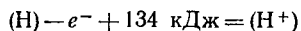
Молекулярный водород энергично взаимодействует с наиболее активными металлами и неметаллами (тепловой эффект в кДж):



Степень окисления * водорода в соединениях с металлами — 1, что соответствует способности атома водорода присоединять экзотермически один электрон



в связи с чем гидриды активных металлов (щелочных, щелочно-земельных) при обычных условиях представляют собой ионные кристаллы, состоящие из положительно заряженных ионов металла и отрицательно заряженных ионов водорода. В соединениях с неметаллами водород имеет степень окисления +1, что соответствует слабоявленной способности атомов водорода отдавать электрон:



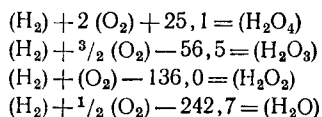
Поскольку этот процесс эндотермичен, для водорода ионное состояние с зарядом 1+ в химических соединениях нехарактерно. Большинство соединений неметаллов с водородом — полярные.

Среди бинарных водородистых соединений следует отметить семейство углеводородов с безграничным разнообразием форм. Многочисленные представители углеводородов объединены в гомологические ряды с общими формулами $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, C_nH_{2n} , $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ и др.

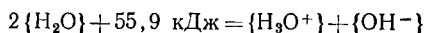
Кислород образует множество соединений со всеми другими элементами периодической системы (кроме гелия, неона и аргона). В соединениях он обычно имеет степень окисления, равную —2. С водородом кислород образует несколько соединений — H_2O , H_2O_2 , H_2O_3 , H_2O_4 . Тепловые эффекты образования этих соединений из простых веществ

* В учебной литературе употребляют родственные термины: формальный заряд, окислительное число, значность, пользуясь которыми важно помнить различия между ними и понятием валентности.

(в кДж)



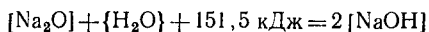
указывают, что наиболее устойчивой формой среди них является вода, в молекулах которой отсутствует неустойчивая цепочка атомов кислорода. Для жидкой воды характерна собственная электролитическая диссоциация:



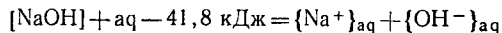
Однако процесс этот эндотермичен и количество продиссоциировавшей воды при 25° С составляет 10⁻⁶%.

Таким образом, в широком интервале температур наиболее энергетически устойчивое соединение водорода и кислорода — вода. Она образует на Земле океаны, моря, льды, пары и туман, в большом количестве содержится в атмосфере, в толщах пород вода представлена капиллярной и кристаллогидратной формами. Такая распространенность и необычность свойств (аномалия плотности воды и льда, полярность молекул, способность к электролитической диссоциации, к образованию гидратов, растворов и др.) делают воду активным химическим агентом, по отношению к которому обычно рассматривают свойства большого числа других соединений.

Сложные гетеросоединения. По своим кислотно-основным свойствам вода занимает промежуточное положение среди всех остальных соединений, а характер ее взаимодействия с ними чрезвычайно разнообразен. Так, при экзотермическом взаимодействии воды с оксидами щелочных металлов экзотермически образуются основания (щелочи)

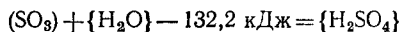


которые представляют собой гидроксиды металлов, хорошо растворимые в воде и полностью диссоциирующие на ионы:



Символ «aq» обозначает весьма большое количество воды, в которой растворяется 1 моль NaOH с образованием ионов, гидратированных молекулами воды. Наличие избытка ионов гидроксида в растворе как раз и определяет его щелочные свойства.

При взаимодействии воды с оксидами неметаллов экзотермически образуются гидраты, именуемые кислотами:



При растворении в избытке воды образовавшийся гидроксид, гидратируясь дальше, диссоциирует на ионы водорода и кислотного остатка:



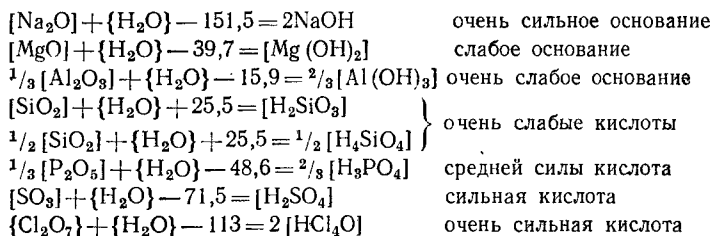
Наличие большой концентрации ионов водорода в растворе и определяет его кислотные свойства.

Кислотой называют соединение, которое, подвергаясь электролитической диссоциации при растворении в воде, образует раствор, содержащий избыток ионов водорода.

Основанием называют гидроксид, который, подвергаясь электролитической диссоциации при растворении в воде, образует раствор, содержащий избыток ионов гидроксила.

Силу кислот и оснований определяют степенью их электролитической диссоциации в водных растворах на ионы. Практически полностью диссоциирующие хорошо растворимые кислоты и основания называют сильными, в малой степени диссоциирующие малорастворимые кислоты и основания — слабыми. В соответствии с этим оксиды, образующие с водой кислоты, будут кислотными, а оксиды, образующие щелочи, — основными.

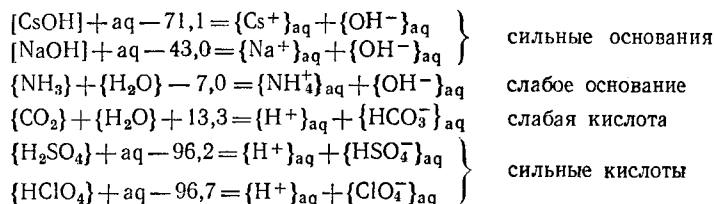
Рассмотрим в качестве примера отношение к воде высших оксидов элементов третьего периода системы Д. И. Менделеева. Ниже приведены тепловые эффекты (в кДж) реакций взаимодействия оксидов с 1 моль воды:



Из этого примера видно, что большие экзотермические тепловые эффекты наблюдаются при образовании хорошо растворимых гидроксидов, которые в водных растворах проявляют свойства сильных электролитов — щелочей (NaOH) и кислот (H_2SO_4 , HClO_4). Напротив, небольшие экзотермические и эндотермические тепловые эффекты имеют место при образовании малорастворимых гидроксидов.

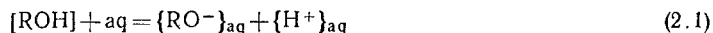
дов, проявляющих свойства слабых оснований ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$) и слабых кислот (H_2SiO_3 , H_2CO_3 , H_4SiO_4).

Отношение гидроксидов различной кислотнo-основной природы к процессам электролитической диссоциации иллюстрируют следующие примеры (кДж):



Так, сильные основания и кислоты (CsOH , H_2SO_4 и др.) растворяются и электролитически диссоциируют на ионы в водных растворах с большим экзотермическим эффектом; слабые— NH_4OH , H_2CO_3 диссоциируют с небольшим экзотермическим и даже эндотермическим эффектами.

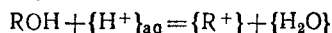
Однако приведенные примеры не дают ответа на вопрос, почему в одних случаях при растворении гидроксида гидратация приводит к образованию кислоты



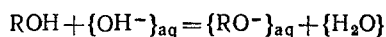
а в других случаях—к образованию основания



Это связано с тем, что гидратация по схеме (2.1) преимущественна в том случае, если связь $\text{H}-\text{O}$ в гидроксиде будет более полярной, чем связь $\text{R}-\text{O}$. Гидратация же по схеме (2.2) преимущественна в том случае, когда связь $\text{R}-\text{O}$ гидроксида полярнее связи $\text{H}-\text{O}$. Когда же полярности обеих связей в соединении ROH сравнимы по величине, гидроксид приобретает свойства и слабого основания и слабой кислоты. Это свойство электролитов называют *амфотерностью*. Амфотерный гидроксид в кислой среде ведет себя как основание

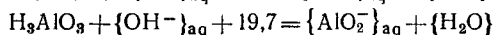
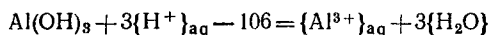


а в щелочной—как кислота

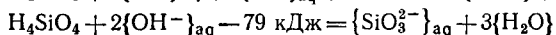
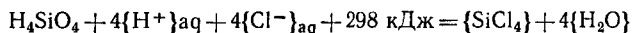


Например, слабоосновный гидроксид алюминия растворяется как в растворах кислот, так и щелочей, причем в

растворах кислот активной (тепловой эффект в кДж):



Напротив, слабокислый гидроксид кремния со щелочью взаимодействует экзотермически, с кислотой процесс эндотермичен и практически не идет:



Следовательно, гидроксид кремния неамфотерен и может быть только кислотой, соответственно оксид SiO_2 — кислотный.

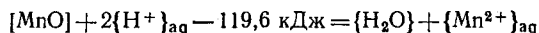
Изменение кислотных и основных свойств можно наблюдать у оксидов одного и того же элемента. Так, у металлов низшие кислородные формы являются основными, высшие — кислотными, а промежуточные — амфотерными, например:

MnO
основный

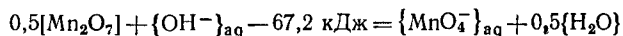
$\text{Mn}_2\text{O}_3, \text{MnO}_2$
амфотерные

$\text{MnO}_3, \text{Mn}_2\text{O}_7$
кислотные

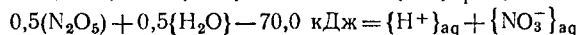
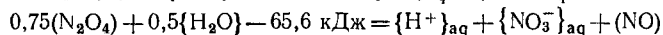
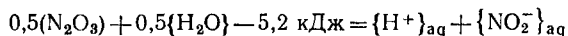
В этом семействе слева направо убывают основные и нарастают кислотные свойства, в результате чего основной оксид MnO экзотермически взаимодействует с кислотой



а кислотный оксид Mn_2O_7 экзотермически взаимодействует со щелочами

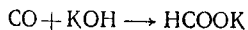


Если подобное семейство оксидов образует неметалл (например, азот), то общая тенденция сохраняется, но свойства оксидов смещены в направлении увеличения кислотности в последовательности $\text{N}_2\text{O}_3, \text{N}_2\text{O}_4, \text{N}_2\text{O}_5$:



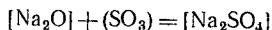
Помимо оксидов основного, кислотного и амфотерного типа, можно выделить так называемые несолеобразующие оксиды, которые не образуют с водой гидратных форм и не могут быть ни основными, ни кислотными. Примером таких соединений служит NO . Обычно к несолеобразующим оксидам относят CO , хотя при высоких давлениях оксид углерода может взаимодействовать со щелочами,

образуя соли муравьиной кислоты, например:



Перейдем к характеристике солей, которые представляют собой продукты полного или частичного замещения атомов водорода в кислотах на атомы металлов или продукты замещения гидроксильных групп оснований на кислотные остатки. Соли образуются

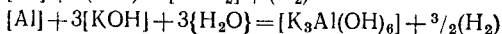
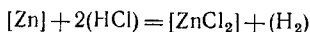
при взаимодействии кислотных и основных оксидов



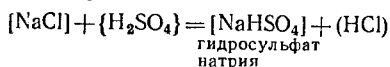
кислот и оснований



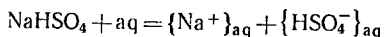
металлов с кислотами и щелочами



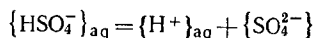
Если кислота имеет более одного атома водорода, способного замещаться на металл, ее называют *многоосновной*. Так, HNO_3 — одноосновная, H_2SO_4 — двухосновная, H_3PO_4 — трехосновная, а $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ — четырехосновная кислоты. Атомы водорода в растворах многоосновных кислот замещаются на атомы металла ступенчато, в результате образуются кислые соли (*гидросоли*). Например, кристаллический хлорид натрия взаимодействует с концентрированной серной кислотой по схеме



Гидросульфат натрия может существовать в виде индивидуального кристаллического соединения, но при растворении в воде подвергается электролитической диссоциации

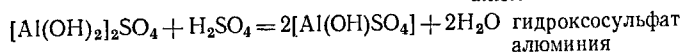
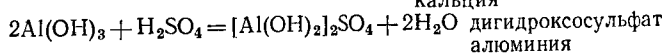
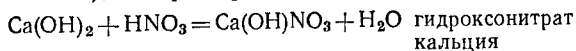


и при достаточном большом разбавлении диссоциация идет до конца

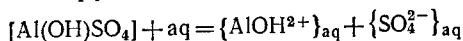


Если основание содержит более одной гидроксильной группы, способной замещаться на кислотный остаток, то его называют *многокислотным*. Так, NaOH — однокислотное, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — двухкислотное, $\text{Al}(\text{OH})_3$ — трехкислотное основания. Гидроксильные группы в многокислотных

основаниях также замещаются на кислотный остаток ступенчато. В результате образуются основные соли (гидроксосоли), например:

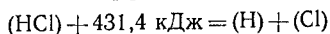


Гидроксосоли при растворении в воде электролитически диссоциируют, образуя гидроксоионы:

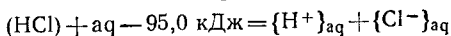


Полное замещение атомов водорода в кислотах на металл или гидроксильных групп в основаниях на кислотный остаток приводит к образованию средних солей.

Соединения, образованные хлором с другими элементами периодической системы, также многочисленны. В отличие от кислорода хлор может иметь степень окисления от -1 до $+7$. Однако диагональным аналогом кислорода в хлористых соединениях является лишь однозарядный хлор $-\text{Cl}^-$. С водородом хлор образует двухатомные молекулы хлорида водорода. Их прочность такова, что распад на атомы не происходит даже при самых высоких температурах, об этом свидетельствует большой эндотермический эффект реакции распада на атомы — атомизация:



Однако при взаимодействии хлорида водорода с полярными молекулами воды в растворе образуются гидратированные ионы $\{\text{H}^+\}_{\text{aq}}$ и $\{\text{Cl}^-\}_{\text{aq}}$. Этот процесс экзотермичен и идет самопроизвольно:



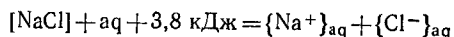
В результате электролитической диссоциации водный раствор хлорида водорода обогащается ионами водорода и приобретает свойства кислоты — это бескислородная, сильная, хлористоводородная или соляная кислота.

При взаимодействии с другими элементами периодической таблицы хлор образует многочисленные соединения — хлориды, которые в зависимости от свойств партнера (металла или неметалла) могут быть либо солями хлористоводородной кислоты, либо несолеобразными хлоридами. Примером монотонного изменения физических и химических свойств от основных к кислотным и от солей

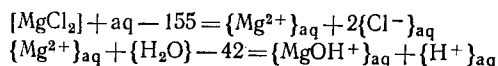
к несолеобразующим формам может служить семейство хлоридов, образуемых элементами третьего периода периодической системы:



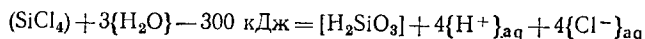
Остановимся на растворимости и взаимодействии этих соединений с водой. Хлорид натрия представляет типичную соль, которая при растворении в воде образует нейтральный раствор гидратированных ионов натрия и хлора:



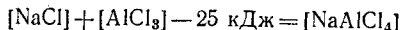
Водные же растворы MgCl_2 и тем более AlCl_3 приобретают все более кислую реакцию (подробнее см. гл. 14). Суммарный процесс растворения MgCl_2 с учетом частичного гидролиза соли протекает по схеме (кДж)



Растворение SiCl_4 и тем более PCl_5 сопровождается полным гидролизом и образованием двух кислот, например:



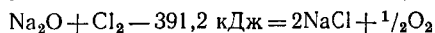
Следовательно, из приведенных реакций видно, что в рассматриваемом ряду хлоридов при переходе от натрия к сере взаимодействие с водой все более приобретает характер гидролиза и становится наиболее энергетически выгодным. Последнее обстоятельство, а также аналогия между кислородными и хлористыми соединениями позволяют считать, что NaCl обладает основными свойствами, а PCl_5 — кислотными. Аналогично оксидам взаимодействуют между собой основные и кислотные хлориды, например:



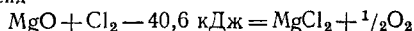
Таким образом, при переходе от оксидов к хлоридам кислотно-основное взаимодействие сохраняется, оно лишь меняет свои привычные формы.

Процессы замещения кислорода на хлор в бинарных соединениях служат характеристикой их химической

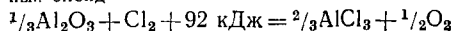
природы:



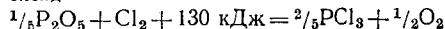
основной
оксид



слабо основ-
ный оксид

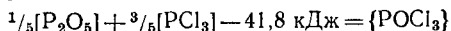


амфотерный
оксид



кислотный
оксид

Из этого примера видно, что замещение кислорода в оксидах при переходе от основных к кислотным становится энергетически менее выгодным. Отмеченные выше особенности кислорода и хлора и их соединений как раз и отражают их диагональное сходство и связанную с этим конкуренцию в химических превращениях. Как диагональные аналоги кислород и хлор могут не полностью, а частично замещать друг друга в оксидах и хлоридах, в результате чего образуется особый класс смешанных соединений, именуемых оксохлоридами. Например, возможна экзотермическая реакция с образованием оксотрихлорида фосфора:



В то же время тенденция к образованию оксохлоридов уменьшается по мере перехода от кислотных к основным формам оксида и хлорида. Так, Na_2O и NaCl не взаимодействуют между собой.

Глава 3

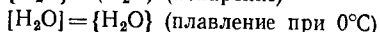
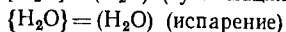
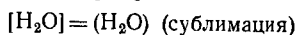
Типы химических реакций

Фазовые и химические превращения. Реакции обменного разложения. Реакции окислительно-восстановительные.

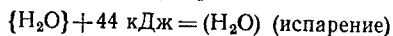
Фазовые и химические превращения. *Превращения индивидуального вещества, в результате которых изменяются структура или агрегатное состояние, но неизменным остается его химический состав, называют фазовыми.* К таковым относят процессы сублимации, испарения, плавления веществ, а также их полиморфные

превращения. *Фаза* — это однородная часть системы индивидуальных веществ, она отличается от других фаз системы либо агрегатным состоянием, либо строением. Систему, состоящую из одной фазы, называют *гомогенной*, из двух или большего числа фаз — *гетерогенной*.

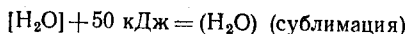
Фазовые превращения осуществляются только в гетерогенных системах, где химический состав всех фаз одинаков. Например, в гетерогенной системе «вода — лед — пар» при 0°C сосуществуют три фазы. Они различаются между собой состоянием (твердое, жидкое и газообразное) и структурными характеристиками молекулы H_2O . Взаимосвязь фаз в этой системе описывают совокупностью уравнений фазовых превращений:



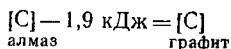
При температурах выше 0°C в системе могут сосуществовать только две фазы вода — пар и сохраняется только одно фазовое превращение



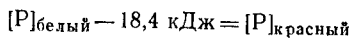
При температуре ниже 0°C вода замерзает, сосуществуют фазы лед — пар и сохраняется также одно фазовое превращение:



Примером фазового превращения одной кристаллической модификации в другую (полиморфный переход) может служить превращение алмаза в графит при температуре выше 1000°C:

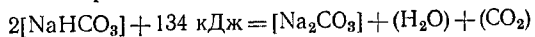


Эти различные формы гомосоединений одного элемента получили название аллотропных модификаций. К подобным фазовым превращениям относятся и самопроизвольный полиморфный переход белого фосфора в красный, очень медленный при обычной температуре и ускоряющийся при нагревании или под действием света:

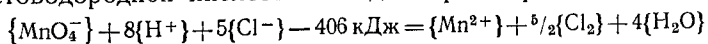


Превращения, при которых изменяется химический состав и структура соединений, называют химическими. Изменение агрегатного состояния может только сопровождать химический процесс, но не быть определяющим.

Примерами химических превращений могут служить термическое разложение гидрокарбоната натрия



и взаимодействие перманганата щелочного металла с хлористоводородной кислотой в водном растворе



Различие в фазовых превращениях для этих двух реакций несущественно. Принципиальное различие заключается в том, что первая реакция идет без изменения степени окисления элементов в реагирующих соединениях, а вторая — с изменением степени окисления ($\text{Mn}^{7+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$, $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}^0$). Это различие и положено в основу классификации химических превращений, которые разделяют на *реакции обменного разложения* и *окислительно-восстановительные*. Представление о степени окисления атомов в соединениях складывается из следующих положений.

1. Если в соединении связаны между собой атомы одного и того же элемента, то их степень окисления принимают равной нулю, примером служат простые вещества (O_2), (H_2), $[\text{Fe}]$, $[\text{S}]$.

2. Атомы элементов IА- и IIА-подгрупп (щелочные и щелочно-земельные элементы) в гетеросоединениях имеют степень окисления +1 и +2, соответственно (Na_2O , CaCl_2).

3. Атомы кислорода в гетеросоединениях относительно атомов других элементов (кроме фтора) имеют степень окисления, равную —2 (H_2O , P_2O_5 , H_2SiO_3). Однако степень окисления кислорода в пероксидах (H_2O_2) равна —1, в надпероксидах —0,5.

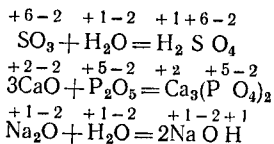
4. Атомы водорода в гетеросоединениях с атомами неметаллов (углерод, кремний, элементы подгруппы азота, кислорода, галогенов) имеют степень окисления +1 (CH_4 , NH_3 , H_2SO_4 , KOH).

5. Атомы водорода в соединениях с элементами IА- и IIА-подгрупп имеют степень окисления, равную —1 (NaNH , CaH_2 , LiAlH_4).

Понятие степени окисления чрезвычайно важно для составления уравнений химических реакций, поскольку основой для таких уравнений служит *фундаментальный закон сохранения заряда*. Это означает, что *какими бы путями ни шла реакция, какие бы промежуточные и конечные продукты при этом ни образовывались, суммарный заряд системы веществ до и после реакции остается неиз-*

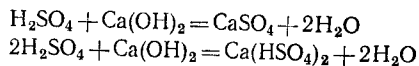
менным. При этом для выполнения закона безразлично, идет ли речь об истинном заряде ионов или о формальном заряде атомов элементов, входящих в состав соединений. Рассмотрим каждый из указанных видов химических реакций на конкретных примерах.

Реакции обменного разложения идут без изменения степени окисления элементов в соединениях. Примерами таких реакций могут служить процессы кислотно-основного взаимодействия оксидов различных элементов:

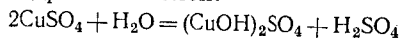


Приняв степени окисления атомов кислорода и водорода равными -2 и $+1$ соответственно, для остальных атомов получаем заряды неизменными как до, так и после реакции. Тот же тип реакции имеет место и в случае процессов

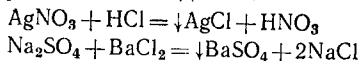
нейтрализации кислот основаниями:



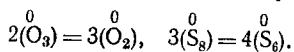
гидролиза солей:



реакций осаждения:



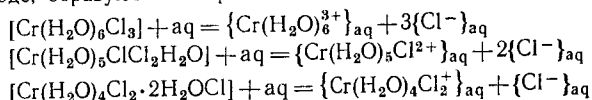
К реакциям обменного разложения относят процессы образования и разрушения газообразных многоатомных соединений. Известно, что подавляющее большинство элементов периодической системы в газообразном состоянии существует не только в атомарном, но и в молекулярном состояниях. Так, известны формы кислорода — O_2 , O_3 ; серы — от S_2 до S_8 ; фосфора — P_2 , P_4 и т. д. Между этими формами в зависимости от условий среды происходят взаимопревращения, например:



Разновидностью реакций обменного разложения являются химические превращения, идущие с участием комплексных соединений, которые образуются за счет внедрения одной или нескольких молекул (ионов) некоторых соединений (H_2O , NH_3 , OH^- , F^- , CN^-) в структуру другого соединения без изменения степени окисления состав-

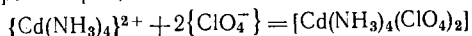
ляющих их атомов. При этом образующееся комплексное соединение по свойствам является новым, т. е. отличается от суммы свойств исходных веществ.

Химические свойства комплексных соединений зависят от его молекулярной структуры, которая может быть различной у соединений одного и того же состава. Например, соединение $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в кристаллическом состоянии существует в трех различных комплексных формах: $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$, $\text{Cr}[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}][\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]$ и $\text{Cr}[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2][\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (внутренний, ближний к атомам хрома слой представлен группами в прямоугольных скобках, а внешний слой — группами в фигурных скобках). Все структурные разновидности $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$, растворяясь в воде, образуют ионы различного состава и строения:

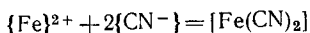


Растворы этих трех изомеров различны по электрической проводимости, по физическим и химическим свойствам.

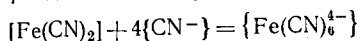
Химические превращения комплексных соединений наиболее интересно и разнообразно осуществляются в растворах. Если слить растворы с ионами Cd^{2+} и перхлората натрия NaClO_4 , то никаких видимых изменений не произойдет, так как образующийся при этом перхлорат кадмия $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ — хорошо растворимое вещество. Напротив, если в раствор, содержащий ионы $\{\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\}^{2+}$, добавить перхлорат натрия, то выпадет малорастворимый осадок



Другим примером может служить почти бесцветный раствор соли железа со степенью окисления $+2$. Если к этому раствору добавить цианистый калий, то первоначально выпадет коричневый осадок цианида железа



но при дальнейшем прибавлении KCN осадок растворится:



Из такого раствора железо (его степень окисления не меняется) не осаждается ни аммиаком, ни щелочью. Окисление железа в комплексном ионе $\{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}\}$ происходит с трудом, тогда как ион $\{\text{Fe}^{2+}\}$ при обычных условиях легко окисляется кислородом воздуха.

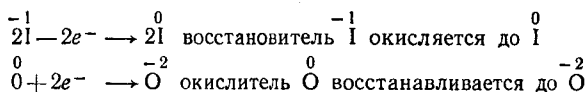
Реакции окислительно-восстановительные идут с изменением степени окисления одного или нескольких элементов, входящих в состав реагирующих соединений. В этих реакциях окислителями называют элементы, которые, восстанавливаясь, понижают свою степень окисления; восстановителями — элементы, которые, окисляясь, повышают свою степень окисления. Эти изменения степени окисления атомов можно условно связать с процессами присоединения или отдачи электронов.

К реакциям окисления — восстановления следует прежде всего отнести процессы, идущие с участием простых

веществ, например:



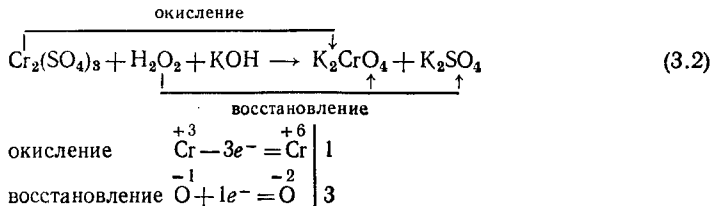
Здесь окислителем является молекулярный кислород со степенью окисления, равной нулю, а восстановителем — атом иода в HI, имеющий степень окисления —1. Процесс окисления-восстановления можно изобразить схематически:



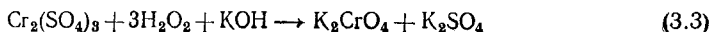
Суммируя эти две полуреакции так, чтобы результирующий заряд полной реакции был равен нулю, получаем полную окислительно-восстановительную реакцию (3.1). Такой метод расчета стехиометрических коэффициентов окислительно-восстановительных реакций получил название *метода молекулярно-электронного баланса*.

Рассмотрим окислительно-восстановительные реакции с участием пероксида водорода H_2O_2 и пероксидных соединений состава $\text{R}_1-\text{O}-\text{O}-\text{R}_2$, содержащих цепочку из двух атомов кислорода $-\text{O}-\text{O}-$, которая является как бы фрагментом гомосоединения из двух атомов кислорода, встроенных в гетеросоединение. Степень окисления таких атомов кислорода относительно друг друга формально принимается равной нулю, а по отношению к группировкам R_1 и R_2 — равной —1. Благодаря этому пероксидные соединения могут принимать участие в реакциях в качестве как окислителя, так и восстановителя.

1. Пероксид водорода в качестве окислителя



В качестве коэффициентов в левую часть реакции (3.2) вводим полученные из баланса зарядов окислительно-восстановительные множители 1 и 3, получая

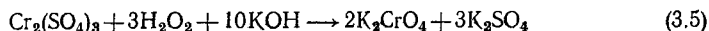


13.57000
ФБ ТашПТ

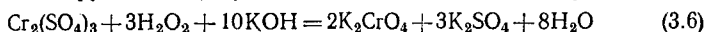
После этого производим расчет коэффициентов обменного разложения, что в данном случае достигается уравниванием числа атомов хрома и фрагментов SO_4^{2-} в левой и правой частях выражения (3.3):



Число атомов калия в правой части уравнения (3.4) стало равным десяти, поэтому и в левой части перед KOH ставим коэффициент 10:

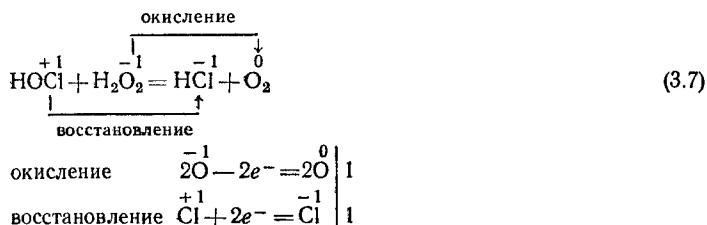


В левой части выражения (3.5) получилось на 16 атомов водорода и 8 атомов кислорода больше, чем в правой, следовательно, в правую часть уравнения (3.5) добавляем 8 моль воды и получаем

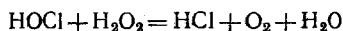


Таким образом, выражение (3.2) приобрело законченную форму (3.6).

2. Пероксид водорода в качестве восстановителя

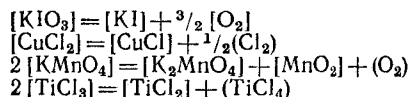


Как видно из схемы, окислительно-восстановительные множители в этой реакции равны 1. Остается завершить баланс части реакции, относящейся к обменному разложению, т. е. проходящей без изменения степени окисления элементов в соединениях. В левой части схемы (3.7) избыточными являются 2 атома водорода и 1 атом кислорода. Следовательно, для выполнения условия вещественного баланса в правую часть схемы добавляем 1 моль воды:

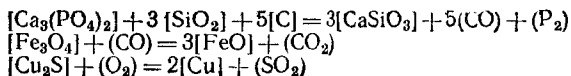


Метод молекулярно-электронного баланса рекомендуется использовать и в тех случаях, когда окислительно-восстановительные реакции осуществляются термическим путем, а не в растворах электролитов, в которых химические соединения электролитически диссоциируют.

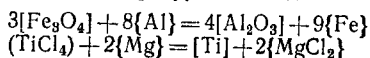
Примером могут служить реакции термического разложения



восстановительного и окислительного обжига



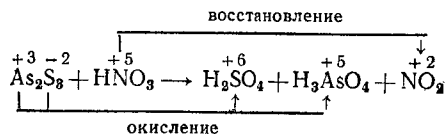
высокотемпературной оксидной и галогенидной металлотермии



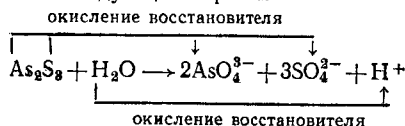
Иначе рассчитывают коэффициенты ионных окислительно-восстановительных реакций в водных растворах с помощью метода ионно-электронного баланса.

Рассмотрим в качестве примера окисление сульфида мышьяка

As_2S_3 концентрированной азотной кислотой:



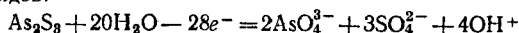
Условно разделим весь процесс на две ионные полуреакции окисления и восстановления. Полуреакция окисления As_2S_3 с участием молекул воды в качестве дополнительного восстановителя может быть записана следующим образом:



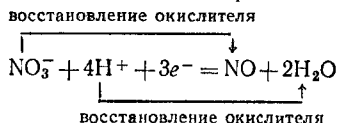
Поскольку в правой части схемы имеется 20 атомов кислорода, в левой части перед H_2O необходимо поставить коэффициент 20, соответственно в правой части перед ионами водорода следует поставить коэффициент 40:



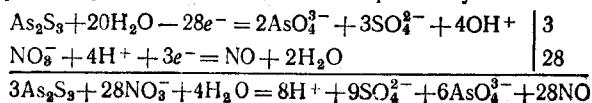
Введением этих коэффициентов получают баланс по числу атомов, но не по зарядам ионов, так как суммарный заряд левой части равен нулю, а правой $+28$. Следовательно, полный баланс этой полуреакции будет иметь место, если из левой части вычесть 28 единичных зарядов:



Полуреакция восстановления азотной кислоты HNO_3 может быть записана аналогичным образом:

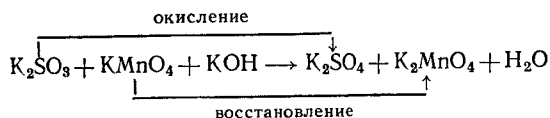


Сложение этих двух полуреакций следует производить так, чтобы суммарный заряд системы веществ стал равен нулю:

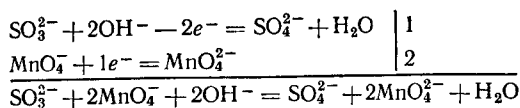


Полученное уравнение полностью отвечает требованиям баланса по числу атомов и по зарядам.

В качестве второго примера расчета стехиометрических коэффициентов ионных окислительно-восстановительных реакций методом ионно-электронного баланса рассмотрим следующий процесс:



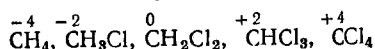
Записываем в ионной форме две полуреакции окисления SO_3^{2-} и OH^- и восстановления MnO_4^- :



Полученное ионное уравнение является сбалансированным и по числу атомов, и по зарядам.

Для реакций окисления—восстановления с участием органических соединений характерно то, что в одних и тех же соединениях атому углерода по отношению к различным элементам следует приписывать различные степени окисления. Степень окисления углерода в соединениях с азотом, серой, кислородом, галогенами принимается равной +4, в оксиде углерода CO равна +2, а в соединении с водородом от —4 до —1, в соединениях атомов углерода друг с другом—0.

В ряду хлорпроизводных метана степень окисления углерода может изменяться от —4 до +4 (считая степень окисления хлора —1, а водорода +1):



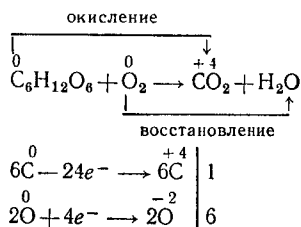
В гомологическом ряду замещенных метана формальный заряд атома углерода в этане C_2H_6 равен —3, этаноле $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ —2, уксусном альдегиде $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ —1, уксусной кислоте $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ —0. Степень окисления углерода зависит от кратности связи углерод—углерод в соединении. Например, в этане C_2H_6 (ординарная связь $\text{C}-\text{C}$), в этилене C_2H_4 (двойная связь $\text{C}=\text{C}$), в ацетилене C_2H_2 (тройная связь $\text{C}\equiv\text{C}$).

Следует отметить, что степень окисления углерода в органических соединениях определяет только соотношение атомов элементов в формуле (углерода, водорода, кислорода и др.) и не связана с их взаимным расположе-

Рассмотрим в качестве примера процесс окисления этилового спирта до уксусной кислоты перманганатом калия, используя для расчета коэффициентов метод молекулярно-электронного баланса:


$$3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 4\text{KMnO}_4 = 3\text{CH}_3\text{COOK} + 4\text{MnO}_2 + \text{KOH} + 4\text{H}_2\text{O}$$

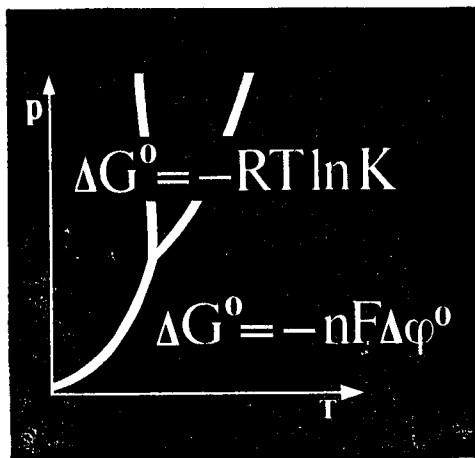
В качестве другого примера рассмотрим реакцию окисления глюкозы $C_6H_{12}O_6$ кислородом:


$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \longrightarrow 6CO_2$$
$$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 6\text{O}_2 + 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$$

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ

Важнейшими разделами химической науки, химической технологии и техники являются эргохимия (учение о работе химических реакций и химическом равновесии) и хронохимия (учение о течении химических реакций во времени, о скорости процессов, т. е. химическая кинетика и катализ). Знание этих разделов позволяет количественно определить направление и предельную глубину процессов, расход реагентов во времени, энергозатраты, коэффициент полезного действия, влияние катализаторов и ингибиторов на выход продукта. Умение решать также задачи обязательно для будущего инженера, научного работника и преподавателя.

Часть III



Теплота и работа. Тепловой эффект реакции и энтальпия. Закон Гесса. Термохимические уравнения.

Теплота и работа. Основным неотъемлемым свойством материи является движение, без которого немислимо само понятие материи. Мерой движения служит энергия, которая в зависимости от вида движения принимает различные формы. Взаимодействие тел проявляется в обмене движением, т. е. энергией. Наиболее важные для химии формы обмена энергией между телами — теплота и работа.

Теплота представляет собой количественную меру беспорядочного, хаотического движения частиц, образующих данное тело или систему (молекул, атомов, электронов и т. п.). При этом в процессе самопроизвольного обмена энергией в форме теплоты часть энергии тела, обладающего более высокой температурой, передается телам с более низкой температурой вплоть до их выравнивания.

О природе теплоты около трехсот лет тому назад были высказаны две гипотезы, одна из которых была сформулирована Г. Галилеем (1613). Он считал, что теплота — некое «вещество», способное беспрепятственно проникать во все обычные вещества и предметы и выходить из них. Позже это «вещество» получило название «теплород». Изменение количества «теплорода» меняет температуру тел, при полном его отсутствии достигается «абсолютный нуль». Эта гипотеза была полностью опровергнута, поскольку точные экспериментальные проверки не позволили обнаружить изменение массы тел при нагревании и охлаждении. Правда, в XX в. в связи с созданием теории относительности было доказано, что масса горячего тела больше, чем холодного, однако эти изменения лежат далеко за пределами возможностей техники взвешивания.

Согласно другой гипотезе, выдвинутой Ф. Бэконом, теплота является в результате движения частиц, образующих тело. Большая роль в развитии и дальнейшей разработке этой теории принадлежала М. В. Ломоносову. Однако и эта гипотеза, хотя и более близкая к истине, оказалась неверна, так как в соответствии с ней теплота была свойством системы, в то время как в XIX в. наука пришла к весьма важному выводу — *теплота ни в каком виде не содержится в системе и не является ее свойством.*

Однако при измерении количества теплоты методами калориметрии ее условно считают свойством системы. Такое допущение нарушает теоретическую строгость, но не влияет на точность и смысл результатов калориметрических исследований. Прибор, позволяющий измерять количество теплоты, выделившейся или поглощенной веще-

ством при его химическом превращении, называют калориметром. Современные калориметры позволяют проводить исследования в широком интервале температур, измерять тепловые эффекты от малых долей до тысяч джоулей. Существуют типы калориметров, предназначенные для определения теплоемкости веществ в различных агрегатных состояниях, теплот сгорания в различных окислительных средах, теплот растворения веществ и разбавления жидкостей, скрытых теплот фазовых превращений.

Работа, напротив, является количественной мерой упорядоченного движения или перемещения частиц в некотором направленном силовом поле. Например, работу A расширения системы от первоначального объема V_1 до конечного V_2 под действием постоянного давления ($p = \text{const}$) выражают соотношением

$$A = p(V_2 - V_1),$$

а работу гальванического элемента — произведением количества электричества q на разность электродных потенциалов φ_2 и φ_1 :

$$A = q(\varphi_2 - \varphi_1).$$

Превращение одной формы движения в другую всегда осуществляется в строго эквивалентных соотношениях. Эквивалентность взаимопревращений различных видов энергии * доказана всем многовековым опытом человечества и поэтому является естественным законом, известным как закон сохранения энергии. Это означает, что если к системе или совокупности веществ подвести некоторое количество теплоты Q , то в общем случае она может расходоваться на: 1) изменение внутренней энергии системы ΔU (изменение интенсивности поступательного, вращательного и колебательного движений внутри молекул и кристаллов; 2) совершение работы A против сил, действующих извне на данную систему (внешнее давление, поверхностное натяжение и т. д.).

Тепловой эффект реакции и энтальпия. Математически закон сохранения энергии можно записать следующим образом:

$$Q = \Delta U + A. \quad (4.1)$$

* В системе единиц СИ единицей энергии (теплота, работа) является джоуль (Дж), равный работе силы в 1 ньютон (Н) на пути в 1 м, 1 Дж = 1 Н·1 м. Другая важная единица измерения энергии — электронвольт/моль. Один эВ/моль равен энергии, приобретаемой N_A элементарными электрическими зарядами (N_A — постоянная Авогадро, e — заряд электрона) при прохождении через поле с разностью потенциалов 1В; 1 эВ = 96 487 Дж.

Если на систему тел не действуют никакие силы, кроме постоянного давления, то работа может быть выражена произведением

$$A_p^* = p(V_2 - V_1) = p\Delta V. \quad (4.2)$$

Подставив выражение (4.2) в уравнение (4.1), получаем

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V. \quad (4.3)$$

Если ΔU представить в виде двух энергетических уровней ($U_2 - U_1$), то соотношение (4.3) примет вид

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1). \quad (4.4)$$

Выражение

$$U + pV \equiv H \quad (4.5)$$

получило название *энтальпии* или *теплосодержания* (H). Подставив выражения (4.5) в (4.4), получаем

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

Следовательно, *изменение энтальпии ΔH — это тепловой эффект реакции при условии постоянства давления*. При более конкретном условии, т. е. при $p = 1,013 \cdot 10^5$ Па, для энтальпии вводится обозначение ΔH° .

Изменение энтальпии реакции лишь в небольшой степени зависит от температуры. Зависимость ΔH от температуры (и давления) определяют изменением теплоемкости ΔC_p в процессе химической реакции или фазового превращения

$$\Delta H_{T_2}^\circ = \Delta H_{T_1}^\circ + \Delta C_p(T_2 - T_1);$$

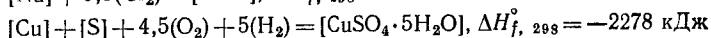
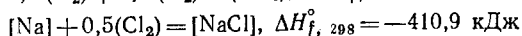
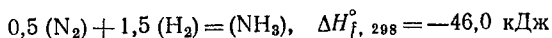
поскольку значение ΔC_p в процессе реакции обычно мало, величина ΔH° в первом приближении практически не зависит от температуры, $\Delta H_{T_1}^\circ = \Delta H_{T_2}^\circ$. В расчетах тепловых эффектов при любых температурах обычно используют стандартные значения ΔH_{298}° , полученные при 25°C .

В качестве стандартных термохимических характеристик индивидуальных веществ, необходимых для расчета тепловых эффектов химических реакций ΔH_{298}° , приняты следующие.

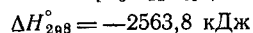
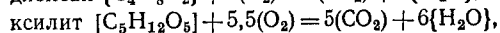
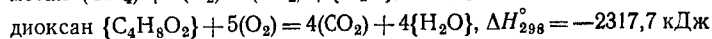
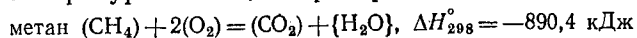
1. Стандартные теплоты (энтальпии) образования 1 моль соединений в заданном агрегатном состоянии из

* Нижний индекс у символов работы, теплоты и теплоемкости указывает на постоянство давления; в химии обычно приходится иметь дело с этим условием.

простых веществ $\Delta H_{f, 298}^\circ$ (или $\Delta_f H_{298}^\circ$), например:

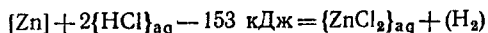


2. Теплоты сгорания органических веществ ΔH_{298}° в кислороде с образованием газообразного CO_2 , жидкой H_2O и других продуктов реакции при $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и температуре 298 К, например:

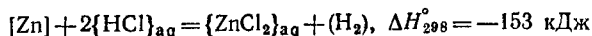


Наиболее удобны и применимы для расчетов и анализа химических реакций *теплоты образования соединений из простых веществ*. Эти характеристики в дальнейшем изложении будут служить основой описания и анализа энергетики химических реакций. Экспериментальные значения $\Delta H_{f, 298}^\circ$ исследованных химических соединений сведены в таблицы и широко используются в качестве справочных данных (см. приложение IV).

Закон Гесса. Раздел химии, в котором рассматривают тепловые эффекты химических и фазовых превращений, а также некоторые другие тепловые свойства веществ, назван *термохимией*, а уравнения реакций с указанием теплового эффекта получили название *термохимических*. В подобных уравнениях тепловой эффект реакции либо непосредственно вводят в уравнение материального баланса, либо пишут рядом с этим уравнением, например:



или

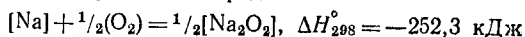


Основа термохимии—закон Г. И. Гесса, являющийся прямым следствием закона сохранения массы-энергии, его формулируют следующим образом: *тепловой эффект реакции зависит от природы и состояния исходных и конечных веществ и не зависит от числа и характера промежуточных стадий* при $p = \text{const}$ или $V = \text{const}$.

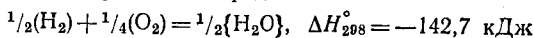
Поясним этот закон примерами.

Пример 1. Предположим, нужно получить 1 моль NaOH , если имеется 1 моль металлического натрия, 0,5 моль водорода и 0,5 моль кислорода. Существует несколько способов решения этой задачи:

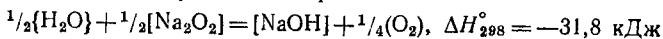
Первый способ:
сжигаем натрий в кислороде



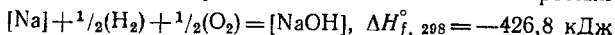
сжигаем водород в кислороде



соединяем воду с пероксидом натрия



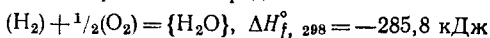
Суммарный процесс образования 1 моль NaOH из простых веществ



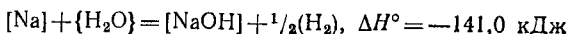
идет с выделением энергии, равной сумме $\Delta H_{f, 298}^\circ$ трех стадий.

Второй способ:

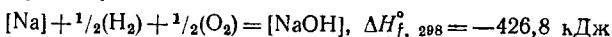
сжигаем водород в кислороде



даем возможность металлическому натрию взаимодействовать с этой водой:



Суммарный процесс

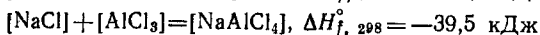


как и в предыдущем случае, характеризуется тем же изменением энергии.

Пример 2. Кристаллический хлоралюминат натрия NaAlCl_4 может быть получен непосредственным сжиганием натрия и алюминия в хлоре:



Тот же процесс можно провести в три независимые стадии:

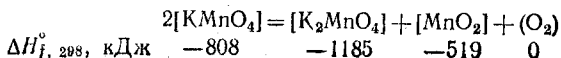


$$\sum \Delta H_{f, 298}^\circ = -1148,2 \text{ кДж}$$

При этом суммарный тепловой эффект трехстадийного процесса не отличается от одностадийного.

Оба примера убеждают в том, что независимо от пути реакции при одних и тех же исходных веществах и конечных продуктах, при условии постоянства давления или объема, тепловой эффект реакции остается неизменным.

Рассмотрим способ расчета тепловых эффектов на примере термической диссоциации перманганата калия. Для этого необходимо написать уравнение реакции и указать под каждым реагентом значение стандартных теплот образования из простых веществ:



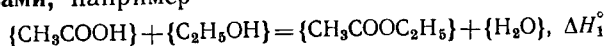
Затем из суммы теплот образования продуктов реакции надо вычесть сумму теплот образования исходных веществ

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -519 - 1185 - (-808 \cdot 2) = -88 \text{ кДж},$$

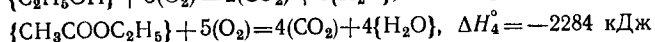
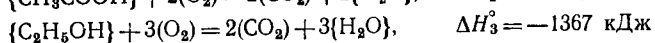
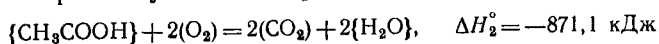
получившийся результат будет тепловым эффектом данной реакции.

Приведенное уравнение теплового баланса является математической формой первого следствия из закона Гесса: *тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.*

Тепловой эффект реакции между органическими веществами, например



может быть вычислен алгебраически суммированием теплот сгорания участников реакции:



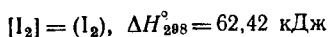
Суммируя теплоты сгорания, находим тепловой эффект реакции: $\Delta H_1^{\circ} = \Delta H_2^{\circ} + \Delta H_3^{\circ} - \Delta H_4^{\circ} = -871,1 - 1367,0 + 2284,0 = 46 \text{ кДж}$. Из приведенного примера вытекает второе следствие закона Гесса: *тепловой эффект реакции между органическими веществами равен сумме теплот сгорания исходных органических веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции.*

Тепловые эффекты пропорциональны массе веществ, участвующих в химической реакции, что следует из закона сохранения массы-энергии. При удвоении стехиометрических коэффициентов реакции тепловой эффект удваивается (*условие экстенсивности*).

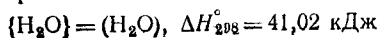
Фазовые и химические процессы, их тепловые эффекты. Остановимся на сравнительной характеристике тепловых эффектов фазовых и химических процессов.

Как уже указывалось, к фазовым превращениям относятся сублимацию, испарение и полиморфные превращения, например:

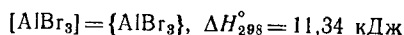
сублимация



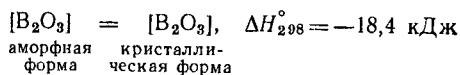
испарение



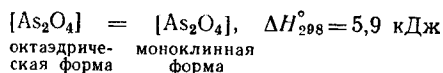
плавление



перехода из аморфного состояния в кристаллическое



полиморфный переход

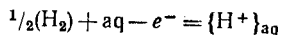


Все фазовые превращения в последовательности перехода из твердого состояния через жидкость в газ являются процессами эндотермическими. Причина этого в том, что для каждого последующего состояния по сравнению с предыдущими характерно увеличение хаотичности взаимного расположения и движения частиц, образующих вещество. Такая возрастающая подвижность частиц (атомов, ионов, агрегатов) связана с разрывом части химических связей в структуре веществ, что требует затраты энергии. Фазовые превращения при зафиксированном давлении осуществляются, как правило, при строго определенных температурах. Так, при барометрическом давлении в 1013 гПа вода затвердевает (или плавится лед) при 0°C, а при 100°C — кипит.

Химические превращения, как известно, в отличие от фазовых обязательно сопровождаются изменением состава химических соединений.

Приведем несколько примеров химических превращений.

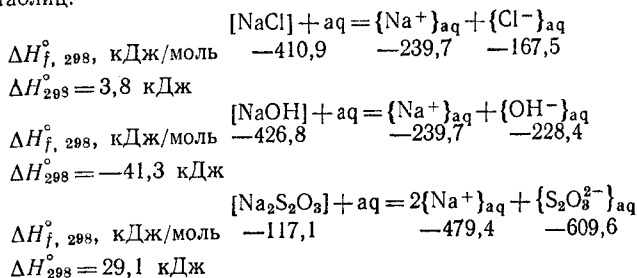
1. Процессы электролитической диссоциации. Разновидностью химических реакций служат процессы электролитической диссоциации и химические превращения в водных растворах электролитов. Процессы растворения ионных соединений подобны обычным химическим реакциям. Примеры таких термохимических характеристик гидратированных ионов в водных растворах приведены в приложении V, где теплота образования иона водорода $\{\text{H}^+\}_{\text{aq}}$ по схеме



принята равной нулю при $p_{\text{H}_2} = 1013 \text{ гПа}$ и концентрации $C_{\text{H}^+} = 1 \text{ кмоль/м}^3$. Теплоты образования остальных ионов вычислены относительно этой величины.

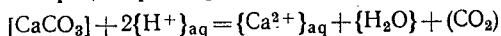
Рассчитаем по закону Гесса значение ΔH_{298}° растворения NaCl , NaOH и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ при образовании ими одномолярных растворов, используя для ионов и кристаллических соединений величины, взятые

из таблиц:

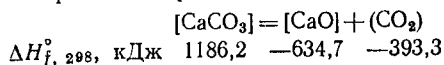


Вычисленное значение ΔH_{298}° характеризует процесс растворения NaCl как слабо эндотермический. Растворение NaOH — экзотермический процесс, растворение $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — эндотермический. Опыт показывает, что растворение в воде твердой NaOH действительно сопровождается разогреванием раствора, а растворение $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — охлаждением.

2. Процесс растворения известняка в разбавленных кислотах



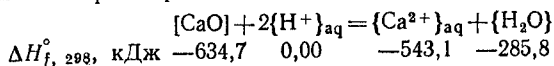
можно представить из нескольких этапов. С одной стороны, происходит термическое разложение карбоната кальция — известняка



которое, согласно закону Гесса, сопровождается тепловым эффектом

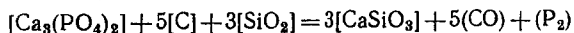
$$\Delta H_1^\circ = -634,7 - 393,3 - (1186,2) = 158,2 \text{ кДж},$$

такой эндотермический эффект определяет высокую термическую прочность CaCO_3 (начинает заметно разлагаться лишь выше 600°C). С другой стороны, один из продуктов этой реакции — оксид кальция (негашеная известь) CaO, как и любой другой основной оксид, экзотермически растворяется в кислотах:



с тепловым эффектом $\Delta H_2^\circ = -543,1 - 285,8 + 634,7 = -193,3 \text{ кДж}$. Суммарный процесс растворения известняка сопровождается экзотермическим тепловым эффектом $\Delta H_3^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ = 158,2 - 193,3 = -35,1 \text{ кДж}$. Такой процесс самопроизвольно идет при обычной температуре.

3. Реакция восстановительного обжига



Эндотермический тепловой эффект этой реакции, равный $\Delta H_{298}^\circ = 1697,9 \text{ кДж}$, может быть преодолен лишь за счет высоких температур, достигающих $1400\text{--}1600^\circ\text{C}$. В этой реакции SiO_2 экзотермически связывается с CaO, образуя силикат CaSiO_3 , который сравнительно легкоплавок, в виде расплавленной массы его удаляют из реакционной части печи. Экзотермический эффект такого связывания, $\Delta H_{298}^\circ = -43,1 \text{ кДж}$, несколько снижает эндотермичность про-

цесса, идущего без участия SiO_2 , сравните:

$$\begin{aligned} & [\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] + 14[\text{C}] = 3[\text{CaO}] + 5(\text{CO}) + (\text{P}_2) \\ \Delta H_{f, 298}^\circ & -4119,1 \quad 0,00 \quad -634,7 \quad -110,5 \quad +144,3 \text{ (кДж)} \\ \Delta H_{298}^\circ & = 1807,5 \text{ кДж} \end{aligned}$$

4. Реакция окислительного обжига

$$\begin{aligned} & \text{Cu}_2\text{S} + (\text{O}_2) = 2\{\text{Cu}\} + (\text{SO}_2) \\ \Delta H_{298}^\circ, \text{ кДж} & -60,7 \quad 0,00 \quad +13,0 \cdot 2 \quad -296,2 \end{aligned}$$

Как показывает расчет, эта реакция экзотермична ($\Delta H_{298}^\circ = -209,6 \text{ кДж}$) и идет самопроизвольно с сильным разогреванием. Следует добавить, что рассмотренный процесс положен в основу одного из промышленных способов получения меди из сульфидных руд.

5. Процессы смешения жидкостей. Тепловой эффект растворения характеризует химическое взаимодействие молекул растворителя с растворенным веществом, он зависит от количества и природы растворителя, в котором растворяют 1 моль данного вещества. Так, растворение 1 моль H_2SO_4 в различных количествах воды сопровождается следующими тепловыми эффектами:

$$\begin{aligned} & \{\text{H}_2\text{SO}_4\} + 1\{\text{H}_2\text{O}\} = \{\text{H}_2\text{SO}_4\}_1, & \Delta H_{298}^\circ &= -28,07 \text{ кДж} \\ & \{\text{H}_2\text{SO}_4\} + 100\{\text{H}_2\text{O}\} = \{\text{H}_2\text{SO}_4\}_{100}, & \Delta H_{298}^\circ &= -73,39 \text{ кДж} \\ & \{\text{H}_2\text{SO}_4\} + 10\,000\{\text{H}_2\text{O}\} = \{\text{H}_2\text{SO}_4\}_{10000}, & \Delta H_{298}^\circ &= -86,32 \text{ кДж} \end{aligned}$$

6. Процессы атомизации и разрыва связей. Энергия атомизации $\Delta H_{\text{ат}}^\circ$ — это энергия, необходимая для разрушения молекул газообразных веществ на свободные атомы, она представляет собой энергию разрыва химических связей. Простейшими примерами процессов атомизации служат реакции диссоциации двухатомных молекул гомосоединений, например,

$$\begin{aligned} & (\text{N}_2) = 2(\text{N}), \quad \Delta H_{\text{ат}}^\circ = 946 \text{ кДж} \\ & (\text{O}_2) = 2(\text{O}), \quad \Delta H_{\text{ат}}^\circ = 495 \text{ кДж} \\ & (\text{F}_2) = 2(\text{F}), \quad \Delta H_{\text{ат}}^\circ = 157,3 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Для трех- и более атомных молекул гомосоединений суммарная энергия разрыва связей должна быть отнесена к числу пар связанных атомов. Получившийся при этом результат характеризует энергию разрыва связи каждой пары атомов. Так, суммарная энергия разрыва связей в молекуле озона $(\text{O}_3) = 3(\text{O})$, равна $\Delta H_{\text{ат}}^\circ = 562,7 \text{ кДж}$.

В молекуле озона присутствуют две пары связанных атомов (три атома кислорода соединены последовательно, образуя угол в 117° , и концевые атомы не связаны между собой), тогда энергия разрыва химической связи каждой пары атомов будет соответствовать $562,7:2 = 281,3 \text{ кДж}$. Сравнивая прочность связи в молекулах O_2 и O_3 , видим, что значительно меньшая прочность связей в молекуле O_3 определяет энергетическую выгодность образования двухатомной молекулы кислорода из озона:

$$2(\text{O}_3) = 3(\text{O}_2), \quad \Delta H_{298}^\circ = -360 \text{ кДж}$$

Аналогично решен вопрос об энергии разрыва химических связей в молекулах бинарных многоатомных гетеросоединений, например

в H_2O , NH_3 и CH_4 . Приводим значения энергии их атомизации:



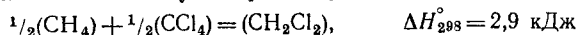
Согласно структурам этих молекул в молекуле H_2O —две химические связи, в NH_3 —три и в CH_4 —четыре. Следовательно, энергия разрыва одной $\text{O}-\text{H}$, $\text{N}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{H}$ связей в рассматриваемых молекулах будет равна:

$$\Delta H_{\text{O}-\text{H}}^\circ = \frac{925,5}{2} = 462,8 \text{ кДж},$$

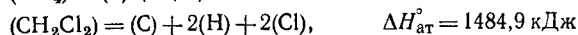
$$\Delta H_{\text{N}-\text{H}}^\circ = \frac{1172,8}{3} = 390,8 \text{ кДж},$$

$$\Delta H_{\text{C}-\text{H}}^\circ = \frac{1665,2}{4} = 416,3 \text{ кДж}.$$

Расчет энергии разрыва отдельных связей в молекулах, состоящих более чем из трех различных элементов, также возможен, но менее надежен и связан с большими трудностями. Рассмотрим в качестве примера соединение CH_2Cl_2 , которое можно представить как продукт взаимобмена молекул CH_4 и CCl_4 :

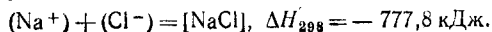


Суммарная энергия разрыва химических связей в молекулах исходных соединений:



Энергия разрыва связи $\text{C}-\text{H}$ в молекуле CH_4 уже приведена ранее (416,3 кДж). Энергия разрыва связи $\text{C}-\text{Cl}$ в молекуле CCl_4 равна $\Delta H_{\text{C}-\text{Cl}}^\circ = 1310,4/4 = 327,6 \text{ кДж}$. Если предположить, что при переходе от CH_4 и CCl_4 к новому химическому соединению CH_2Cl_2 значения энергии разрыва связи $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{Cl}$ не изменяются, то для молекулы CH_2Cl_2 получаем $\Delta H_{\text{ат}}^\circ = 2 \cdot 416,3 + 2 \cdot 327,6 = 1487,8 \text{ кДж}$. Величины суммарной энергии разрыва связей в молекуле CH_2Cl_2 , вычисленные двумя способами, близки, поскольку в рассмотренном примере энергия разрыва связи атомов данной пары элементов не зависит от энергии связи других пар. Так, в приведенном выше примере энергия разрыва связи $\text{C}-\text{H}$ остается практически неизменной и в CH_4 , и в CH_2Cl_2 . Однако такое совпадение не характерно и строгий расчет энергии разрыва связей в молекулах гетеросоединений, состоящих из трех и большего числа элементов, представляет сложную теоретическую задачу.

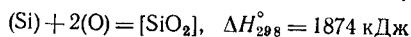
7. Энергия кристаллической решетки. Энергия кристаллической решетки—это энергия образования соединения кристаллической формы из свободных атомов (энергия атомной решетки) или из газообразных ионов (энергия ионной решетки). Так, в ионном кристалле NaCl каждый ион взаимодействует с шестью ионами противоположного знака. Сумма этих взаимодействий равна энергии ионизации кристалла, которая выражается уравнением



В этом простейшем случае расчет энергии одной связи в ионных решетках производится делением суммарной энергии на число ионов, окружающих ион противоположного знака, т. е. энергия связи ионов

$$\text{Na}^+ \text{ и } \text{Cl}^- \text{ равна } \frac{-777,8}{6} = -129,6 \text{ кДж.}$$

Помимо веществ с ионными кристаллическими решетками (галогениды наиболее активных металлов, щелочи, некоторые соли и др.) встречаются вещества, кристаллические решетки которых построены из атомов (*атомные решетки*) (оксиды, карбиды, силициды, нитриды тяжелых металлов). Энергию атомной решетки относят к процессу образования из нейтральных атомов, например:



Вычисленная таким образом энергия атомной решетки представляет собой суммарную энергию связей в соединении. Приближенный расчет энергии связей в атомной решетке возможен только для простейших веществ при условии, если известна структура кристаллов. В отношении кристаллов SiO_2 известно, что каждый атом кремния связан с 4 атомами кислорода. Если других взаимодействий между атомами в решетке SiO_2 нет, то $\Delta H_{\text{Si-O}}^\circ = 1874/4 = 469 \text{ кДж.}$

Глава 5

Химическое равновесие

Обратимые и необратимые реакции. Константа химического равновесия, ее зависимость от температуры и природы реагирующих веществ. Энтропия и изменение энтропии. Энергия Гиббса.

Обратимые и необратимые реакции. Термохимические уравнения реакций являются количественным выражением закона сохранения массы-энергии и позволяют глубже проанализировать характер химических превращений, чем это доступно при использовании уравнений баланса массы веществ, вступающих в реакцию и образующихся после нее. По величине и знаку теплового эффекта реакции, вычисленного по таблицам, можно, не проводя опыта, установить, будет ли идти при обычной температуре тот или иной процесс.

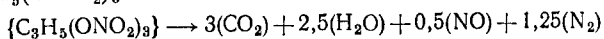
Мысль о том, что в системе из всех возможных реакций преимущественной будет та, которая сопровождается наибольшим экзотермическим эффектом, высказывалась еще Ю. Томсеном (1854) и М. Бертло (1867). Этот критерий осуществимости процессов был назван *принципом наибольшей работы* или *принципом Бертло*, отождествляю-

щим тем самым теплоту и работу. В ряде случаев принцип Бертло действительно подтверждается экспериментом. Например, при образовании галогенидов углерода



экзотермичность взаимодействия переходит в эндотермичность, что согласуется с активностью этих процессов и с термической прочностью галогенидов. Так, CI_4 можно разложить на I_2 и C_2I_4 при $170^\circ C$, а полностью — при $1700^\circ C$; четырехфтористый углерод практически не разлагается до $3000^\circ C$.

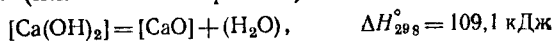
Наиболее отчетливо принцип Бертло получил подтверждение на примерах необратимых реакций, идущих до конца и не способных изменить направление при изменении температуры и давления. Примером таких реакций может служить экзотермическое разложение нитроглицерина $C_3H_5(ONO_2)_3$ по схеме



Этот процесс имеет характер взрыва, сопровождается выделением теплоты ($\Delta H_{298}^\circ = -1427 \text{ кДж}$) и образованием большого объема газов. Обратный ему эндотермический процесс невозможно осуществить никакими изменениями давления и температуры, что является основным признаком химической необратимости.

Однако наряду с необратимыми превращениями существует бесчисленное множество химически обратимых реакций. Эти реакции, не объясняемые с позиций принципа Бертло, при одних условиях температуры и давления идут в одном направлении, а при других — в обратном. Эти процессы ни в одном из направлений не идут до конца, а лишь до строго определенных соотношений исходных и получившихся продуктов. Такое состояние получило название *химического равновесия*.

Примерами химически обратимых процессов, идущих при постоянной температуре до состояния равновесия, могут служить термическое разложение гидроксида кальция (химический процесс)

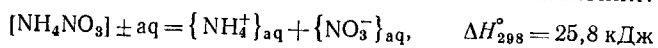


и испарение воды (фазовое превращение)



В этих процессах каждому значению температуры соответствуют строго определенные значения давления водяного пара. При диссоциации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ давление водяного пара при температуре 450°C равно 133 гПа , при 524°C — 666 гПа ; испарению воды при температуре 100°C соответствует давление водяного пара 1013 гПа . Обратимость процессов испарения и конденсации воды при изменении температуры повседневно можно наблюдать в виде природных явлений (выпадение росы ночью и испарение ее днем), в быту (выкипает чайник и сразу же запотевают окно, в лаборатории (дистилляция воды) и т. д.

Аналогичным примером обратимого процесса может служить растворение в воде азотнокислого аммония:



Этот процесс эндотермический и, согласно принципу Бертло, не должен идти. Опыт же показывает, что равновесная растворимость NH_4NO_3 в воде достаточно велика (214 г в 100 мл воды при 25°), при этом растворение сопровождается понижением температуры вплоть до -50°C .

Эти и подобные им примеры иллюстрируют *истинное химическое равновесие*, которое характеризуется следующими признаками:

- 1) при отсутствии внешних воздействий состояние равновесия системы сохраняется во времени неизменным;
- 2) при изменении внешних воздействий (давления, температуры, концентрации веществ и т. д.) состояние системы изменяется, но при восстановлении исходных условий восстанавливается и исходное состояние.

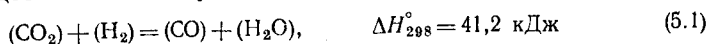
Кроме истинного часто встречается так называемое *ложное* или *замороженное равновесие*. Примерами могут служить экзотермические процессы, лежащие в основе синтезов аммиака и серной кислоты:



Эти процессы при обычных условиях должны были бы идти, но не идут, создавая впечатление равновесных газовых смесей. Однако с введением соответствующих катализаторов эти реакции интенсивно развиваются вплоть до установления истинного химического равновесия.

Константа химического равновесия. Все приведенные выше примеры убеждают в том, что тепловой эффект реакции не может служить количественным критерием осуществимости химических реакций, мерой работы хими-

ческих процессов. В поисках такого критерия было создано и развито стройное *учение о химическом равновесии*, основные положения которого будут изложены в этой и последующих главах. Одним из примеров равновесных химических превращений в смеси газообразных веществ может служить взаимодействие



Очевидно, для акта химического взаимодействия необходимы столкновения молекул CO_2 и H_2 , число таких столкновений можно подсчитать.

Положим, имеется n_{CO_2} молекул углекислого газа и n_{H_2} молекул водорода. Максимальное число однократных столкновений W_1 молекул CO_2 с каждой из молекул водорода равно n_{CO_2} . Отсюда общее число столкновений молекул CO_2 с одной молекулой водорода и между собой будет пропорционально n_{CO_2} :

$$W_1 = \alpha_{\text{CO}_2} n_{\text{CO}_2}.$$

Точно так же общее число столкновений W_2 для молекул водорода будет равно

$$W_2 = \alpha_{\text{H}_2} n_{\text{H}_2}.$$

Здесь α_{CO_2} и α_{H_2} — коэффициенты пропорциональности. Общее число столкновений $W_{1,2}$ будет равно произведению

$$W_{1,2} = W_1 W_2 = \alpha_{\text{CO}_2} \alpha_{\text{H}_2} n_{\text{CO}_2} n_{\text{H}_2}. \quad (5.2)$$

Вместо числа частиц n_{CO_2} и n_{H_2} удобнее пользоваться величинами концентраций

$$C_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{N_A V} \text{ и } C_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{N_A V},$$

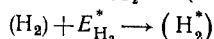
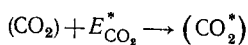
где N_A — постоянная Авогадро, V — объем газа. В этом случае выражение (5.2) примет вид

$$W_{1,2} = \alpha_{\text{CO}_2} N_A V C_{\text{CO}_2} \alpha_{\text{H}_2} N_A V C_{\text{H}_2} = \beta_{\text{CO}_2} \beta_{\text{H}_2} C_{\text{CO}_2} C_{\text{H}_2}, \quad (5.3)$$

где $\beta_{\text{CO}_2} = \alpha_{\text{CO}_2} N_A V$, $\beta_{\text{H}_2} = \alpha_{\text{H}_2} N_A V$.

Однако столкновения частиц еще не определяют возможности их химического взаимодействия. Большинство таких столкновений носит упругий характер, похожий на столкновения бильiardных шаров. И только соударения наиболее энергичных молекул, которые за счет энергии столкновения возбуждаются, приводят к химическому взаимодействию и химической перестройке молекул.

Каждый сорт молекул требует для такого возбуждения определенную энергию E^* . Схематически возбуждение молекул при соударении можно изобразить следующим образом:



Если кинетическая энергия соударений молекул углекислого газа и водорода будет меньше суммы $E_{\text{CO}_2}^* + E_{\text{H}_2}^*$, то столкнувшиеся молекулы не перейдут в достаточно активное состояние и произойдет простое упругое столкновение частиц. Лишь те столкновения, энергия которых равна или больше суммы $E_{\text{CO}_2}^* + E_{\text{H}_2}^*$, приводят к образованию продуктов реакции, т. е. молекул H_2O и CO .

Из физики известен закон *Максвелла—Больцмана*, который в количественной форме характеризует распределение частиц по величинам их энергии. Согласно этому закону число частиц n^* , обладающих энергией E^* , выражается соотношением

$$\frac{n^*}{n_{\text{общ}}} = e^{-E^*/RT}, \quad (5.4)$$

где n^* —число частиц, обладающих энергией E^* , n —общее число частиц, R —газовая постоянная, T —температура, e —основание натуральных логарифмов.

Объединив уравнения (5.2), (5.3) и (5.4), получим выражение для числа активных столкновений:

$$\begin{aligned} W_{1,2}^* &= \beta_{\text{CO}_2} \left[C_{\text{CO}_2} e^{-\frac{E_{\text{CO}_2}^*}{RT}} \right] \beta_{\text{H}_2} \left[C_{\text{H}_2} e^{-\frac{E_{\text{H}_2}^*}{RT}} \right] = \\ &= \beta_{\text{CO}_2} \beta_{\text{H}_2} C_{\text{CO}_2} C_{\text{H}_2} e^{-\frac{E_{\text{CO}_2}^* + E_{\text{H}_2}^*}{RT}}, \end{aligned}$$

приводящих к образованию продуктов реакции (5.1). Поскольку эта реакция обратима, с появлением конечных продуктов H_2O и CO становится возможным их обратное взаимодействие $(\text{H}_2\text{O}) + (\text{CO}) \rightarrow$. Число активных соударений, приводящих к химическому взаимодействию, в этом обратном процессе составит

$$W_{3,4}^* = \beta_{\text{H}_2\text{O}} \beta_{\text{CO}} C_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{CO}} e^{-\frac{E_{\text{H}_2\text{O}}^* + E_{\text{CO}}^*}{RT}},$$

где $E_{\text{H}_2\text{O}}^*$ и E_{CO}^* —энергии активации молекул H_2O и CO . Следует заметить, что реальные химические процессы

в основном определяются совокупностью двойных соударений реагирующих молекул, тройные соударения весьма редки.

Если общее количество вещества в рассматриваемой системе постоянно, то число химически активных соударений молекул, характеризующих прямую реакцию, со временем должно уменьшаться из-за снижения концентраций CO_2 и H_2 ; число же активных столкновений молекул H_2O и CO с увеличением концентрации будет возрастать. При этом обязательно наступит такой момент, когда $W_{1,2}^*$ станет равной $W_{3,4}^*$. Начиная с этого момента времени и далее устанавливается химическое равновесие, т. е. в системе устанавливается такое состояние, при котором соотношение равновесных концентраций уже не зависит от времени. Такое равновесие называют *динамическим*.

Таким образом, равновесное состояние характеризуется условием

$$W_{1,2}^* = W_{3,4}^*,$$

следовательно,

$$\beta_{\text{CO}_2} \beta_{\text{H}_2} C_{\text{CO}_2} C_{\text{H}_2} e^{-\frac{E_{\text{CO}_2}^* + E_{\text{H}_2}^*}{RT}} = \beta_{\text{H}_2\text{O}} \beta_{\text{CO}} C_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{CO}} e^{-\frac{E_{\text{H}_2\text{O}}^* + E_{\text{CO}}^*}{RT}}.$$

Перенесем символы равновесных концентраций в одну сторону от знака равенства, а все остальные — в другую:

$$\frac{\beta_{\text{CO}_2} \beta_{\text{H}_2}}{\beta_{\text{H}_2\text{O}} \beta_{\text{CO}}} e^{-\frac{E_{\text{CO}_2}^* + E_{\text{H}_2}^* - E_{\text{H}_2\text{O}}^* - E_{\text{CO}}^*}{RT}} = \frac{C_{\text{CO}_2} C_{\text{CO}}}{C_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2}}. \quad (5.5)$$

В таком случае левая часть уравнения (5.5) для данной системы веществ при заданной температуре представляет собой постоянную величину, получившую название *константы химического равновесия (K)*. Константа равновесия зависит только от природы реагирующих веществ и температуры и не зависит от давления и концентрации реагирующих веществ. Следовательно, правая часть уравнения (5.5) может быть приравнена к величине константы химического равновесия, т. е.

$$K = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{CO}}}{C_{\text{CO}_2} C_{\text{H}_2}}. \quad (5.6)$$

Уравнение (5.6) отражает объективный закон природы, получивший название *закона действующих масс*, который

эмпирически был установлен К. Гульдбергом и П. Вааге (1864—1867). Этот закон является фундаментом учения о химическом равновесии и важнейшей составной частью дисциплины, называемой термодинамикой.

Одно из следствий закона действующих масс — *правило смещения равновесий Ле Шателье* (1884), которое формулируется следующим образом: *если на равновесную систему произвести внешнее воздействие, то равновесие будет смещаться в направлении этого воздействия до тех пор, пока нарастающее в системе противодействие не станет равным внешнему действию.*

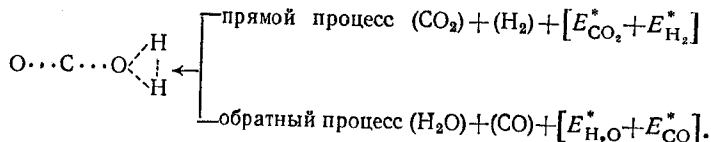
Энтропия и изменение энтропии. Возвратимся к анализу выражения (5.5), его логарифмирование приводит к виду

$$\ln K = \ln \frac{\beta_{\text{CO}_2} \beta_{\text{H}_2}}{\beta_{\text{H}_2\text{O}} \beta_{\text{CO}}} - \frac{E_{\text{CO}_2}^* + E_{\text{H}_2}^* - E_{\text{H}_2\text{O}}^* - E_{\text{CO}}^*}{RT} = \Delta \ln \beta_i - \frac{\Delta E^*}{RT}. \quad (5.7)$$

Умножив правую и левую части уравнения (5.7) на $-RT$, получим

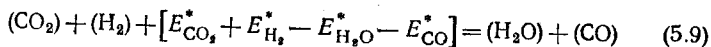
$$-RT \ln K = \Delta E^* - TR \Delta \ln \beta_i. \quad (5.8)$$

Рассмотрим подробнее слагаемые правой части уравнения (5.8). По условию ΔE^* характеризует сумму значений энергии активации прямого и обратного процессов равновесия (5.1), каждый из которых приводит к образованию энергетически возбужденного *активного комплекса*:

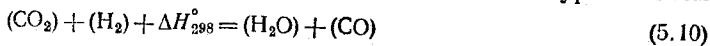


Активным комплексом называют некоторую комбинацию атомов взаимодействующих веществ, обладающих максимумом энергии, которая с энергетическим выигрышем самопроизвольно распадается на продукты реакции.

Сочетая прямую и обратную реакции, получаем уравнение



Сравнение равновесия (5.9) с термохимическим уравнением



показывает, что $[E_{\text{CO}_2}^* + E_{\text{H}_2}^* - E_{\text{H}_2\text{O}}^* - E_{\text{CO}}^*] = \Delta E^*$ есть не

что иное, как тепловой эффект реакции (5.1), т. е.

$$\Delta E^* = \Delta H_{298}^\circ.$$

Вторым слагаемым в правой части уравнения (5.8) является произведение $TR\Delta \ln \beta_i$. Смысл символа β в выражении (5.3) становится понятным, если задать условие $C_{CO_2} = C_{H_2} = C_{H_2O} = C_{CO} = 1$ кмоль/м³, откуда

$$W_{1,2} = \beta_{CO_2} \beta_{H_2}, \quad W_{3,4} = \beta_{H_2O} \beta_{CO}.$$

Следовательно, произведение β_i представляет собой общее число соударений частиц газовой смеси при условии равенства всех концентраций 1 кмоль/м³. Поскольку число соударений частиц характеризует беспорядок в системе, выражение типа $R \ln \beta$ принято считать количественной мерой беспорядочности движения молекул в газах, жидкости, атомов в молекулах, атомов и ионов в решетках кристаллов и т. д. Такая мера неупорядоченности получила название энтропии (S), т. е.

$$R \ln \beta = S.$$

Энтропия имеет размерность — Дж/(моль·К) (для краткости э. е.).

Неупорядоченность движения частиц, образующих данное вещество, принято характеризовать с помощью вероятности состояния (W), под которой понимают число осуществляющихся в каждый данный момент времени мимолетных состояний. Между вероятностью данного состояния вещества и его энтропией установлена количественная взаимосвязь (формула А. Больцмана):

$$k \ln W = S,$$

где k — постоянная Больцмана; W — вероятность состояния.

Само по себе число соударений характеризует лишь поступательное движение частиц газа и отвечающую ему энтропию поступательного движения. Внутри молекул образующие их атомы всегда находятся в относительном колебательном движении (даже при абсолютном нуле температуры сохраняются «нулевые» колебания). Этому внутримолекулярному колебательному движению соответствует колебательная составляющая энтропии, которая существенно зависит от числа атомов в молекуле, характера связей атомов в молекуле, и геометрии их взаимного расположения. Кроме этого, молекулы в целом или их части могут вращаться, этому вращательному движению соответствует вращательная составляющая энтропия.

Полная энтропия складывается из поступательной, колебательной и вращательной составляющих (в валентно-ненасыщенных соединениях есть еще так называемая электронная энтропия)

$$S_{\text{полн}} = S_{\text{пост}} + S_{\text{колеб}} + S_{\text{вращ}},$$

т. е. каждое вещество в соответствующем агрегатном состоянии наделено определенным, присущим только ему значением энтропии. Наиболее упорядоченное состояние вещества — кристаллическое, для него характерно наименьшее значение энтропии. Для жидкого и парообразного состояний соответствуют более высокие значения энтропии, так как в этом случае беспорядочность движения частиц возрастает. Например, энтропия 1 моль льда равна 47,95 э. е. при 0°C; жидкой воды — 69,96 э. е., а водяного пара — 188,74 э. е. при 25°C.

Энтропия как мера хаоса связана не только с движением, но и с числом частиц вещества, их массой и характером взаимного расположения. Так, 1 моль газообразного двухатомного фосфора (P_2) имеет энтропию 218,4 э. е., а четырехатомного (P_4) — 279,9 э. е.

С увеличением массы одинаковых по форме газообразных молекул в ряду CH_4 , CF_4 , CBr_4 , возрастают и значения энтропии этих соединений — 186,2; 261,5 и 358,2 э. е. соответственно. Энтропия не может быть отрицательной. При полной упорядоченности структуры кристаллической решетки (при температуре 0К) энтропия может быть равна нулю. Значения стандартных энтропий индивидуальных веществ представлены в приложении I.

Таким образом, в уравнении (5.8) выражение $R \Delta \ln \beta_i$ представляет собой алгебраическую сумму энтропий участников равновесия (5.1), которую называют изменением энтропии и обозначают символом ΔS° , т. е.

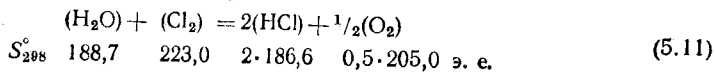
$$\Delta S^\circ = (S_{H_2O}^\circ + S_{CO}^\circ) - (S_{CO_2}^\circ + S_{H_2}^\circ);$$

подставив стандартные значения энтропий, получаем

$$\Delta S^\circ = 188,7 + 197,4 - (213,6 + 130,5) = 42,0 \text{ э. е.}$$

Если стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции отличаются от единицы, то значение энтропии, относящееся к 1 моль, следует умножить на стехиометрический коэффициент.

Например, для процесса



изменение энтропии ΔS_{298}° равно

$$\Delta S_{298}^\circ = [2 \cdot 186,6 + 0,5 \cdot 205,0] - [188,7 + 223,0] = 64,0 \text{ э. е.}$$

Энергия Гиббса. Учитывая все изложенное выше, равенство (5.8) можно записать так:

$$-RT \ln K = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ. \quad (5.12)$$

Левая часть уравнения (5.12) $-RT \ln K$ — имеет размерность энергии (Дж/моль) и характеризует уровень энергии системы, отвечающий равновесным концентрациям взаимодействующих веществ, т. е. состоянию равновесия. Чтобы получить выражение для работы химической реакции (5.11), необходимо иметь два уровня энергии или состояния системы, соответствующих различной глубине химической реакции при заданной температуре. Поскольку одно из этих состояний равновесное с уровнем энергии

$$RT \ln \frac{C_{\text{HCl}}^2 C_{\text{O}_2}^{0,5}}{C_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{Cl}_2}} = -RT \ln K_C, \quad (5.13)$$

второе состояние должно быть неравновесным и ему должен соответствовать другой, исходный уровень энергии

$$-RT \ln \frac{q_{\text{HCl}}^2 q_{\text{O}_2}^{0,5}}{q_{\text{H}_2\text{O}} q_{\text{Cl}_2}}, \quad (5.14)$$

здесь q_i — неравновесные значения концентраций. Переход с произвольного энергетического уровня (5.14) на равновесный (5.13) должен характеризоваться изменением энергии, за счет которой осуществляется работа химической реакции:

$$\Delta G = RT \ln \frac{q_{\text{HCl}}^2 q_{\text{O}_2}^{0,5}}{q_{\text{H}_2\text{O}} q_{\text{Cl}_2}} - RT \ln K_C. \quad (5.15)$$

Символ ΔG представляет собой изменение энергии системы или работу реакции при переходе от произвольных концентраций к равновесным, C_i , при $p = \text{const}$.

Следовательно, величина работы зависит не только от равновесных концентраций, строго определенных природой реагирующих веществ и температурой, но и от значений исходных концентраций, которые могут быть выбраны произвольно. Для исключения такой неопределенности вводят условие стандартности исходных концентраций реагирующих веществ $q_i = 1 \text{ кмоль/м}^3$. С учетом этого условия стандартная величина ΔG° связана с кон-

стантой равновесия соотношением

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_C$$

сравнивая которое с уравнением (5.12) и вводя условие температурной зависимости ΔH° и ΔS° , получаем

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ$$

или приближенно (так как зависимость от температуры невелика)

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ = -RT \ln K_C. \quad (5.16)$$

Выражение (5.16) называют основным уравнением термодинамики, оно количественно связывает между собой закон действующих масс (K), тепловой эффект реакции (ΔH_{298}°), меру хаотичности движения и расположения частиц (ΔS_{298}°) и температуру (T) с величиной работы ΔG_T° . Величина G характеризует уровень энергии при совершении работы химической реакции в условиях постоянства давления, название этой величины — *энергия Гиббса*, в память об известном американском физике Джозаия Вилларде Гиббсе (1839—1903).

Если равновесие устанавливается в газовой фазе или с участием газов, то при небольших давлениях, используя уравнение Менделеева — Клапейрона, можно перейти от парциальных молярных концентраций C_i к парциальным давлениям компонентов:

$$p_i = C_i RT = 0,00831 C_i T,$$

где C_i — концентрация, кмоль/м³, p_i — давление, Па. При атмосферном давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па и температуре 273 К молярная концентрация газа будет равна

$$C_i = \frac{p_i}{RT} = \frac{1,013 \cdot 10^5}{8,31 \cdot 273} = 0,0447 \text{ кмоль/м}^3.$$

При условии $C_i = 1$ кмоль/м³ давление газа будет равно $p_i = 8,31 \cdot T \cdot 1000 = 8,31 \cdot 273 \cdot 1000 = 2269 \text{ кПа} = 2,27 \cdot 10^6 \text{ Па}$. Если в качестве стандартной величины исходного парциального давления каждого газообразного компонента равновесной газовой смеси принять $p_i = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, то уравнение изотермы (5.15) примет вид

$$\begin{aligned} \Delta G_T^\circ &= 19,138T \lg(1,013 \cdot 10^5)^{\Delta v} - 19,138T \lg K_p = \\ &= 95,8T \Delta v - 19,138T \lg K_p, \end{aligned} \quad (5.17)$$

где Δv — алгебраическая сумма коэффициентов, стоящих

в уравнении реакции перед газообразными компонентами [для реакции (5.11) $\Delta v = (2 + 0,5 - 1 - 1) = 0,5$].

Следовательно, для газовых реакций (равновесий) основное уравнение термодинамики (5.12) принимает вид

$$95,8T \Delta v - 19,138T \lg K_p = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ, \quad (5.18)$$

или

$$-19,138T \lg K_p = \Delta H^\circ - T (\Delta S^\circ + 95,8 \Delta v).$$

Глава 6

Смещение химического равновесия

Термодинамический анализ химических превращений. Смещение равновесия в системах при изменении температуры, давления и концентраций реагирующих веществ.

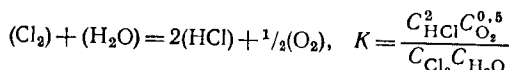
Учение о химическом равновесии, некоторые положения которого были изложены в предыдущей главе, являются составной частью термодинамики. В настоящее время наряду с термодинамикой равновесных систем успешно развивается термодинамика необратимых процессов, приобретающая большое значение в самых различных областях науки и техники, в частности при изучении биологических процессов. Химическая термодинамика—один из разделов термодинамики равновесных систем—вскрывает основные законы энергетики химического равновесия.

Термодинамический анализ химических и фазовых превращений позволяет, не прибегая к эксперименту, из всей совокупности возможных реакций сделать выбор реально осуществимых процессов и количественно определить их направление и глубину. Связь между термодинамическими характеристиками и равновесными концентрациями реагирующих веществ осуществляется с помощью константы химического равновесия (см. гл. 5).

Для понимания смысла константы химического или фазового равновесия и правильного использования этой характеристики необходимо ввести некоторые дополнительные понятия. *Совокупность всех веществ, принимающих участие в химическом равновесии, принято называть системой.* Систему называют *равновесной*, если в ней при одних и тех же температуре и давлении в течение дли-

тельного времени не происходят видимые химические или фазовые превращения, и если это состояние равновесия достигается в результате как прямой, так и обратной реакции.

Если вся совокупность свойств строго одинакова во всех частях системы, ее считают *гомогенной*. Например, равновесие

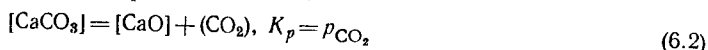


устанавливается в гомогенной газовой системе. Точно так же для уксусной кислоты $\{\text{CH}_3\text{COOH}\}$, растворенной в воде, характерно равновесие электролитической диссоциации:

$$\begin{aligned} \{\text{CH}_3\text{COH}\} + \text{aq} &= \{\text{CH}_3\text{COO}^-\}_{\text{aq}} + \{\text{H}^+\}_{\text{aq}} \\ K &= \frac{C_{\text{H}} + C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}. \end{aligned} \quad (6.1)$$

Этот раствор представляет единую равновесную, гомогенную систему молекулярных и ионных форм.

Систему, состоящую из двух и более фаз, называют *гетерогенной*. Например, термическое разложение кристаллического карбоната кальция



приводит к образованию новых веществ, которые в системе строго обособлены и образуют самостоятельные фазы с характерными для них наборами свойств, это одна газообразная фаза CO_2 и две твердые — CaCO_3 и CaO .

Фазы, входящие в состав любой системы, могут быть постоянной и переменной концентрации. Фазы *постоянной концентрации* — это индивидуальные химические соединения в твердом или жидком состояниях, для которых характерно постоянство относительных концентраций составных частей данной фазы (при постоянной температуре). С этих позиций индивидуальное вещество в газообразном состоянии CO_2 в равновесии (6.2) не является фазой постоянной концентрации, так как не имеет собственного объема, и поэтому его общая концентрация в объеме газа может изменяться в широких пределах. В соединениях CaO и CaCO_3 относительные массы связанных кислорода, углерода и кальция остаются практически неизменными — это фазы постоянной концентрации.

Фаза *переменной концентрации* — это твердый, жидкий или газообразный раствор, концентрации составных частей

которого переменны в результате реакций, протекающих в растворе, или за счет внесения их извне, при условии неизменной гомогенности. Так, в гомогенной системе (6.1) в зависимости от температуры будут изменяться соотношения между концентрациями ионов H^+ , CH_3COO^- и молекул CH_3COOH . При постоянной температуре можно произвольно изменить концентрацию ионов $\{H^+\}_{aq}$ и ионов $\{CH_3COO^-\}_{aq}$, добавляя в раствор сильную кислоту или хорошо растворимую соль $[CH_3COONa]$. Однако такая произвольность ограничена, она регламентируется законом действующих масс. Как уже отмечалось, одно из положений учения о химическом равновесии утверждает, что константа равновесия не зависит от концентраций. Поэтому в выражении для константы (6.1) произвольному изменению концентраций одной или двух равновесных форм соответствует обязательное изменение концентраций остальных форм за счет дополнительного прохождения реакции.

Другим примером гетерогенного равновесия может служить восстановление твердого хлористого железа водородом при температурах 300—600 °C:



Металлическое железо и дихлорид железа не образуют твердых растворов, поэтому они индивидуальны. Являясь постоянными величинами, концентрации этих соединений не учитываются в величине константы равновесия. Следовательно, для процесса (6.3)

$$K = \frac{C_{HCl}^2}{C_{H_2}}.$$

Численное значение константы равновесия зависит от способа выражения концентрации веществ:

1. Молярную концентрацию определяют числом молей растворенного вещества в единице объема раствора, в этом случае константу равновесия выражают через молярные концентрации и обозначают K_c .

2. Молярную долю N_i определяют числом молей n_i растворенного вещества, отнесенным к общему числу молей фазы переменного состава

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n} = \frac{C_i}{\sum C} = \frac{C_i}{C_{общ}}, \quad (6.4)$$

а для идеального газового раствора

$$N = \frac{p_i}{\sum p} = \frac{p_i}{p_{\text{общ}}}. \quad (6.5)$$

Константу равновесия выражают через молярные доли, обозначая K_N .

3. Состав идеального газового раствора чаще характеризуют парциальными давлениями p_i , сумма которых в газовой фазе равна общему давлению (закон Дальтона):

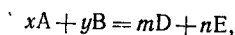
$$p_{\text{общ}} = \sum p_i.$$

Константу равновесия, выраженную парциальными давлениями реагирующих веществ, обозначают K_p . Так, равновесие (6.3) правильнее характеризовать константой

$$K_p = \frac{p_{\text{HCl}}^2}{p_{\text{H}_2}},$$

а равновесие (6.2) — $K_p = p_{\text{CO}_2}$.

Между константами K_c , K_p и K_N можно установить количественное соотношение, для этого рассмотрим равновесие в гомогенной газовой системе:



где x , y , m , n — стехиометрические коэффициенты; А, В, D, E — химические соединения. Согласно закону действующих масс

$$K_c = \frac{C_{\text{D}}^m C_{\text{E}}^n}{C_{\text{A}}^x C_{\text{B}}^y}. \quad (6.6)$$

Если система представляет собой идеальный газовый раствор и на нее распространяется закон Менделеева — Клайпейрона, то парциальные давления и концентрации связаны соотношением

$$p = CRT. \quad (6.7)$$

Подставив в выражение (6.6) значения C из уравнения (6.7), получим

$$K_c = \left(\frac{p_{\text{D}}}{RT} \right)^m \left(\frac{p_{\text{E}}}{RT} \right)^n / \left(\frac{p_{\text{A}}}{RT} \right)^x \left(\frac{p_{\text{B}}}{RT} \right)^y,$$

а при вынесении общего множителя —

$$K_C = \frac{p_D^m p_E^n}{p_A^x p_B^y} (RT)^{x+y-m-n}$$

или

$$K_C = K_p (RT)^{x+y-m-n}. \quad (6.8)$$

К системам, представленным жидкими или твердыми растворами, уравнение газового состояния (6.7) неприменимо, показатель степени в уравнении (6.8) теряет смысл, становясь равным нулю. Таким образом, для равновесий в конденсированных системах $K_p = K_C$.

Соотношение между K_C и K_N определяют совместным решением уравнений (6.6) и (6.4), которое приводит к выражению

$$K_C = \frac{(C_{\text{общ}} N_D)^m (C_{\text{общ}} N_E)^n}{(C_{\text{общ}} N_A)^x (C_{\text{общ}} N_B)^y},$$

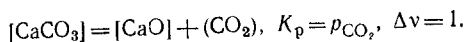
отсюда

$$K_C = K_N C_{\text{общ}}^{m+n-x-y}.$$

Решим несколько конкретных задач.

Задача 1. Пользуясь табличными значениями для энтропии и ΔH_f° образования соединений из простых веществ, определим температуру, при которой давление термического разложения кальция равно атмосферному (1013 гПа).

Запишем уравнение реакции и выражение для константы равновесия:



Теплоты образования и энтропии всех индивидуальных соединений этой системы, найденные из таблиц, имеют следующие значения:

	CaCO_3	CaO	CO_2
$\Delta H_f^\circ, 298, \text{ кДж} \dots$	—1206,7	—635,5	—393,3
$S_{298}^\circ, \text{ э. е.} \dots$	92,9	39,7	219,8

Исходя из этих значений, вычислим ΔH_{298}° и ΔS_{298}° разложения кальция:

$$\Delta H_{298}^\circ = -393,3 - 635,5 - (-1206,7) = 177,9 \text{ кДж},$$

$$\Delta S_{298}^\circ = 219,8 + 39,7 - 92,9 = 166,6 \text{ э.е.}$$

Подставив численные значения ΔH_{298}° , ΔS_{298}° и давление, равное 1,013·10⁵ Па, в уравнение

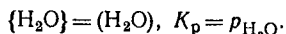
$$\Delta G_f^\circ = 95,8T - RT \ln p_{\text{CO}_2} = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ = 0,$$

получаем температуру разложения кальцита:

$$T = \frac{\Delta H_{298}^{\circ}}{\Delta S_{298}^{\circ}} = \frac{177\,900}{166,6} = \frac{42\,500}{34,8} = 1108 \text{ К (или } 835^{\circ}\text{C)},$$

Экспериментальное определение температуры дает величину 989°C , т. е. на 63° выше. Причина этой ошибки кроется в том, что в решении задачи не учтена температурная зависимость ΔH_{298}° и ΔS_{298}° , которая хотя и невелика, но все же искажает результаты расчета.

Задача 2. Определить значения ΔH_{298}° и ΔS_{298}° процесса испарения воды при температуре 20°C и давлении насыщенного пара воды $2,1 \cdot 10^3 \text{ Па}$



Известно, что в нормальной точке кипения, т. е. при 373 К , давление насыщенного пара воды равно $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, это означает, что, как и в задаче 1,

$$\Delta H_{298}^{\circ} - T \Delta S_{298}^{\circ} = 0. \quad (6.9)$$

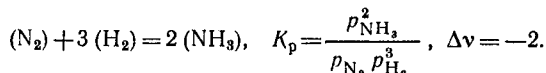
Работа, необходимая для осуществления процесса испарения при заданном условии, будет равна

$$\Delta G_{298}^{\circ} = 95,8 \cdot 293 = -19,14 \cdot 293 \lg 2,1 \cdot 10^3 = 9,45 \text{ кДж}. \quad (6.10)$$

Решая совместно систему уравнений (6.9) и (6.10) для процесса испарения воды при температуре 20°C , находим $\Delta H_{298}^{\circ} = 43,9 \text{ кДж}$, $\Delta S_{298}^{\circ} = 118 \text{ э. е.}$

Задача 3. Определить, при каком общем давлении выход аммиака при его синтезе из азота и водорода составит молярных 90% , считая газ идеальным при любых давлениях. Температура реакционной смеси 400°C . Соотношение парциальных давлений водорода и азота в исходной смеси равно 3.

Напишем уравнение реакции синтеза аммиака и выражение его константы равновесия:



Используя термодинамические характеристики всех участников процесса:

	(NH ₃)	(H ₂)	(N ₂)
ΔH_{298}° , кДж...	-46,0	0	0
ΔS_{298}° , э. е. ...	192,2	134,8	191,5

получаем $\Delta H_{298}^{\circ} = 2(-46,0) = -92,0 \text{ кДж}$,

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 2 \cdot 192,2 - (3 \cdot 134,8 + 191,5) = -211,5 \text{ э. е.}$$

Подставив значения ΔH_{298}° , ΔS_{298}° и температур (673 К по условию) в уравнение Гиббса, получаем

$$\Delta G_{673}^{\circ} = -95,8 \cdot 673 \cdot 2 - 19,14 \cdot 673 \lg K_p = -92\,000 + 673 \cdot 211,5 = 50,1 \text{ кДж}.$$

Значение K_p находим из решения уравнения

$$K_p = 10^{\frac{-178840}{19.14 \cdot 673}} = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{N}_2}} = 8,6 \cdot 10^{-14} \text{ Па}^{-2}. \quad (6.11)$$

Выход аммиака по условию составляет 90%, следовательно,

$$\frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{NH}_3} + p_{\text{N}_2} + p_{\text{H}_2}} = 0,9, \text{ или } \frac{1}{9} p_{\text{NH}_3} = p_{\text{N}_2} + p_{\text{H}_2}.$$

По условию задачи в исходной смеси отношение парциальных давлений водорода $\bar{p}_{\text{H}_2}$ и азота $\bar{p}_{\text{N}_2}$ равно

$$\frac{\bar{p}_{\text{H}_2}}{\bar{p}_{\text{N}_2}} = 3.$$

С образованием аммиака равновесные значения давления водорода и азота будут меньше исходных, т. е. $p_{\text{H}_2} = \bar{p}_{\text{H}_2} - \frac{3}{2} p_{\text{NH}_3}$, $p_{\text{N}_2} =$

$= \bar{p}_{\text{N}_2} - \frac{1}{2} p_{\text{NH}_3}$, тогда

$$(p_{\text{H}_2} + \frac{3}{2} p_{\text{NH}_3}) : (p_{\text{N}_2} + \frac{1}{2} p_{\text{NH}_3}) = 3. \quad (6.13)$$

Решая систему уравнений (6.11), (6.12) и (6.13), находим парциальные давления $p_{\text{N}_2} = 329,2 \text{ гПа}$, $p_{\text{H}_2} = 987,7 \text{ гПа}$, $p_{\text{NH}_3} = 13\,169 \text{ гПа}$ и искомое общее давление газа $p_{\text{общ}} = 14\,486 \text{ гПа}$.

Смещение равновесия в системах. Ранее было сформулировано правило смещения равновесия Ле Шателье, оно справедливо в отношении всех равновесных систем. Из основного уравнения термодинамики $-RT \ln K_c = \Delta H^\circ - T \Delta S_{298}^\circ$ при использовании математических методов выводится выражение для константы равновесия как функции температуры:

$$K_c = 10^{\frac{-\Delta H_{298}^\circ}{19.14 T}} 10^{\frac{\Delta S_{298}^\circ}{19.14}}, \quad (6.14)$$

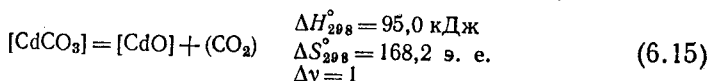
где второй сомножитель — бестемпературный коэффициент. Знак (+ или —) величины ΔH_{298}° в первом множителе определяет характер изменения константы равновесия. Если знак положителен (эндотермический процесс), то с ростом температуры константа равновесия увеличивается и равновесие смещается в сторону продуктов реакции. Напротив, если знак отрицателен (экзотермический процесс), то константа равновесия уменьшается, т. е. равновесие смещается в направлении исходных веществ. Мно-

житель $10^{\frac{\Delta S_{298}^\circ}{T}}$ в уравнении (6.14) выполняет роль коэф-

фициента, определяющего величину, но не направление смещения.

Степень и направление температурного смещения равновесия, как это видно из уравнения (6.14), зависит только от знака и величины ΔH_{298}° . Действительно, если $\Delta H_{298}^\circ = 0$, то константа равновесия не зависит от температуры. Чем больше отличается ΔH_{298}° от нуля, тем в большей степени величина константы зависит от температуры и тем значительно равновесие смещается при одном и том же изменении температуры.

В качестве примера рассмотрим процесс разложения карбоната кадмия. Этот процесс эндотермичен и сопровождается ростом энтропии (реакция идет с увеличением числа газовых молей):

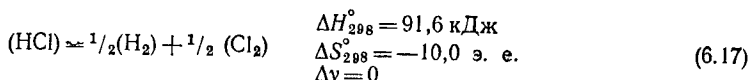


Используя основное уравнение термодинамики (5.12), находим K_p :

$$95,8T - RT \ln K_p = 95\,000 - T \cdot 168,2, \quad K_p = 10^{13,78} \cdot 10^{-\frac{4970}{T}}. \quad (6.16)$$

При подстановке численных значений температуры в уравнение (6.16) получаем значения константы равновесия (в Па): $T = 515 \text{ К} - K_p = 0,135 \cdot 10^5$; $T = 615 \text{ К} - K_p = 4,90 \cdot 10^5$. С ростом температуры равновесие (6.15) смещается вправо.

Для сравнения рассмотрим процесс, характеризующийся близким к процессу (6.15) значением теплового эффекта, но резко отличной величиной ΔS_{298}° :



Используя имеющиеся данные, напомним основное уравнение термодинамики и определим величину константы равновесия:

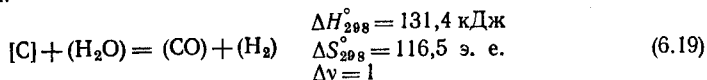
$$K_p = 0,3 \cdot 10^{\frac{-4790}{T}}, \quad (6.18)$$

В процессе (6.17) значение ΔS_{298}° составляет небольшую величину (поскольку реакция идет без изменения числа газовых молекул), поэтому и постоянный коэффициент в уравнении (6.18) очень мал. В результате при подстановке численных значений температуры в выражение (6.18) получают значения констант равновесия (6.17): при $515 \text{ К} - K_p = 1,5 \cdot 10^{-10}$; при $615 \text{ К} - K_p = 48 \cdot 10^{-10}$, на пятнадцать порядков меньше, чем в предыдущем примере.

Рассмотрим, как смещаются равновесия под воздействием изменения давления и концентраций. Выше отмечалось, что в пределах не очень больших давлений и концентраций константа равновесия не зависит от их изменения. Но входящие в выражение константы равновесия значения

равновесных давлений газообразных соединений могут существенно изменяться, т. е. равновесие может смещаться в ту или иную сторону.

Рассмотрим в качестве примера реакцию получения водяного газа:



Запишем для этого процесса уравнение $95,8 T - RT \ln K_p = 131\,400 - T \cdot 116,5$ и константу равновесия

$$K_p = \frac{p_{CO} p_{H_2}}{p_{H_2O}}. \quad (6.20)$$

Общее давление в системе идеальных газов согласно закону Дальтона выражается суммой парциальных давлений:

$$p_{\text{общ}} = p_{CO} + p_{H_2} + p_{H_2O}. \quad (6.21)$$

Из стехиометрии процесса (6.19) следует, что

$$p_{CO} = p_{H_2}. \quad (6.22)$$

Решая систему уравнений (6.20), (6.21) и (6.22), определим парциальные давления всех компонентов системы и вычислим степени взаимодействия:

$$\alpha = \frac{p_{CO} + p_{H_2}}{p_{\text{общ}}}.$$

После подстановки вычисленных значений парциальных давлений получается выражение

$$\alpha = \frac{2K_p}{p_{\text{общ}}} \left[\sqrt{1 + \frac{p_{\text{общ}}}{K_p}} - 1 \right]. \quad (6.23)$$

Как видно из уравнения (6.23) степень прохождения реакции α должна зависеть от $p_{\text{общ}}$. Так, для равновесия (6.19) при 1127 К и $K_p = 1$ имеет место следующая взаимосвязь:

$p_{\text{общ}}, \text{ Па}$	$1,013 \cdot 10^7$	$1,013 \cdot 10^6$	$1,013 \cdot 10^5$	$1,013 \cdot 10^3$
α	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$

Из примера следует, что с ростом давления уменьшается степень (или глубина) прохождения реакции и равновесие смещается в направлении исходных веществ.

Особенностью реакции (6.19) является то, что она идет слева направо с увеличением числа газообразных молекул. Именно поэтому возрастание общего давления в системе приводит к смещению равновесия в направлении уменьшения числа газовых частиц.

Если реакция идет без изменения числа газовых молекул, то степень ее прохождения не зависит от общего

давления, например:

$$(\text{HCl}) = \frac{1}{2}(\text{H}_2) + \frac{1}{2}(\text{Cl}_2), \quad K_p = \frac{p_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{p_{\text{HCl}}} \quad (6.24)$$

Здесь, как и в реакции (6.19),

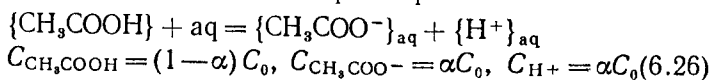
$$p_{\text{общ}} = p_{\text{HCl}} + p_{\text{H}_2} + p_{\text{Cl}_2} \quad \text{и} \quad \alpha = \frac{p_{\text{H}_2} + p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{общ}}} \quad (6.25)$$

Решая совместно три уравнения (6.24) и (6.25), находим

$$\alpha = \frac{2K_p}{2K_p + 1},$$

т. е. в выражении для степени прохождения реакции (6.24) отсутствует характеристика общего давления.

Если реакция идет не в газовой фазе, а в растворе, то вместо характеристики исходного давления в системе следует использовать исходную концентрацию вещества C_0 . Например, равновесие электролитической диссоциации уксусной кислоты в водном растворе

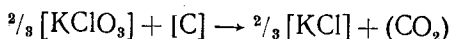


характеризуется следующим выражением для константы равновесия:

$$K_C = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} C_{\text{H}^+}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{C_0^2 \alpha^2}{C_0 (1 - \alpha)} = \frac{C_0^2 \alpha^2}{1 - \alpha}.$$

Поскольку уксусная кислота является слабым электролитом и процесс (6.26) идет неглубоко, можно приближенно считать, что $(1 - \alpha) \rightarrow 1$. В этом случае $K_C = C_0 \alpha^2$, откуда $\alpha = \sqrt{K_C / C_0}$, т. е. процесс, идущий с возрастанием числа частиц в растворе, с увеличением общей концентрации растворенного вещества будет смещаться в сторону образования исходного вещества.

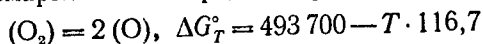
Необратимые процессы. Разновидностью химических реакций являются необратимые процессы, которые будучи проведены в прямом направлении не могут быть смещены в обратном только за счет изменения температуры и давления. В качестве примера рассмотрим широко известную необратимую реакцию горения угля в смеси с бертолетовой солью:



Для этого процесса, согласно данным таблиц, $\Delta H^0 = -422,6$ кДж, $\Delta S^0 = 167,8$ э. е. Уравнение энергии

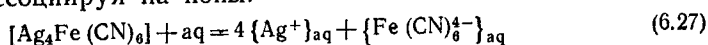
Гиббса для этой реакции $\Delta G_T^* = -422\,600 - T \cdot 167,8$, в котором одинаковые знаки слагаемых показывают, что при всех температурах этот процесс остается экзотергичным и константа его равновесия $K_p = p_{\text{CO}_2}$ даже при 0°C равна огромной, нереальной величине $K_p = 10^{90}$. Из приведенного примера следует, что необратимые процессы описывают характеристиками ΔH_{298}° и ΔS_{298}° разного знака, т. е. необратимыми будут все экзотермические реакции, идущие с увеличением энтропии. Примерами необратимых реакций могут служить горение порохов, взрыв бризантных веществ и детонаторов, разложение перекисных соединений и т. д.

С необратимыми реакциями не следует смешивать процессы обратимые, но при данных условиях практически до конца смещенные в одну из сторон. Например, при комнатной температуре невозможно заметить даже следов атомарного кислорода, образующегося за счет реакции



Однако при высоких температурах порядка 3000 K и выше это равновесие смещается в направлении образования атомарного кислорода и процесс этот обратим ($K_p = 1$ при 4230 K).

Одной из важнейших особенностей химического равновесия в сложных системах, где одновременно устанавливается не одно, а несколько равновесий, является взаимная зависимость этих равновесий, их *аддитивность* (простое сложение). Например, мало растворимая соль $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ в незначительной степени растворяется в воде, диссоциируя на ионы:

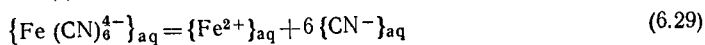


Константа этого равновесия при 25°C равна

$$K' = C_{\text{Ag}^+}^4 C_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}} = 1,5 \cdot 10^{-41}, \quad (6.28)$$

а энергия Гиббса, вычисленная с использованием этого значения, составит $\Delta G_1^\circ = -19,14 \cdot 298 \lg 1,5 \cdot 10^{-41} = -233\text{ кДж}$.

Но комплексный анион $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ при 25°C подвергается дальнейшей электролитической диссоциации:



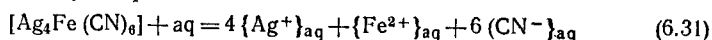
* Процессы могут быть экзо- или эндоэргичными, если они характеризуются отрицательными или положительными знаками ΔG_T° соответственно.

Константа равновесия (6.29) равна:

$$K'' = \frac{C_{\text{Fe}^{2+}} C_{\text{CN}^-}^6}{C_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}} = 5 \cdot 10^{-37}, \quad (6.30)$$

а энергия Гиббса $-\Delta G_2^\circ = -19,14 \cdot 298 \lg 5 \cdot 10^{-37} = 207,1$ кДж.

Равновесия (6.27) и (6.29) связаны между собой общей для них концентрацией $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ в растворе и в то же время независимы с точки зрения величин констант равновесия и значений всех термодинамических характеристик. Как независимые равновесия единой системы их можно суммировать:



Константа равновесия (6.31) равна произведению констант равновесий (6.28) и (6.30):

$$K''' = K'K'' = C_{\text{Ag}^+}^4 C_{\text{Fe}^{2+}} C_{\text{CN}^-}^6,$$

а энергия Гиббса ΔG_3° равна сумме энергий Гиббса: $\Delta G_3^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ = 440,2$ кДж.

Глава 7

Правило фаз Гиббса

Фазы, независимые компоненты и степени свободы системы.

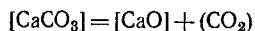
Формулировка правила фаз. Однокомпонентные системы.

Диаграмма состояния воды. Двухкомпонентные системы.

Общая характеристика растворов.

Независимые компоненты и степени свободы системы.

Представления о гомогенных и гетерогенных системах и фазах, изложенных в предыдущей главе, следует дополнить понятиями о компонентах и степенях свободы. *Компонентами называют индивидуальные вещества системы, концентрации которых определяют состав всех ее фаз, т. е. веществ в системе может быть больше, чем требуется для описания состава всех ее фаз. Например, при установлении равновесия*



система состоит из трех веществ, но для описания состава всех трех фаз достаточно знать любые два, их называют независимыми компонентами; состав третьей фазы легко определить, используя уравнение вещественного баланса. Из приведенного примера следует: *число независимых компонентов равновесной системы равно общему числу индивидуальных веществ минус число связывающих их уравнений*. При наличии химических реакций число независимых компонентов системы меньше числа индивидуальных веществ. Если же между веществами нет химического взаимодействия, то числа независимых компонентов и индивидуальных веществ совпадают (например, воздух состоит из такого же числа независимых компонентов, сколько сортов молекул входит в его состав).

Степенями свободы (С) равновесной системы называют те параметры, которые можно произвольно изменять, не меняя числа и природы фаз системы. Степенями свободы могут являться концентрации реагирующих веществ в фазах переменного состава (растворах), давление, температура.

Число степеней свободы определяют разностью между общим числом независимых переменных системы и числом уравнений, их связывающих. В приведенном выше примере общее число переменных равно двум (температура и давление CO_2 или его концентрация), уравнение одно, следовательно, число степеней свободы S данной системы равно: $2 - 1 = 1$.

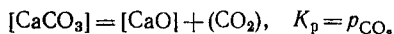
Количественное соотношение между числами степени свободы (S), фаз (Φ) и независимых компонентов (K), получившее название *правила фаз*, выведено В. Гиббсом (1876), оно имеет вид

$$S + \Phi = K + 2, \quad (7.1)$$

Здесь 2 — число переменных параметров системы (давление и температура). Использование этого правила помогает при изучении химических реакций и равновесных систем.

Рассмотрим некоторые конкретные примеры.

Пример 1. Система представлена равновесием

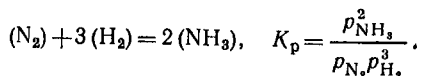


Число независимых компонентов K равно разности числа индивидуальных веществ и числа уравнений, их связывающих, следовательно, $K = 3 - 1 = 2$. В системе три фазы (две твердые и одна газообразная). Используя правило фаз (7.1), вычисляем число степеней свободы: $S = K + 2 - \Phi = 2 + 2 - 3 = 1$. Следовательно, в этой системе без изменения числа и природы фаз произвольно можно изменять только один

параметр. Если произвольно задать температуру, то этим уже будет использована единственная степень свободы и все другие параметры примут строго определенное, независимое от нашего желания значение.

Связь K_p с температурой и природой реагирующих веществ выражается уравнением $95,8T - RT \ln p_{\text{CO}_2} = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ$. Единственными переменными величинами в этом уравнении будут p_{CO_2} и T . Задав произвольно одну из них в качестве аргумента, получим строго определенное значение другой. Это и означает, что данная система имеет только одну степень свободы.

Пример 2. Пусть система представлена равновесием



Число независимых компонентов в ней равно $K = 3 - 1 = 2$, т. е. система двухкомпонентна. Все вещества системы газообразны, следовательно, фаза одна. Используя правило фаз (7.1), вычисляем число степеней свободы $C = K + 2 - 1 = 2 + 2 - 1 = 3$. Это означает, что три любых параметра этой системы могут быть заданы произвольно (всего таких параметров четыре: температура и три концентрации или парциальных давления) в следующих комбинациях: а) T , $p_{\text{общ}}$, p_{N_2} ; б) T , $p_{\text{общ}}$, p_{H_2} ; в) T , $p_{\text{общ}}$, p_{NH_3} ; г) p_{N_2} , p_{H_2} , p_{NH_3} ; д) $p_{\text{общ}}$, p_{N_2} , p_{H_2} ; е) $p_{\text{общ}}$, p_{N_2} , p_{NH_3} ; ж) $p_{\text{общ}}$, p_{H_2} , p_{NH_3} . Это легко понять, если записать выражение температурной зависимости константы равновесия:

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} = e^{-\frac{\Delta H_{298}^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_{298}^\circ + 95,8 \cdot 2}{R}}.$$

Следовательно, чтобы определить значение любой из переменных, нужно задать значения остальных трех.

Пример 3. Пусть система представлена ненасыщенным водным раствором хлористого натрия NaCl . В растворе, помимо молекул воды $\{\text{H}_2\text{O}\}$, имеются ионы $\{\text{Cl}^-\}_{\text{aq}}$ и $\{\text{Na}^+\}_{\text{aq}}$. Единственное связывающее их уравнение — $C_{\text{Na}^+} = C_{\text{Cl}^-}$.

Эта однофазная система представлена тремя индивидуальными формами соединений и одним уравнением, отсюда число независимых компонентов в этой однофазной системе равно $K = 3 - 1 = 2$.

Поскольку газовая фаза (пар над раствором) не входит в рассматриваемую систему (по условию), то в выражении правила фаз Гиббса число параметров должно стать на единицу меньше, т. е. $C + \Phi = K + 1$; тогда $C = 2 + 1 - 1 = 2$. Следовательно, данная система имеет две степени свободы — температуру и концентрацию раствора.

Однокомпонентные системы. Наиболее просты системы, состоящие из одного компонента. Каждая однокомпонентная система представлена единственным веществом, находящимся в различных агрегатных состояниях. Так, например, вода может существовать в парообразном, жидком и кристаллическом состояниях, каждое из которых устойчиво в определенных интервалах температуры и давления.

Переменными параметрами однокомпонентных систем могут служить только давление и температура, поскольку состав фаз по условию постоянен. Поэтому состояние однокомпонентных систем может быть представлено в виде зависимости давления от температуры:

$$p = e^{-\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}}.$$

Графическое изображение такой зависимости получило название диаграммы состояния или *фазовой диаграммы*

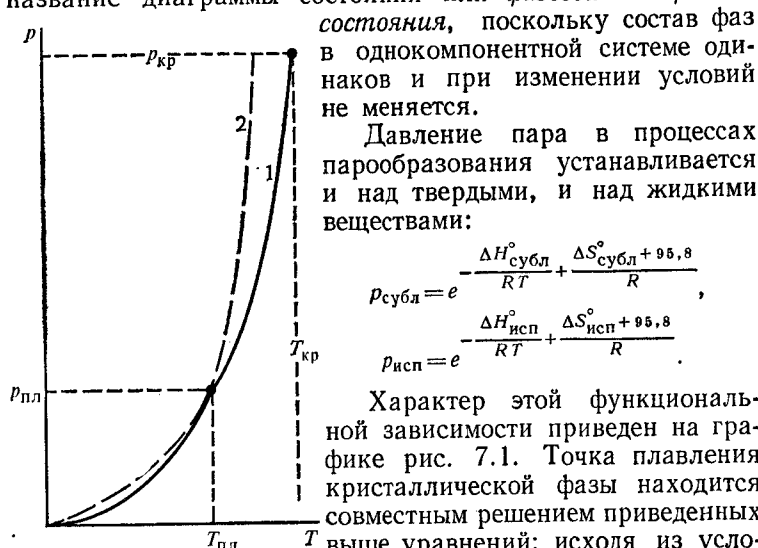


Рис. 7.1. Зависимость давления насыщенного пара от температуры над твердым (1) и жидким (2) веществами

состояния, поскольку состав фаз в однокомпонентной системе одинаков и при изменении условий не меняется.

Давление пара в процессах парообразования устанавливается и над твердыми, и над жидкими веществами:

$$p_{\text{субл}} = e^{-\frac{\Delta H_{\text{субл}}^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_{\text{субл}}^\circ + 95,8}{R}},$$

$$p_{\text{исп}} = e^{-\frac{\Delta H_{\text{исп}}^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_{\text{исп}}^\circ + 95,8}{R}}.$$

Характер этой функциональной зависимости приведен на графике рис. 7.1. Точка плавления кристаллической фазы находится совместным решением приведенных выше уравнений; исходя из условия равенства жидкой и кристаллической фаз должно выполняться условие $p_{\text{субл}} = p_{\text{исп}}$. В результате для точки плавления имеем

$$\Delta H_{\text{исп}}^\circ - T \Delta S_{\text{исп}}^\circ = \Delta H_{\text{субл}}^\circ - T \Delta S_{\text{субл}}^\circ,$$

или

$$[\Delta H_{\text{субл}}^\circ - \Delta H_{\text{исп}}^\circ] - T [\Delta S_{\text{субл}}^\circ - \Delta S_{\text{исп}}^\circ] = 0,$$

откуда

$$T_{\text{пл}} = \frac{\Delta H_{\text{субл}}^\circ - \Delta H_{\text{исп}}^\circ}{\Delta S_{\text{субл}}^\circ - \Delta S_{\text{исп}}^\circ}.$$

При переходе из кристаллического состояния в пар (сублимация) степень разупорядоченности движения частиц больше, чем при испарении (в жидкости беспорядочность

движения частиц больше, чем в кристаллах), поэтому величина $\Delta S_{\text{пл}}$ положительна:

$$\Delta S_{\text{пл}}^{\circ} = [\Delta S_{\text{субл}}^{\circ} - \Delta S_{\text{исп}}^{\circ}] > 0.$$

Поскольку температура может принимать только значения $T > 0$, величина $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$ всегда положительна:

$$\Delta H_{\text{пл}}^{\circ} = [\Delta H_{\text{субл}}^{\circ} - \Delta H_{\text{исп}}^{\circ}] > 0.$$

Точно так же обстоит дело с полиморфными превращениями, если они есть.

Зависимость температуры плавления чистых веществ от давления $p = f(T)$ можно определить уравнением Клаузиуса—Клайперона (приближенная форма):

$$\frac{p_2 - p_1}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}}{T(V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}})}.$$

В этом уравнении $V_{\text{ж}}$ и $V_{\text{тв}}$ являются объемами 1 моль соединения в расплавленном и кристаллическом состояниях соответственно. Если $V_{\text{ж}} > V_{\text{тв}}$, то правая часть уравнения положительна, если $V_{\text{ж}} < V_{\text{тв}}$ — то отрицательна.

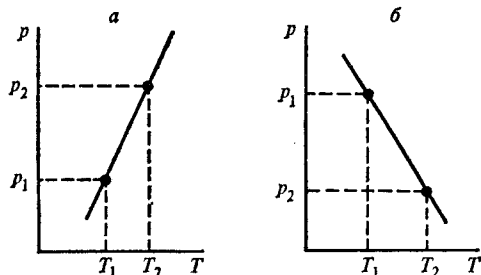


Рис. 7.2. Изменение наклона линии $p = f(T)$ при различных соотношениях удельных объемов твердого вещества и его расплава:

a — если $V_{\text{ж}} > V_{\text{тв}}$, то $\frac{dp}{dT} > 0$; *б* — если

$V_{\text{ж}} < V_{\text{тв}}$, то $\frac{dp}{dT} < 0$

На рис. 7.2, *a*, *б* показано, что каждому из условий соответствует определенный наклон линии $p = f(T)$. Крутой ход кривых в равновесии между двумя конденсированными фазами объясняют незначительной разностью $V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}}$.

Рассмотрим в качестве примера однокомпонентную систему вода—лед—пар. С точки зрения правила фаз

Гиббса для такой системы $C + \Phi = K + 2 = 3$. Следовательно, эта система максимально может быть трехфазной ($\Phi = 3$) при числе степеней свободы, равном нулю ($C = 0$). Этому случаю соответствует равновесие вода—лед—пар при строго определенных температуре (273 К) и давлении ($5,33 \cdot 10^2$ Па).

Равновесие двух фаз (испарение, сублимация) характеризуется одной степенью свободы (произвольны давление или температура). Двухфазные превращения описываются следующими уравнениями:

$$[\text{H}_2\text{O}] = (\text{H}_2\text{O}) - RT \ln p_{\text{H}_2\text{O}} = 49\,790 - T \cdot 236,8$$

$$\{\text{H}_2\text{O}\} = (\text{H}_2\text{O}) - RT \ln p_{\text{H}_2\text{O}} = 43\,930 - T \cdot 214,6$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = \{\text{H}_2\text{O}\} - 0 = 6008 - T \cdot 22,0$$

$(V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}}) = -1,62$ мл/моль (получено экспериментально). При использовании этих данных на рис. 7.3 построен

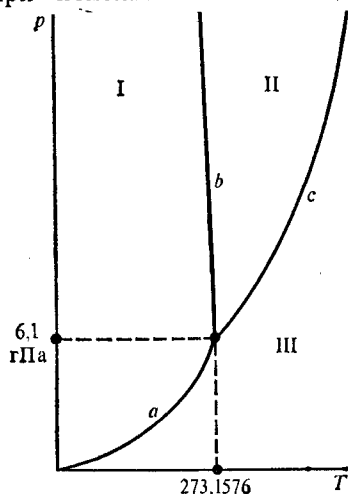


Рис. 7.3. Диаграмма состояния воды:

I — лед; II — вода; III — пар

график зависимости $p = f(T)$, получивший название *диаграммы состояния воды*. Линии (a), (b) и (c) отвечают равновесиям двух фаз: твердое вещество—пар; твердое вещество—жидкость; жидкость—пар соответственно. Точка пересечения трех кривых носит название *тройной точки*, она отвечает равновесию всех трех фаз, а участки диаграммы I, II и III отвечают однофазному равновесию с тремя степенями свободы. Линия (b) имеет отрицательный наклон, соответствующий отрицательному значению

$(V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}})$. Следовательно, при замерзании воды ее объем увеличивается. Этот известный факт объясняется тем, что кристаллическая структура льда содержит большое число пустот. При плавлении льда такая структура в значительной степени разрушается, пустоты заполняются молекулами воды и ее объем уменьшается. Веществ с такой аномалией известно немного; кроме воды можно назвать

элементарные висмут и галлий; из соединений — оксид бора. Все остальные вещества имеют положительный наклон линии b на диаграмме состояния.

Двухкомпонентные системы. Перейдем к характеристике более сложных, двухкомпонентных систем. С точки зрения правила фаз число степеней свободы в системах с $K=2$ может максимально быть равным 3, если $\Phi=1$. Это означает, что кроме таких переменных параметров системы, как давление и температура, появляется третий — концентрация раствора. Примером однофазных систем переменного состава, образованных двумя и более независимыми компонентами, служат растворы. Растворы образуются во всех агрегатных состояниях. Они могут быть газообразными, жидкими и твердыми.

Все газы в любых соотношениях между собой неограниченно растворимы. Только при низких температурах и очень высоких давлениях в некоторых газовых смесях наблюдается расслоение. В жидком состоянии ограничение растворимости наблюдают довольно часто. Однако с повышением температуры растворимость обычно возрастает, так что многие жидкие смеси, расслоенные на две фазы, с повышением температуры становятся однофазными. Наиболее важные группы жидких растворов следующие:

- 1) водные, неводные и органические растворы;
- 2) солевые расплавы галогенидных, кислородных и сульфидных соединений (при высоких температурах);
- 3) расплавы металлов (при высоких температурах).

В твердом состоянии ограничение в растворимости также имеет место. Известны три типа твердых растворов: *замещения*, *внедрения* и *вычитания*. Твердые растворы замещения обычно образуются двумя или несколькими различными элементами, так что в кристаллической структуре места атомов одного элемента неупорядоченно замещаются атомами второго элемента. В результате распределение каждого из элементов оказывается хаотическим, а соотношение между количествами атомов того и другого сорта — произвольным. Примерами твердых растворов замещения служат сплавы меди и никеля или смешанные кристаллы хлористого и бромистого натрия. Твердые растворы внедрения получают чаще всего при растворении небольших по размеру атомов неметаллов в металлической решетке, например раствор углерода в железе. В этом случае атомы неметаллов (H, B, C, O и др.) хаотически и в произвольных соотношениях располагаются в промежутках между атомами металла.

Твердые растворы вычитания, или *дефектные структуры*, характеризуются наличием пустот, которые размещаются хаотически и создают беспорядок в расположении мест, занятых атомами элементов. Примером таких структур служит сульфидный минерал пирротин, монотонно изменяющий свой состав в пределах $\text{FeS}_{1,09-1,16}$.

Общая характеристика растворов. Процесс растворения—сложный физико-химический акт, а не простое распределение частиц одного вещества между частицами другого, которое в какой-то степени применимо для описания разреженных газовых смесей. В жидких и твердых растворах частицы растворителя и растворенного вещества непосредственно взаимодействуют между собой и находятся на таких коротких расстояниях, как и в химических соединениях. Взаимодействие молекул растворителя с растворимым веществом зависит от сил разнообразной природы, за счет которых в растворе образуются устойчивые комплексные и полимерные соединения, способные существовать вне раствора,—*сольваты*, а в случае водных растворов—*гидраты*.

Одна из важнейших количественных характеристик растворов, связанная через закон действующих масс с энергетикой процессов растворения,— концентрация раствора. Поэтому целесообразно вспомнить некоторые наиболее используемые способы выражения концентраций, кроме уже упомянутых молярности и молярной доли следует знать массовую и объемную доли, моляльную концентрацию (моляльность), титр.

Поскольку процессы растворения имеют сложную химическую природу, законы, определяющие растворение и отражающие природу растворов, сложны. Для упрощения введено понятие *идеального раствора*, простейшими примерами которого могут служить разреженные газы. В реальных газах соотношение между объемом, давлением и температурой описывается уравнением Ван-дер-Ваальса

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT.$$

В этом уравнении слагаемые a/V^2 и b учитывают силовое взаимодействие между частицами газа. В разреженных газах при достаточно высокой температуре эти слагаемые столь незначительны по величине, что ими можно пренебречь с большой степенью точности. В результате получаем уравнение Клапейрона $pV = RT$, относящееся к разреженным газам, у которых тепловой эффект взаимодействия между частицами равен нулю.

Составляя смеси таких газов, можно убедиться в том, что для их взаимодействия справедливо условие $\Delta H_{298}^{\circ} = 0$ и полная аддитивность парциальных объемов и давлений, т. е.

$$p_{\text{общ}} = \sum p_i, \quad \Delta p_{\text{общ}} = p_{\text{общ}} - \sum p_i = 0;$$

$$V_{\text{общ}} = \sum V_i, \quad \Delta V_{\text{общ}} = V_{\text{общ}} - \sum V_i = 0.$$

Газовые растворы, которые образуются из составляющих их частей с нулевым тепловым эффектом, а объем их смеси в точности равен сумме объемов частей, получили название идеальных.

Для жидких и твердых растворов также существует понятие идеальности, в общем виде оно может быть сформулировано следующим образом: *идеальными называют растворы, которые образуются из составных частей при выполнении условий*

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 0 \quad \text{и} \quad \Delta V = 0. \quad (7.2)$$

Примерами идеальных растворов могут служить газовые смеси изотопов, а также все разбавленные растворы. И действительно, добавление к растворителю небольшого количества растворяемого вещества мало изменяет свойства растворителя и раствора, и условие идеальности (7.2) справедливо. Но свойства растворяемого вещества в таком растворе далеки от идеальных.

Концентрированные растворы по свойствам не близки к идеальным, однако для получения грубой качественной картины их можно описывать с помощью модели идеальных растворов. Для строгого решения производственных и научных задач требуется обязательное введение поправок на реальность.

Глава 8

Диаграммы растворимости

Ограниченная и неограниченная растворимость веществ в жидком растворителе. Диаграммы растворимости (плавкости) двухкомпонентных систем. Уравнение Шредера — Ле Шателье.

Раствор по сравнению с исходными веществами всегда обладает большей энтропией, так как беспорядочность расположения частиц в растворе всегда больше, чем

в чистых исходных веществах. Энтропию вещества в идеальном растворе можно вычислить из соотношения

$$S_i = S_i^\circ - R \ln N_i, \quad (8.1)$$

где S_i — энтропия 1 моль вещества i в растворе; S_i° — энтропия 1 моль этого же вещества в чистом виде; N_i — молярная доля вещества i в растворе. При определении энтропии идеального газового раствора величины энтропий отдельных компонентов суммируются (аддитивность энтропии).

Например, при стандартных условиях смешали газообразные 1 моль азота и 3 моль водорода так, что давление исходных компонентов и полученного газового раствора равно $1,013 \cdot 10^5$ Па. Требуется вычислить энтропию этого раствора.

Зная молярную долю исходных газов в смеси и используя значения S_{298}° из таблиц, находим сначала энтропию обоих компонентов в газовом растворе

$$S_{H_2} = 130,5 - 19,14 \lg 0,25 = 130,5 + 11,5 = 142 \text{ э. е.},$$

$$S_{N_2} = 247,7 - 19,14 \lg 0,75 = 247,7 + 2,4 = 250,1 \text{ э. е.},$$

а затем энтропию раствора заданного состава, которая равна

$$3S_{H_2} + S_{N_2} = 3 \cdot 142,0 + 250,1 = 676,1 \text{ э. е.}$$

Следовательно, энтропия данного газового раствора на 36,9 э. е. больше суммы энтропий исходных чистых веществ (639,2 э. е.).

Анализируя уравнение (8.1), находим, что выражение $R \ln N_i$ характеризует возрастание энтропии 1 моль вещества в идеальном растворе по сравнению с его энтропией в чистом состоянии, т. е.

$$\Delta S_i = -R \ln N_i.$$

Умножив правую и левую части этого уравнения на температуру газа, получаем

$$T\Delta S_i = -RT \ln N_i, \text{ или } -T\Delta S_i = RT \ln N_i. \quad (8.2)$$

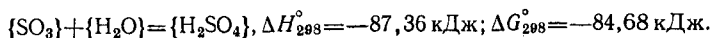
Поскольку при образовании идеального раствора должно выполняться условие $\Delta H^\circ = 0$, выражение (8.2) представляет собой энергию Гиббса этого процесса:

$$\Delta G_i^\circ = -T\Delta S_i^\circ = RT \ln N_i. \quad (8.3)$$

По определению $N_i \leq 1$, значит, правая часть уравнения (8.3) всегда является отрицательной величиной и, следовательно, процесс растворения экзотергичен, причем экзотергичность растет с повышением температуры. Так, в приведенном выше примере работа растворения 1 моль H_2 и 3 моль N_2 равна при 298° К $\Delta G_{298}^\circ = -298 \cdot 18,7 =$

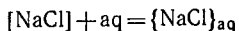
$= -5573$ Дж, при 500 К $\Delta G_{500}^{\circ} = -9350$ Дж. Такой экзоэргический эффект характеризует неограниченную взаимную растворимость водорода и азота.

Экзотермическое и одновременно экзоэргическое взаимодействие компонентов при растворении еще больше способствует этому процессу и может приводить к образованию устойчивых форм химических соединений. В качестве примера можно привести систему



Ограниченная растворимость веществ. Напротив, эндотермическое взаимодействие компонентов часто, хотя и не всегда, приводит к ограничению растворимости. Так, процесс растворения NH_4NO_3 эндотермичен ($\Delta H_{298}^{\circ} = 25,8$ кДж) и в небольшой степени экзоэргичен ($\Delta G_{298}^{\circ} = -6,7$ кДж), но характеризуется высокой растворимостью. Однако для ряда солей возрастающая эндотермичность растворения сопровождается уменьшением растворимости: NaCl , NaHCO_3 , PbI_2 .

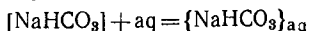
Растворение хлористого натрия в воде



слабо эндотермично ($\Delta H_{298}^{\circ} = 3,76$ кДж). Этому соответствует ограниченная растворимость NaCl в воде (в $100\text{ г H}_2\text{O}$ при 25°C до насыщения растворяется 36 г , при 100°C — $39,4\text{ г NaCl}$). Зависимость растворимости от температуры может быть получена из уравнения

$$\Delta G_T^{\circ} = -RT \ln C_{\text{NaCl}} = 3760 - T \cdot 43,1.$$

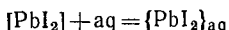
Растворение гидрокарбоната натрия в воде



более эндотермично ($\Delta H_{298}^{\circ} = 17,2$ кДж), этому соответствует еще большее ограничение растворимости (при 25°C в $100\text{ г H}_2\text{O}$ растворяется $10,4\text{ г}$, при 100°C — $24,3\text{ г NaHCO}_3$). Зависимость растворимости от температуры

$$\Delta G_T^{\circ} = -RT \ln C_{\text{NaHCO}_3} = 17\,200 - T \cdot 53,1.$$

И, наконец, процесс растворения малорастворимого иодистого свинца в воде



еще более эндотермичен ($\Delta H_{298}^{\circ} = 64,9$ кДж) чему соответствует его малая растворимость (при 25°C в $100\text{ г H}_2\text{O}$ растворяется $0,076\text{ г}$, при 100°C — $0,436\text{ г PbI}_2$), ее температурная зависимость $\Delta G^{\circ} = -RT \ln C_{\text{PbI}_2} = 64\,900 - T \cdot 63,2$.

Пределом ограниченной растворимости является равновесие между кристаллическим веществом (одна фаза) и его насыщением раствором (вторая фаза) при условии

постоянства давления и температуры. Рассмотрим равновесие растворимости газа в жидкости на примере системы хлористый метил—вода. Это равновесие и его константа могут быть записаны следующим образом:



$$K_C = \frac{C_{\text{CH}_3\text{Cl}} (\text{в воде})}{C_{\text{CH}_3\text{Cl}} (\text{в газе})} \quad (8.5)$$

В табл. 8.1 приведены значения растворимости CH_3Cl в воде, из которой следует, что при увеличении давления адекватно изменяются концентрации хлористого метила в воде, в связи с чем константа равновесия при заданной температуре остается практически постоянной.

Т а б л и ц а 8.1. Растворимость (CH_3Cl) в воде при 25°C в кмоль/м³

В газе C_1	В воде C_2	$K_C = \frac{C_2}{C_1}$
0,111	0,0287	0,258
0,309	0,0801	0,259
0,407	0,1059	0,260
0,504	0,1308	0,259

Константа равновесия (8.5) не зависит от давления, строго сохраняется при каждой заданной температуре и является математическим выражением закона Генри. Отклонение от него наблюдается лишь при достаточно высоких значениях p и C , когда в системе существенно нарушаются условия идеальности.

Используя значение константы равновесия (8.4), можно вычислить величину ΔG_{298}° равновесия при 25°C :

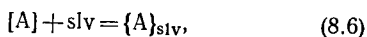
$$\Delta G_{298}^\circ = -R298 \ln \frac{C_2}{C_1} = -19,14 \cdot 298 \lg 0,259 = 7,7 \text{ кДж.}$$

Полученная величина указывает на эндоэргический процесс растворения хлористого метила в воде, что и определяет ограниченный характер такой растворимости.

Ограниченная взаимная растворимость жидкостей также наблюдается в тех случаях, когда их смещение сопровождается эндотермическим тепловым эффектом. При этом вся смесь разделяется на два слоя, две взаимно насыщенные фазы. С повышением температуры взаимная растворимость обеих фаз возрастает, так что их составы посте-

пенно сближаются и при некоторой температуре делаются одинаковыми, т. е. двухфазная система превращается в однофазную. Согласно графику, представленному на рис. 8.1, при температуре T_1 в равновесии находятся две жидкие фазы состава N' и N'' . В точке K , при критической температуре растворения $T_{кр}$, система из двухфазной превращается в однофазную.

Растворимость твердых веществ в жидкостях в общем случае описывается схемой



где slv — растворитель (сокращенное от solvent). Константа равновесия этого процесса имеет вид $K_N = N_A$, где N_A — молярная доля вещества A в растворе.

Температурная зависимость растворимости твердых тел следует из основного уравнения термодинамики, записанного применительно к равновесию растворимости (8.6):

$$-RT \ln N_A = \Delta H_A^\circ - T\Delta S_A^\circ, \quad (8.7)$$

где ΔH_A° и ΔS_A° — тепловой эффект и изменение энтропии растворимости.

Диаграммы плавкости двухкомпонентных систем. Молярные доли каждого из веществ A и B в растворе связаны соотношением $N_A + N_B = 1$. Этот способ выражения концентраций раствора удобен для графического изображения взаимной ограниченной растворимости, представленной на рис. 8.2. Если некоторый отрезок прямой, принятый за 1, считать характеристикой полного состава раствора, то отдельные части отрезка будут графическим выражением молярных долей компонентов в растворе.

Если в качестве функции использовать температуру равновесной растворимости, а в качестве аргумента — средний состав системы, то, исходя из уравнения (8.7), получим соотношение

$$T_A = \frac{\Delta H_A^\circ}{\Delta S_A^\circ - R \ln N_A}. \quad (8.8)$$

В этом уравнении ΔH_A° представляет собой сумму теплоты плавления кристаллов A и теплоты растворения полу-

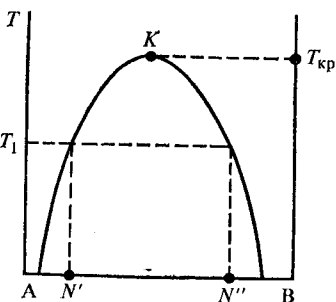


Рис. 8.1. Диаграмма ограниченной взаимной растворимости двух жидкостей: A и B — компоненты, K — критическая точка растворимости

чившегося расплава в компоненте В, т. е.

$$\Delta H_A^\circ = \Delta H_{\text{пл}}^\circ(A) + \Delta H_{\text{слв}}^\circ(A);$$

аналогично этому

$$\Delta S_A^\circ = \Delta S_{\text{пл}}^\circ(A) + \Delta S_{\text{слв}}^\circ(A).$$

Если считать образующийся раствор (расплав) идеальным, то $\Delta H_{\text{слв}}^\circ(A) = 0$. Значение $\Delta S_{\text{слв}}^\circ(A)$ в случае идеального раствора не равно нулю, но при малых содержа-

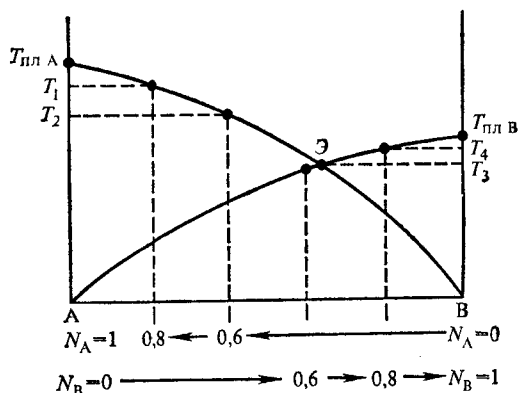


Рис. 8.2. Построение диаграммы растворимости (плавкости) в системе двух компонентов А и В, образующих одну эвтектику (Э)

ниях компонента В в растворе стремится к нулю. При выполнении этих условий можно принять, что $\Delta H_A^\circ \rightarrow \Delta H_{\text{пл}}^\circ[A]$ и $\Delta S_A^\circ \rightarrow \Delta S_{\text{пл}}^\circ[A]$. Исходя из этого, в уравнении (8.8) сделаем подстановку

$$\Delta S_A^\circ = \frac{\Delta H_{\text{пл}}^\circ(A)}{T_{\text{пл}}[A]}$$

и получим

$$T = \Delta H_{\text{пл}}^\circ[A] \left[\frac{\Delta H_{\text{пл}}^\circ[A]}{T_{\text{пл}}[A]} - R \ln N_A \right]^{-1}. \quad (8.9)$$

Зададим N_A значения, отличные от единицы. Так, например, при $N_A = 0,8$ уравнение (8.9) примет вид

$$T_1 = \Delta H_{\text{пл}}^\circ[A] \left[\frac{\Delta H_{\text{пл}}^\circ[A]}{T_{\text{пл}}[A]} + 0,44 \right]^{-1}, \text{ т. е. } T_1 < T_{\text{пл}}[A];$$

при $N_A = 0,6$

$$T_2 = \Delta H_{\text{пл [A]}}^{\circ} \left[\frac{\Delta H_{\text{пл [A]}}^{\circ}}{T_{\text{пл [A]}}} + 1,02 \right]^{-1}, \text{ т. е. } T_2 < T_1.$$

При $N_A = 0$ уравнение (8.9) обращается в нуль. Таким образом, в интервале от $N_A = 1$ до $N_A = 0$ температура равновесной растворимости уменьшается от $T_{\text{пл [A]}}$ до нуля (см. рис. 8.2).

В той же системе, состоящей из компонентов А и В, в области, обогащенной компонентом В, все приведенные выше рассуждения должны повториться в отношении равновесной растворимости кристаллов компонента В:

$$T = \Delta H_{\text{пл [В]}}^{\circ} \left[\frac{\Delta H_{\text{пл [В]}}^{\circ}}{T_{\text{пл [В]}}} - R \ln N_B \right]^{-1}.$$

Точно так же при $N_B = 1$ $T_B = T_{\text{пл [В]}}$;

$$\text{при } N_B = 0,8 \quad T_3 = \Delta H_{\text{пл [В]}}^{\circ} \left[\frac{\Delta H_{\text{пл [В]}}^{\circ}}{T_{\text{пл [В]}}} + 0,44 \right]^{-1};$$

$$\text{и при } N_B = 0,6 \quad T_4 = \Delta H_{\text{пл [В]}}^{\circ} \left[\frac{\Delta H_{\text{пл [В]}}^{\circ}}{T_{\text{пл [В]}}} + 1,02 \right],$$

т. е. $T_{\text{пл [В]}} > T_3 > T_4$.

В результате на графике рис. 8.2 получают две наклонные линии, пересекающиеся в точке Э, которая получила название *точки эвтектики*, наклонные линии называют линиями равновесной кристаллизации или *ликвидуса* (от лат. «жидкий»). Отрезки АЭ и ВЭ на этом графике не реализуются, так как не имеют физического смысла и не отвечают условиям равновесия. В результате получается диаграмма растворимости или диаграмма плавкости эвтектического типа, которая отдельно представлена на рис. 8.3.

Любая точка, нанесенная на эту диаграмму, имеет конкретный смысл с позиций функциональной зависимости состав—свойство. Такая точка на диаграмме получила название *фигуративной*, ей отвечает строго определенный состав однофазной системы или средний состав двух- или трехфазной системы. Рассмотрим движение фигуративной точки *a* на графике рис. 8.3. Точка *a* характеризует расплав состава N_A при температуре T_1 . При снижении температуры до T_2 фигуративная точка *a* перемещается на линию равновесной растворимости в положение точки *a'*. При этом из раствора выделяется нич-

тожно маленький кристаллик А, но так как он исчезающе мал, оставшийся раствор не изменяет своего состава. Таким образом, начиная с точки a' и ниже имеет место равновесие двух фаз — раствора (расплава) и кристаллов компонента А. На диаграмме точкам a'' , a''' , a'''' и a''''' не соответствует фаза состава N_A . Эти точки характеризуют только средний состав двухфазной системы, состоящей из кристаллов компонента А и расплава состава N' (при T_3), N'' (при T_4) и N_3 (при T_3).

При снижении температуры истинная фигуративная точка может перемещаться только вдоль линии ликвидуса, проходя последовательно точки b' , b'' , b''' . При

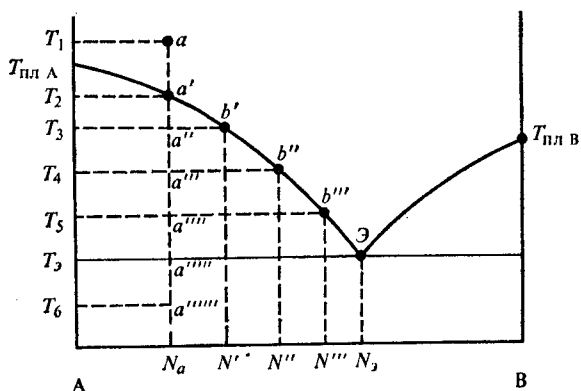


Рис. 8.3. Анализ диаграммы плавкости с эвтектикой

этом в расплаве не только снижается температура (T_3 , T_4 , T_6), но и все в больших количествах выпадают кристаллы А, так что остающийся расплав все более обедняется компонентом А (составы N' , N'' , N'''). В точке эвтектики линия кристаллизации компонента А пересекается с линией кристаллизации компонента В. Следовательно, в точке эвтектики в равновесии находятся три фазы: кристаллы А, В и расплав, а число степеней свободы, согласно правилу фаз Гиббса, равно: $C = K + 1 - \Phi = 2 + 1 - 3 = 0$. Это означает, что пока в равновесии существуют все три фазы, температура изменяться не может. При дальнейшем снижении температуры ниже точки эвтектики наблюдается исчезновение фазы расплава. В этом случае эвтектический расплав затвердевает целиком в виде смеси мелких кристаллов А и В.

Рассмотрев подробно один из простейших типов диаграмм растворимости (плавкости), дадим краткий обзор диаграмм с различным характером взаимодействия в двухкомпонентных системах. Известны системы, в которых компоненты А и В образуют бинарные соединения состава A_mB_n , плавящиеся конгруэнтно. Представим себе,

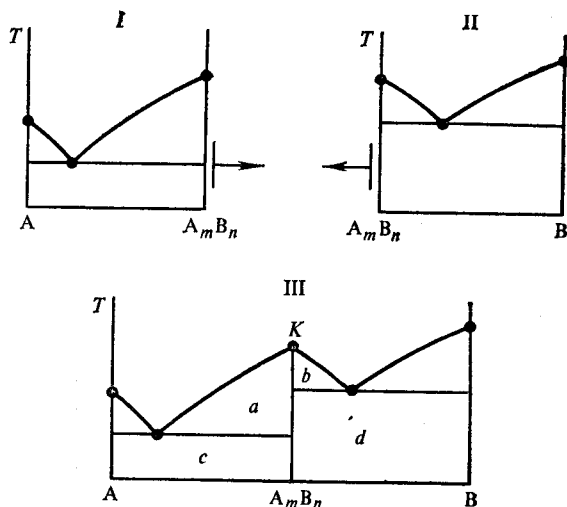


Рис. 8.4. Построение диаграммы плавкости для случая образования в кристаллической фазе двойного соединения A_mB_n с конгруэнтной точкой плавления:

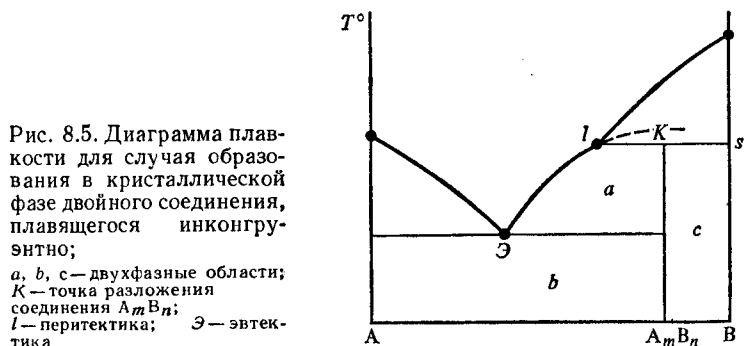
a, b, c, d —двухфазные области «разрыва сплошности»;
 I, II —двухкомпонентные системы с одним общим компонентом;
 III —совмещенная двухкомпонентная система; K —температура конгруэнтного плавления

что имеются две независимые бинарные системы с простыми эвтектиками, образованные компонентами А— A_mB_n (рис. 8.4, I) и A_mB_n —В (рис. 8.4, II). Обе системы можно совместить по общему компоненту, как это показано на рис. 8.4, III. В результате получается новая система А—В, в которой компоненты образуют индивидуальное соединение A_mB_n с температурой плавления T_K . Поскольку в этой точке плавления K составы расплава и кристаллов соединения A_mB_n совпадают, она называется *конгруэнтной*. На диаграмме рис. 8.4, в выше линии ликвидуса расположена гомогенная область расплава. Все остальные поля гетерогенные. В областях a и b в равновесии находятся две фазы—кристаллы A_mB_n и расплав, в области c —кри-

сталлы A и A_mB_n , в области d —также две фазы—кристаллы A_mB_n и B .

На рис. 8.5 приведена несколько иная диаграмма плавкости в бинарной системе, здесь так же, как и в предыдущем случае, компоненты образуют бинарное соединение A_mB_n , которое при нагревании разлагается, не достигая температуры конгруэнтного плавления.

В этом случае линия ликвидуса располагается выше $T_{пл}$ двойного соединения, т. е. выше предполагаемого максимума (см. рис. 8.5, пунктирная линия). При этом пересечения линий ликвидуса оказываются расположенными



по одну сторону от состава двойного соединения. Точка пересечения e получила название *перитектики*. Как видно из графика, нагревание кристаллов A_mB_n при температуре перитектики приводит к разложению этого соединения на кристаллы B и расплав, обогащенный компонентом A . Некоторые области на этой диаграмме требуют пояснения. Так, в области a в равновесии находятся расплав и кристаллы A_mB_n , в области b —кристаллы A и A_mB_n , в области c —кристаллы A_mB_n и B .

Если компоненты двойной системы и химическое соединение, образуемое ими, ограниченно растворимы между собой, то получается тип диаграммы, приведенный на рис. 8.6. На этом рисунке заштрихованные участки являются гомогенными областями твердых растворов (ограниченных). Область I—твердый раствор соединения A_mB_n и кристаллов A ; II и III—твердый раствор компонентов A и B соответственно и кристаллов A_mB_n ; IV—твердый раствор A_mB_n и кристаллов B . В областях a и b равновес сосуществуют жидкие и твердые растворы.

В случае, если неограниченная растворимость наблюдается не только в жидком, но и в твердом состоянии, вид диаграмм плавкости (растворимости) будет таким, как показано на рис. 8.7. Если на этом графике провести горизонталь (условие постоянства температуры T_1),

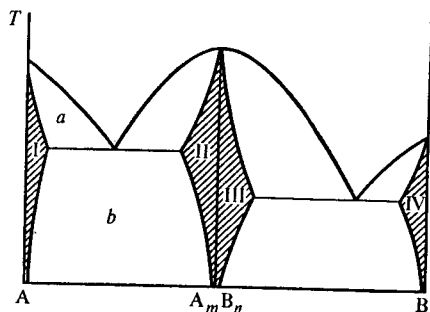


Рис. 8.6. Диаграмма плавкости для случая ограниченной растворимости компонентов в твердых фазах: I — IV — области твердых растворов; a, b — двухфазные области разрыва сплошности

то в области II интервал составов от N'_B до N''_B будет соответствовать двум растворам: жидкому, состава N'_B и твердому, состава N''_B . В областях I и III система характеризуется наличием жидкого и твердого растворов.

В качестве конкретного примера диаграммы плавкости двухкомпонентной системы можно привести диаграмму системы Ca—Al, изображенную на рис. 8.8. Из диаграммы плавкости видно, что компоненты системы образуют два химических соединения определенного состава Al_2Ca и Al_3Ca , а также твердый раствор α на основе алюминия. Соединение Al_2Ca *конгруэнтно* плавится при температуре (1079°), соединение Al_3Ca плавится *инконгруэнтно* (плавление с разложением) при температуре около 700°C. В системе имеется две эвтектики и узкая область твердого раствора α с небольшой растворимостью Al_3Ca в металлическом алюминии. Выводы, сделанные на основе вида диаграммы плавкости, важны как в научном, так и в практическом отношении.

Уравнение Шредера — Ле Шателье. Исходя из данных по растворимости веществ при различных температурах, можно вычислить теплоту плавления растворенного вещества. Для этого воспользуемся уравнением (8.7), которое решим относительно двух составов равновесного раствора. Для плавления чистого вещества А, т. е. для случая $N_A = 1$, это уравнение принимает вид

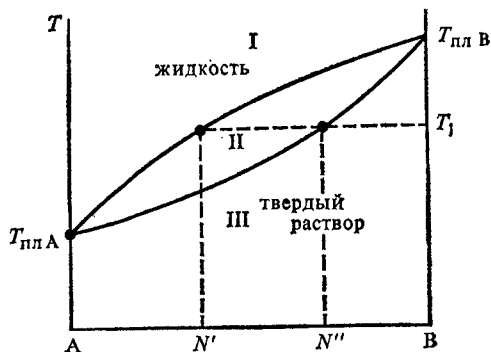
$$\Delta H_A^\circ - T_{пл} [A] \Delta S_A^\circ = 0.$$

Для идеального раствора при условии $N_A < 1$ справедливо соотношение

$$\lg N_A = \frac{\Delta H_{\text{пл}}^\circ [A]}{19,14} \left(\frac{1}{T_{\text{пл}} [A]} - \frac{1}{T} \right), \quad (8.10)$$

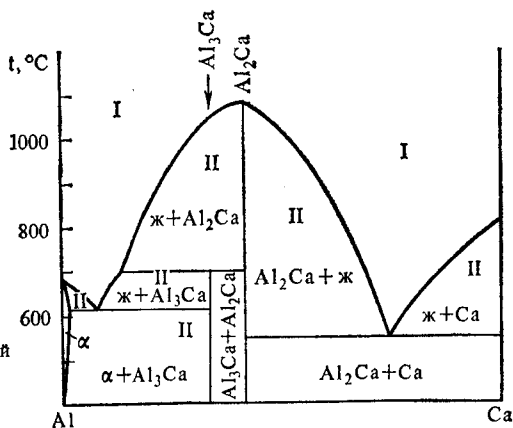
где $\Delta H_{\text{пл}}^\circ [A]$ — теплота плавления кристаллов A; $T_{\text{пл}} [A]$ — температура плавления кристаллов A; T — температура

Рис. 8.7. Диаграмма плавкости с неограниченной растворимостью в жидкой (I) и твердой (III) фазах, II — область сосуществования двух фаз



равновесия раствора состава N_A с кристаллами A. Соотношение (8.10) получило название *уравнения Шредера — Ле Шателье*. Оно описывает равновесие растворимости

Рис. 8.8. Диаграмма плавкости системы алюминий — кальций: I — жидкость; II — двухфазные области с расплавом; d — твердый раствор; остальные поля — кристаллические, двухфазные области



в двойных системах при условии, что в твердом состоянии взаимодействие отсутствует, а в жидком наблюдается взаимная растворимость веществ при различных температурах, если известны $\Delta H_{\text{пл}}^\circ$ и температура плавления

растворителя, т. е. если можно построить линию ликвидуса.

Следует отметить, что вопросы растворимости одних веществ в других имеют большое практическое значение, поэтому термический анализ занимает важное место в физической химии. Методы термического анализа в настоящее время широко используют в химии, физике, минералогии, почвоведении, агрономии, геологии, металловедении. Термический анализ получил распространение при изучении строительных материалов, керамики, стекла, металлических сплавов, солевых систем, пищевых продуктов, пластмасс, смазочных масел, топлива и т. д.

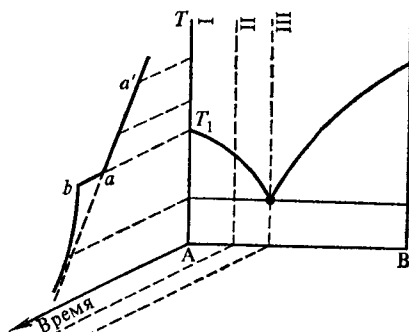


Рис. 8.9. Построение диаграммы плавкости по кривым нагревания и охлаждения. Кривая охлаждения расплава компонента А:

I—III—разрезы; $a-b$ —остановка температуры (T_1) при кристаллизации компонента А

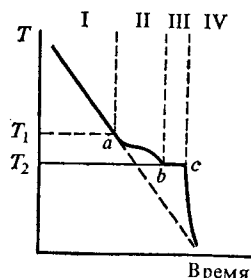


Рис. 8.10. Кривая охлаждения двухкомпонентного расплава:

I—IV—разрезы

Основным приемом построения диаграмм плавкости служит построение кривых нагревания и охлаждения. Практически это осуществляется непрерывным измерением температуры линейно охлаждаемой или нагреваемой реакционной смеси. На рис. 8.9 приведен вид кривых охлаждения двухкомпонентного расплава в системе с простой эвтектикой. Для чистого вещества А (разрез I) кривая охлаждения имеет вид, приведенный на рис. 8.9. Участок линии $a'-a$ соответствует охлаждению расплава. При температуре T_1 в точке a начинается кристаллизация расплавленного чистого вещества А. Поскольку равновесие двух фаз—жидкой и кристаллической—в однокомпонентной системе (вещество А чистое) с точки зрения правила фаз Гиббса характеризуется числом степеней

свободы, равным нулю, затвердевание всей массы расплава А должно происходить при постоянной температуре T_1 ; горизонтальный отрезок ab соответствует времени затвердевания расплава А при температуре T_1 .

С точки b и ниже затвердевшая масса начинает монотонно остывать. Этому соответствует участок $b-b'$ кривой.

Разрезу диаграммы по линии II соответствует кривая охлаждения, приведенная на рис. 8.10. Здесь участок кривой II отвечает кристаллизации компонента А из расплава, точка a при T_1 соответствует началу кристаллизации, весь участок ab характеризует движение фигуративной точки вдоль линии ликвидуса и возрастающее количество выпавших кристаллов А. Точка b при T_2 соответствует эвтектике (см. рис. 8.2), где начинается кристаллизация эвтектического расплава по всему объему (участок III). С точки зрения правила фаз число степеней свободы системы на участке III, т. е. в эвтектической точке, равно $C = K + 1 - \Phi = 2 + 1 - 3 = 0$, что соответствует равновесию трех фаз (расплав, кристаллы А и В). Отсюда постоянство температуры на участке bc . После затвердевания эвтектики (участок IV) смесь кристаллов начинает монотонно охлаждаться ($C = 2 + 1 - 2 = 1$).

Разрезу диаграммы по составу эвтектики III (рис. 8.9) соответствует кривая охлаждения чистого вещества, так как эвтектический расплав затвердевает при строго определенной температуре.

В современной экспериментальной химии метод изучения и построения диаграмм плавкости выступает как частный случай физико-химического анализа, который позволяет определить совокупность свойств, являющихся функцией состава системы. К числу таких свойств, кроме температур кристаллизации (растворимости), следует отнести кристаллическую структуру фаз (отсюда рентгеноструктурный анализ), электрическую проводимость (кондуктометрический анализ), потерю массы за счет разложения с образованием легколетучих компонентов (гравиметрический анализ), давление насыщенного пара (тензиметрический анализ) и т. д.

Идея физико-химического анализа была высказана еще М. В. Ломоносовым в 1752 г. в его работе «Введение в истинную физическую химию». Однако эта работа была опубликована только в 1904 г. и физико-химический анализ был предложен независимо от нее во второй половине XIX в. в результате работ Д. К. Чернова, Д. В. Гиббса, Д. И. Менделеева, Д. П. Коновалова, определивших интенсивное развитие этого направления в связи с потребностями бурно растущей

техники. Дальнейший подъем и огромная его популярность связаны с именами А. Ле Шателье, Г. Розебома, Г. Таммана и особенно с именем Н. С. Курнакова, создавшего теоретическую и экспериментальную базу физико-химического анализа и целую научную школу, представители которой успешно продолжают и развивают это важное направление.

Глава 9

Законы Рауля

Криоскопический закон. Дифференциально-термический анализ. Эбуллиоскопический и тоноскопический законы. Ректификация.

Криоскопический закон. Из уравнения Шредера—Ле Шателье (8.10) и вида диаграммы плавкости с одной эвтектикой (см. рис. 8.3) следует, что между концентрацией раствора N_A и понижением температуры его затвердевания ($T_{пл[A]} - T$) существует количественная взаимосвязь

$$\ln N_A = \frac{\Delta H_{пл[A]}^\circ}{R} \left[\frac{T - T_{пл[A]}}{TT_{пл[A]}} \right] = - \frac{\Delta H_{пл[A]}^\circ}{R} \frac{\Delta T}{TT_{пл[A]}}, \quad (9.1)$$

где N_A — молярная доля растворителя в растворе; ΔT — разность температуры замерзания растворителя и раствора; $\Delta H_{пл[A]}^\circ$ — теплота плавления растворителя; $T_{пл[A]}$ — температура плавления растворителя. Формула (9.1) строга лишь в области очень разбавленного раствора компонента В, так как только такой раствор ведет себя как идеальный. Для него справедливо условие $N_B = (1 - N_A) \ll 1$ или $N_A = (1 - N_B) \rightarrow 1$. В этом случае величина ΔT очень мала и значения T и $T_{пл[A]}$ близки между собой. Это означает, что в знаменателе дроби уравнения (9.1) произведение температуры может быть заменено квадратом температуры плавления компонента А $TT_{пл[A]} \approx T_{пл[A]}^2$, и уравнение (9.1) можно записать следующим образом:

$$\ln(1 - N_B) = - \frac{\Delta H_{пл[A]}^\circ}{R} \frac{\Delta T}{T_{пл[A]}^2}. \quad (9.2)$$

В уравнении (9.2) по условию величина $N_B \ll 1$, в таком случае левая часть этого уравнения может быть разложена в ряд Маклорена, известного из курса математики, и с достаточной степенью точности определяется первым членом этого ряда. Так, функцию $\ln(1 - x)$ можно пред-

ставить в виде ряда $\ln(1-x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots$, область применимости которого определяется условием $-1 < x \leq 1$. Следовательно,

$$\ln(1-N_B) \approx -N_B. \quad (9.3)$$

Отсюда, подставив выражение (9.3) в (9.2), получаем

$$N_B = \frac{\Delta H_{\text{пл}}^{\circ} [A]}{R} \frac{\Delta T}{T_{\text{пл}}^2 [A]},$$

или

$$\Delta T = \left[\frac{RT_{\text{пл}}^2 [A]}{\Delta H_{\text{пл}}^{\circ} [A]} \right] N_B. \quad (9.4)$$

Поскольку выражение в скобках есть величина постоянная для каждого растворителя, ее называют криоскопической постоянной $E'_{\text{кр}}$, т. е.

$$\Delta T = E'_{\text{кр}} N_B. \quad (9.5)$$

Уравнение (9.5) является математическим выражением *криоскопического закона Рауля*, который формулируется следующим образом: *для разбавленных растворов понижение температуры замерзания по сравнению с чистым растворителем прямо пропорционально молярной доле растворенного вещества*. На этом законе основан криоскопический метод определения молекулярной массы веществ в растворах.

Произведем некоторые преобразования в выражении (9.4). По определению

$$N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B},$$

где n — число молей соответствующего компонента в растворе. Поскольку, по условию, раствор разбавленный, справедливо соотношение $n_B \ll n_A$, тогда

$$N_B \approx \frac{n_B}{n_A} = \frac{m_B}{M_B n_A}, \quad (9.6)$$

где m_B — масса растворенного вещества; M_B — его молекулярная масса. Используя выражения (9.5 и 9.6), получаем

$$M_B = E'_{\text{кр}} \frac{m_B}{n_A \Delta T} = E_{\text{кр}} \frac{m_B}{\Delta T},$$

т. е. молекулярная масса вещества в разбавленном растворе обратно пропорциональна величине понижения температуры замерзания раствора ΔT . Таким образом, зная для каждого растворителя величину $E_{кр}$, задав m_B , экспериментально определив величину ΔT в приборе (криоскопе), находят M растворенного вещества.

Как уже отмечалось (см. гл. 8), помимо термического анализа, в котором превращения в системах различной сложности связывают только с температурой, существуют другие варианты физико-химического анализа, в частности *тензиметрический анализ*. В нем в качестве основных параметров, зависящих от состава системы, выступают либо давление насыщенного пара (при $T = \text{const}$), либо температура кипения раствора (при $p = \text{const}$). Напомним, что температурой кипения называют такую температуру, при которой давление насыщенного пара равно внешнему давлению. Если внешнее давление равно 1013 гПа, то температуру кипения ($T_{кип}$) называют *нормальной точкой кипения* ($T_{н\text{тк}}$).

Эбуллиоскопический закон. Пусть имеется разбавленный (идеальный) ненасыщенный раствор труднолетучего вещества В в жидком легколетучем растворителе А. Условие разбавленности позволяет рассматривать такую систему, как идеальную. Насыщенный пар над этим раствором состоит по условию только из частиц сорта А, поэтому равновесие испарения может быть записано схемой $\{A + B\} = (A)$ или $\{A\}_B = (A)$. Константа этого равновесия и основное уравнение термодинамики примет вид

$$K' = \frac{p_A}{N_A} \quad -$$

и

$$RT_2 \ln \frac{p_A}{N_A} = \Delta H_A^\circ - T_2 \Delta S_A^\circ \quad (9.7)$$

При бесконечном разведении $N_A \rightarrow 1$, т. е. для равновесия испарения чистого растворителя А имеем

$$\begin{aligned} \{A\} &= (A), \quad K'' = p_A^\circ \\ -RT_1 \ln p_A^\circ &= \Delta H^\circ - T_1 \Delta S^\circ. \end{aligned} \quad (9.8)$$

Условие $p_A = p_A^\circ$ (p_A — давление над раствором; p_A° — давление над чистым растворителем) достигается, если равновесия (9.7) и (9.8) устанавливаются при двух разных температурах, причем $T_2 > T_1$. В этом случае уравнения (9.7)

и (9.8) можно переписать в следующем виде:

$$\ln p_A - \ln N_A = -\frac{\Delta H_A^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S_A^\circ}{R}, \quad \ln p_A^\circ = -\frac{\Delta H_A^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S_A^\circ}{R}.$$

Вычитая из второго уравнения первое, получаем

$$\ln \frac{p_A^\circ}{p_A} + \ln N_A = \frac{\Delta H_A^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

а при условии $p_A^\circ = p_A$

$$\ln N_A = \frac{\Delta H_A^\circ}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_2 T_1} \right). \quad (9.9)$$

Это и есть уравнение, связывающее температуры кипения раствора (T_2) и растворителя (T_1) с составом этого раствора. Анализируя уравнение (9.9), следует помнить, что по условию задачи был взят идеальный разбавленный раствор, т. е. молярная доля растворенного вещества $N_B \ll 1$. Отсюда, используя соотношения (9.3) и (9.9), находим

$$-N_B = -\frac{\Delta H_A^\circ}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

или, поменяв знак на обратный,

$$N_B = \frac{\Delta H_A^\circ}{R} \frac{\Delta T}{T_1 T_2}.$$

Поскольку раствор разбавленный, температура его кипения должна быть близка к температуре кипения чистого растворителя, т. е. $T_1 T_2 \approx T_1^2$, откуда

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT_1^2}{\Delta H_A^\circ} N_B = E_{\text{эб}} \frac{m_B}{M_B}, \quad (9.10)$$

где $E_{\text{эб}}$ — *эбуллиоскопическая постоянная*. Это означает, что *повышение температуры кипения ΔT раствора по сравнению с чистым растворителем прямо пропорционально молярной доле растворенного вещества N_B* — так формулируется *эбуллиоскопический закон Рауля* и таково его математическое выражение.

Уравнение (9.10), подобно уравнению (9.4), используется для определения молекулярной массы растворенных веществ. Определив экспериментальное значение ΔT для исследуемого раствора и найдя по таблицам или рассчитав величину $E_{\text{эб}}$, можно вычислить молекулярную массу растворенного вещества. Метод определения молекулярной

массы вещества в растворе, основанный на повышении температуры кипения, называют эбуллиоскопией, а прибор для подобного исследования — эбуллиоскопом.

При сравнении криоскопического (9.4) и эбуллиоскопического (9.10) законов Рауля сходство между ними становится очевидным, хотя ΔT

в этих двух уравнениях имеют разные знаки. Это сходство становится более понятным при анализе графической зависимости $p = f(T)$ для растворителя и раствора, изображенной на рис. 9.1. Из рис. 9.1 видно, что условию понижения давления пара раствора по сравнению с чистым растворителем полностью соответствуют выводы о повышении температуры кипения и понижении температуры затвердевания раствора по сравнению с чистым растворителем.

Тоноскопический закон.

Итак, весь приведенный выше материал показывает, что между понижением температуры плавления (при повышении температуры кипения) раствора и концентрацией труднолетучего компонента имеется простая линейная зависимость, которая получила название криоскопического и эбуллиоскопического законов Рауля. В качестве следствия отмечалось, что при равной температуре давление пара над таким раствором должно быть меньше давления пара над чистым растворителем. Это изотермическое понижение давления насыщенного пара над раствором может быть учтено количественно.

Для этой цели рассмотрим идеальную двухкомпонентную систему с неограниченной растворимостью как в жидкой, так и газовой фазах. Равновесие испарения в такой системе может быть записано в виде двух независимых уравнений и соответствующих им констант:

$$\{A+B\} = (A), K' = \frac{p_A}{N_A}; \quad (9.11)$$

$$\{A+B\} = (B), K'' = \frac{p_B}{N_B}.$$

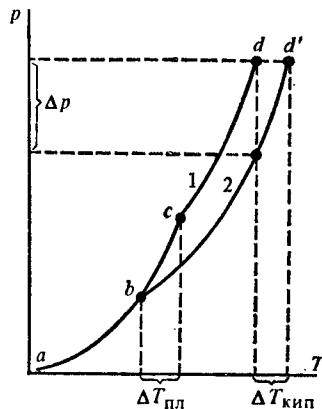


Рис. 9.1. Зависимость $p = f(T)$ над растворителем А (1) и раствором А + В (2):

a, b, c — соответствуют наличию в системе индивидуальных кристаллов растворителя; c, d — чистый растворитель N_A в жидком состоянии; b, d' — раствор жидкий

Рассмотрим равновесие при условии $T = \text{const}$ и переменном составе раствора. Это означает, что в каких бы соотношениях ни смешивались компоненты А и В, величины констант равновесия K' и K'' должны оставаться неизменными. Составим два независимых уравнения для растворов двух разных составов, но при одной и той же температуре. Первый раствор пусть характеризуется составом $N_A = 1$ (т. е. представляет собой чистый растворитель А) и константой равновесия

$$K'_1 = p_A^\circ, \quad (9.12)$$

где p_A° — давление насыщенного пара чистого растворителя. Второй раствор характеризуется составом $N_A < 1$ и константой равновесия

$$K' = \frac{p_A}{N_A}. \quad (9.13)$$

Поскольку выражения (9.12) и (9.13) относятся к одной температуре, то $K' = K'_1$, следовательно, $p_A^\circ = \frac{p_A}{N_A}$ и

$$p_A = p_A^\circ N_A. \quad (9.14)$$

Точно так же для парциального давления компонента В в этой системе можно вывести соотношение

$$p_B = p_B^\circ N_B. \quad (9.15)$$

Уравнения (9.14) и (9.15) являются математическим выражением *тоноскопического закона Рауля*, который можно сформулировать так: *давление насыщенного пара каждого из компонентов идеального раствора прямо пропорционально молярной доле этого компонента в растворе.*

Вычислим величину понижения парциального давления пара каждого компонента в зависимости от содержания в растворе второго компонента. Для этого произведем следующие преобразования:

$$\begin{aligned} p_A^\circ - p_A &= p_A^\circ - p_A^\circ N_A, \\ \Delta p_A &= p_A^\circ (1 - N_A). \end{aligned}$$

Используя условие $N_A + N_B = 1$, находим, что для компонента А в растворе $\Delta p_A = p_A^\circ N_B$, а для компонента В — $\Delta p_B = p_B^\circ N_A$. Следовательно, *понижение парциального давления насыщенного пара каждого из компонентов идеального раствора пропорционально молярной доле второго*

компонента — такова другая форма записи тоноскопического закона Рауля.

Поскольку тоноскопический закон Рауля формулируется для условия постоянства температуры, для его графического изображения следует выбрать диаграмму зависимости $p = f(N)$, как показано на рис. 9.2. Здесь прямые наклонные линии, соединяющие точки p_A° и p_B° с началами координат, графически отражают линейные зависимости (9.14) и (9.15).

Для идеальных газов и их смесей справедлив закон Дальтона: общее давление идеальной газовой смеси равно сумме парциальных давлений компонентов, образующих смесь. Математически этот закон выражается следующим образом: $p_{\text{общ}} = p_1 + p_2 + p_3 + \dots = \sum p_i$, где $\sum$ — суммирование.

Таким образом, в рассматриваемой двухкомпонентной системе А—В общее давление насыщенного пара над жидким раствором выражается суммой

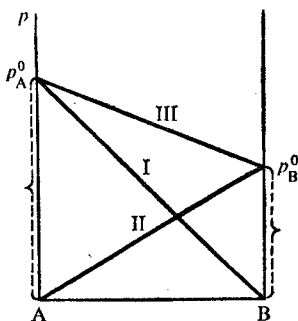


Рис. 9.2. Зависимость парциальных и общего давлений от состава раствора при постоянной температуре (тоноскопический закон Рауля)

I — $p_A^\circ N_A$; II — $p_B^\circ N_B$;

III — $p_{\text{общ}} = p_A^\circ N_A + p_B^\circ N_B$

$$p_{\text{общ}} = p_A + p_B = p_A^\circ N_A + p_B^\circ N_B = (p_A^\circ - p_B^\circ) N_A + p_B^\circ, \quad (9.16)$$

которая также является линейной функцией состава раствора. Следовательно, на рис. 9.2 общее давление также изображается прямой линией, соединяющей точки p_A° и p_B° .

Однако конденсированные (жидкие, твердые) системы в отличие от газовых растворов редко ведут себя как идеальные. Чаще всего, из-за взаимодействия близко расположенных частиц в них условия идеальности не реализуются, т. е. для них справедливо условие образования реальных растворов $\Delta H_{\text{раств}}^\circ \neq 0$ и $\Delta V \neq 0$.

В случае, когда компоненты раствора А и В при смешении не образуют химических соединений, способных переходить в пар, наблюдается отрицательное отклонение от закона Рауля, т. е. фактическое давление пара в системе ниже требуемого по условию уравнения (9.16).

Положим, что в растворе компоненты А и В экзотермически взаимодействуют, образуя химическое соединение

A_mB_n (m и n выбираются так, чтобы $m+n=1$):

$$m\{A\}+n\{B\}=\{A_mB_n\}, \quad \Delta H^\circ < 0.$$

В этом случае формальная или аналитическая молярная доля компонента А (иногда ее называют брутто-молярной долей $\bar{N}_A$) будет связана с истинными значениями N_i каждого из индивидуальных веществ в растворе следующим образом:

$$\bar{N}_A = N_A + mN_{A_mB_n}. \quad (9.17)$$

Для компонента В аналогичный расчет приводит к результату

$$\bar{N}_B = N_B + nN_{A_mB_n}. \quad (9.18)$$

Если сделать подстановку уравнений (9.17) и (9.18) в (9.16), то получим выражение

$$p_{\text{общ}} = p_A^\circ \bar{N}_A + p_B^\circ \bar{N}_B = p_A^\circ N_A + p_B^\circ N_B + [mp_A^\circ + np_B^\circ] N_{A_mB_n},$$

которое будет оставаться линейной функцией состава только при условии, если давление пара соединения A_mB_n окажется равным коэффициенту перед $N_{A_mB_n}$, т. е.

$$p_{A_mB_n} = mp_A^\circ + np_B^\circ,$$

при условии, что максимальное значение $N_{A_mB_n} = \frac{1}{m+n}$.

На самом же деле давление может быть каким угодно и, в частности, близким к нулю. Тогда справедливым будет неравенство

$$p_{A_mB_n} < (mp_A^\circ + np_B^\circ),$$

и выражение для фактического общего давления в системе

$$p_{\text{общ}} = p_A^\circ N_A + p_B^\circ N_B$$

станет меньше требуемого по условию идеальности. В этом случае наблюдается отрицательное отклонение от закона Рауля, изображенное графически на рис. 9.3, а, б, в. На участке m графика (а) реальная кривая сливается с идеальной. Здесь концентрация компонента В очень мала, поэтому раствор ведет себя как идеальный. Напротив, в области, богатой компонентом В, отклонение от условия идеальности наибольшее.

Это отклонение от условий идеальности может быть столь существенным, что на кривой общего давления образует минимум (рис. 9.3, в). Точка минимума K называется

азеотропической и замечательна тем, что в ней жидкость и пар имеют один и тот же состав. Такой раствор кипит как индивидуальное химическое соединение.

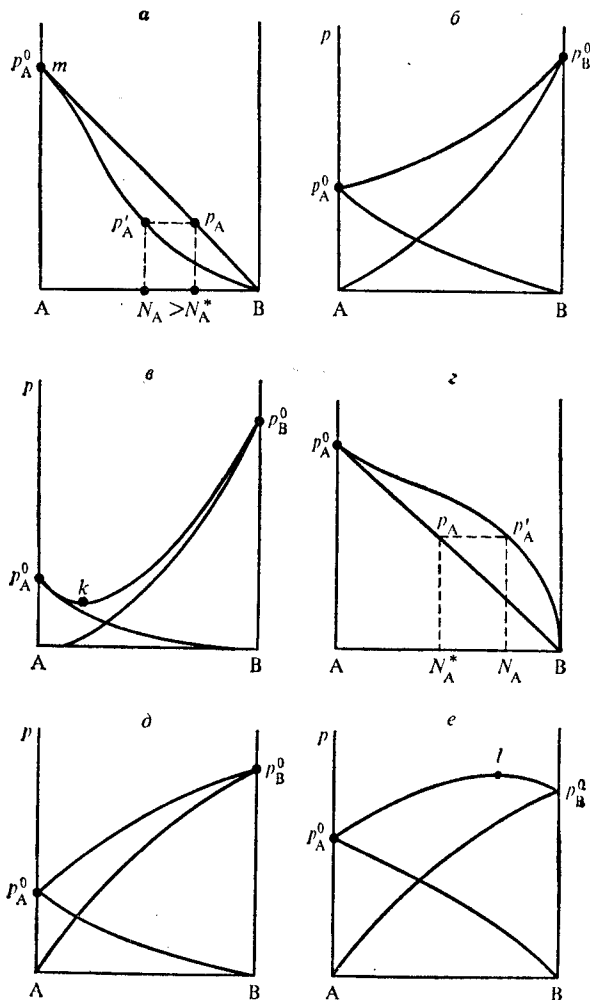


Рис. 9.3. Виды диаграмм $p=f(N)$ с отрицательным (а, б, в) и положительным (г, д, е) отклонениями от закона Рауля

Отклонение от закона Рауля может быть положительным (рис. 9.3, г, д, е). Условиями такого отклонения служат образование летучего двойного соединения в двух-

компонентном растворе, т. е.

$$p_{A_mB_n} > (m p_A^\circ + n p_B^\circ),$$

эндотермический эффект образования раствора и ассоциация компонентов раствора.

Если давления пара компонентов не сильно различаются между собой, то при положительном отклонении

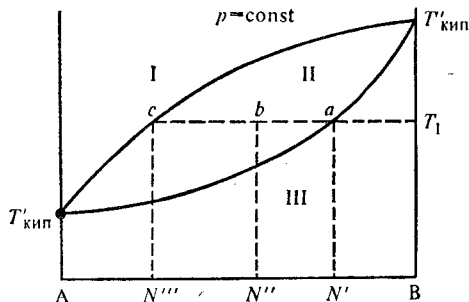


Рис. 9.4. Диаграмма $T = f(N)$ равновесия жидкость — пар ($p = \text{const}$):

I — область существования пара; II — область равновесия двух фаз — жидкости и пара; III — область существования жидкости

от закона Рауля суммарное давление пара может проходить через максимум (на рис. 9.3, e точка I). Эта точка также азеотропическая, такой раствор кипит, не изменяя своего состава, как индивидуальное химическое соединение. В некоторых случаях максимум давления пара действительно связан с образованием в газовой фазе двойного соединения.

Однако совершенно не обязательно, чтобы компоненты A и B соединялись в молекулы A_mB_n или образовывали полимеры типа A_m и B_n . Наиболее общим для растворов является лишь стремление к таким видам взаимодействия (некоторое избыточное притяжение или отталкивание между частицами), которые вызывают эффекты отклонения систем жидкость — пар от закона Рауля.

Ректификация. Кроме случаев образования азеотропов, испарение из растворов протекает таким образом, что равновесный пар преимущественно обогащается наиболее легколетучим компонентом раствора. Следовательно, жидкая фаза в процессе отгонки легколетучей фракции все более обогащается труднолетучим компонентом. Процесс такого перераспределения компонентов между жидкой и газовой фазами и, как следствие этого, разделение исходного раствора на части с избытком первого и второго компонентов называется *ректификацией*. Многократно повторенный этот процесс позволяет практически полностью разделить компоненты, даже если они имеют близкие температуры кипения.

Для понимания сути процесса ректификации рассмотрим рис. 9.4, на котором представлена диаграмма зависимости: $T_{\text{кип}} = f(N)$. Как было показано выше (9.10), повышение температуры кипения растворителя при добавлении к нему более труднолетучего вещества пропорционально молярной доле этого вещества в растворе. Такое направление изменения температуры кипения раствора в начальной стадии соответствует нижней кривой $T'_{\text{кип}} - a - T''_{\text{кип}}$. Эта линия соответствует зависимости температуры кипения раствора $T_{\text{кип}}$ от его состава N_i . Так,

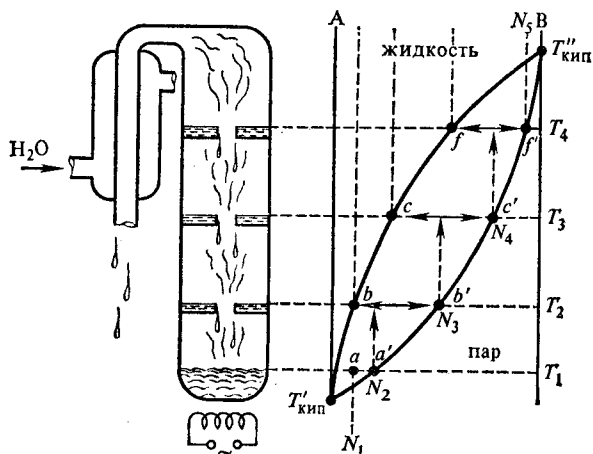


Рис. 9.5. Ректификационная колонна и диаграмма ректификации

точка a отвечает раствору состава N' , кипящему при температуре T_1 . При этом пар обогащен более легколетучим компонентом А (точка c , состав N''). Таким образом, линия $T'_{\text{кип}} - c - T''_{\text{кип}}$ (верхняя кривая) характеризует состав пара, находящегося в равновесии с жидкой фазой. Выше этой линии участок I — гомогенная область существования пара, участок II между линиями — гетерогенная область, здесь в равновесии находятся две фазы — жидкая и газообразная. Так, в фигуративной точке b при среднем составе N'' и температуре T_1 система будет представлять собой две фазы — пар состава N''' и раствор состава N' .

На рис. 9.5 схематически изображена ректификационная колонна, в которой по мере движения пара вверх

температура конденсата снижается. Рядом с колонной приведена диаграмма $T_{\text{кип}} = f(N)$, расположенная так, чтобы температурная ось на ней совпадала по направлению с соответствующим изменением температуры в колонне. Положим, что в нижнем резервуаре колонны находится смесь состава N_1 (точка a). При температуре T_1 из смеси отгоняется пар состава N_2 (точка a'), который, поднимаясь вверх по колонне, охлаждается и конденсируется при T_2 (точка b). При этом равновесный с жидкостью пар будет иметь, согласно диаграмме, состав N_3 (точка b'). Этот пар, поднимаясь далее по колонне, конденсируется при температуре T_3 (точка c). Равновесный с этой жидкостью пар имеет состав N_4 (точка c'). Поднимаясь далее по колонне, пар конденсируется при температуре T_4 (точка d). Равновесный с этой жидкостью пар состава N_5 (точка d') в процессе дальнейшего движения попадает в холодильник, конденсируется и выводится из системы. Таким образом, в процессе ректификации жидкости состава N_1 получается легколетучая фракция состава N_5 ,

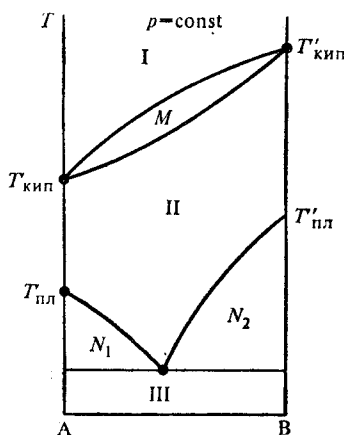


Рис. 9.6. Диаграмма $T = f(N_i)$ (при $p = \text{const}$) для равновесия твердое — жидкое — пар в двухкомпонентной системе:

I — пар; II — расплав; III — смесь кристаллов A и B; M — пар + расплав; N_1, N_2 — расплав + кристаллы A или B

очень близкая по составу к чистому компоненту B. Увеличивая число таких ступеней ректификации, можно добиться высокой степени разделения веществ, мало отличающихся по температурам кипения.

Внутреннее распределительное устройство ректификационной колонны получило название тарелок, а конденсат, собирающийся в этих тарелках, — *флегмах*.

Диаграммы зависимости $T_{\text{кип}} = f(N)$, характеризующие равновесие жидкость — пар, являются естественным продолжением ранее рассмотренных диаграмм плавкости $T_{\text{пл}} = f(N)$. Они могут быть совмещены в единую диаграмму $T = f(N)$, как это показано на рис. 9.6. Здесь каждый из компонентов A и B при повышении температуры проходит последовательно через плавление и кипение (при $p = \text{const}$). Смеси компонентов сначала взаимно раство-

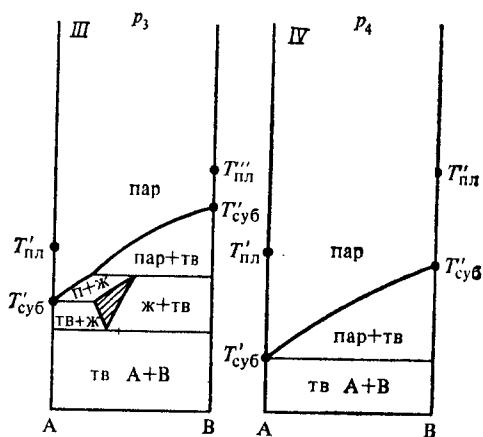
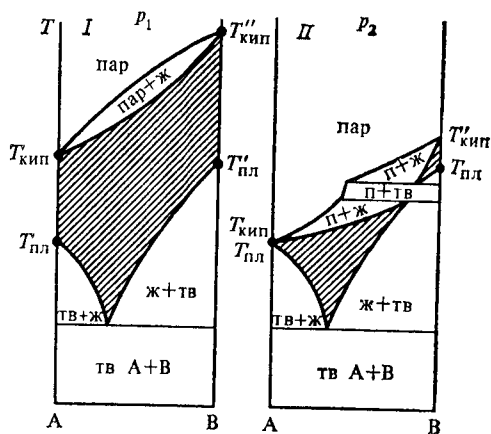


Рис. 9.7. Влияние давления на вид диаграммы $T=f(N_i)$, отражающей равновесие твердое—жидкость—пар в двухкомпонентной системе:

заштрихована область жидкого состояния; I— p_1 ; II— $p_2 < p_1$; III— $p_3 < p_2$; IV— $p_4 < p_3$.

ряются, переходя в расплав, а при более высоких температурах кипят.

Если изменять общее давление в системе, т. е. изобразить графически несколько разрезов диаграммы $T = f(N)$ при ряде зафиксированных давлений, то получится картина, изображенная на рис. 9.7. Четыре отдельные диаграммы представляют собой разрезы I — IV одной и той же системы при разных давлениях (p_1, p_2, p_3, p_4). Разрез I характеризует полное разделение областей жидкого, твердого и парообразного состояний. При снижении давления граница равновесия жидкость—пар резко снижается, тогда как граница равновесия твердое состояние—жидкость от давления почти не зависит. В результате получают разрез II , на котором диаграмма жидкость—пар начинает перекрываться с диаграммой плавкости. В результате область жидкого состояния уменьшается и разбивается на два участка. При этом появляется область равновесия твердое тело—пар, т. е. в данном интервале температур кристаллы компонента В находятся в равновесии с газовым раствором ($A + B$), (сублимация). При дальнейшем снижении давления (разрез III) область жидкого состояния становится совсем небольшой и нигде не касается координатных осей. Это означает, что оба компонента системы при данном давлении с повышением температуры сублимируют. При еще большем снижении давления вид диаграммы упрощается (разрез IV). Область жидкого состояния исчезает совершенно, остается лишь один вид равновесия твердое вещество—пар.

Из сказанного следует, что особенности разделения смесей компонентов существенно изменяются в зависимости от выбора условий. В частности, разделение жидких растворов при обычном или слегка сниженном давлении принципиально отличается от разделения компонентов в условиях вакуума и более низких температур. Разнообразие свойств различных смесей, с которыми приходится иметь дело на практике, требует использования различных технических средств и условий теоретической разработки процессов дистилляции и ректификации. Успехи, достигнутые в этой области, позволяют в настоящее время производить тончайшую очистку различных продуктов и разделять смеси очень сложного состава.

Растворы электролитов

Структура воды и водных растворов электролитов. Условия применимости законов Рауля к растворам электролитов. Ионное произведение воды. pH растворов. Сила электролитов. Закон разведения слабых электролитов. Кислоты и основания.

Структура воды и водных растворов электролитов. Как уже отмечалось выше, растворение—сложный процесс, при котором частицы растворяющегося вещества активно взаимодействуют с молекулами растворителя. Энергия этого взаимодействия обычно столь велика, что оказывается достаточной для разрушения прочных кристаллических решеток различных твердых тел (например, растворение поваренной соли в воде). Одним из самых универсальных растворителей является вода. Она растворяет многие твердые, жидкие, газообразные, органические и неорганические вещества. В отличие от других растворов водные растворы солей, кислот и оснований обладают способностью хорошо проводить электрический ток. Вещества, проводящие в растворе электрический ток, называют электролитами, причем электрическая проводимость электролитов определяется не свободными электронами, как в металлах, а гидратированными ионами—катионами и анионами, которые образуются в результате электролитической диссоциации соединений в воде. Учение, объясняющее и количественно описывающее такие процессы, получило название *теории электролитической диссоциации*.

Важнейшая особенность воды как растворителя заключается в том, что ее молекулы полярны и имеют большой электрический момент диполя μ —произведение величины зарядов на расстояние между ними. Три атома (два водорода и один кислорода) в молекуле воды образуют равнобедренный треугольник (рис. 10.1, а). Атом кислорода в этой молекуле имеет восемь электронов (шесть своих и два от двух присоединившихся атомов водорода) (рис. 10.1, б). При этом две электронные пары образуют прочные химические связи с двумя атомами водорода, которые за счет смещения этих электронных

* Момент диполя для воды равен $0,61 \cdot 10^{-29}$ Кл·м; для CH_4 , CO_2 , CCl_4 —нулю.

пар к атому кислорода приобретают результирующий положительный заряд. Две другие электронные пары определяют избыточные отрицательные заряды на атоме кислорода и при конденсации молекул водяного пара

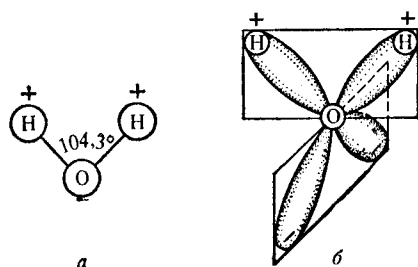
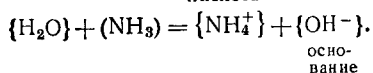
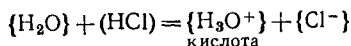


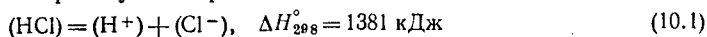
Рис. 10.1. Структура молекул воды:
а — формальная схема; б — пространственное распределение зарядов

используются для образования слабых, молекулярных связей с положительно заряженными атомами водорода других молекул воды (так называемые *водородные связи*). Способность образовывать достаточно прочные водородные связи определяет растворимость в воде большого числа органических соединений (спир-

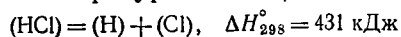
тов, кислот и т. д.). Этому способствует также *амфотерность воды*, которая позволяет ей с кислотами взаимодействовать по механизму основания, а с основаниями — по кислотному механизму:



При взаимодействии полярных молекул воды с полярными молекулами или ионными кристаллами растворяемых в ней веществ (солей, кислот, оснований) процесс растворения идет с частичной или полной диссоциацией этих веществ на противоположно заряженные ионы. В качестве примера можно рассмотреть растворение в воде газообразного хлористого водорода. Молекула газообразного HCl полярна, чтобы разорвать её на ионы, нужно затратить огромную энергию:



которая значительно больше энергии, требуемой для диссоциации на атомы (диссоциация становится заметной лишь при температуре 1500 °C):



Следовательно, при обычной температуре молекулы газообразного HCl недиссоциированы. При взаимодействии же

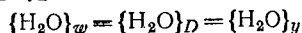
с водой энергично идет процесс электролитической диссоциации:



Работа этой реакции $\Delta G_T^\circ = -75157 + T \cdot 131,46$ при температуре 25°C равна $36,0 \text{ кДж}$, т. е. процесс настолько экзоэргичен, что равновесие (10.2) оказывается смещенным вправо и давление HCl , равное 1013 гПа , достигается лишь при 41% концентрации раствора HCl . Вот почему для соляной кислоты при атмосферном давлении и температуре 25°C эта концентрация предельна. Сравнивая процессы (10.1) и (10.2), видим принципиальное различие между ними с точки зрения их осуществимости. Выгодность процесса (10.2) определяется экзоэргичностью образования гидратированных ионов водорода и хлора.

Следует отметить, что кроме воды известно огромное число самых различных растворителей. И так же, как при образовании водных растворов, центральную роль играют процессы сольватации—взаимодействие молекул растворителя с растворяемым объектом. Значение процессов гидратации при электролитической диссоциации в водных растворах отмечалось впервые в работах И. А. Каблукова (1891) и В. А. Кистяковского (1888—1890), положивших начало развитию теории электролитов, один из важнейших вопросов которой является изучение структуры растворов и характера распределения в них ионов. Установлено, что не только молекулы воды влияют на структуру раствора (поляризация, ионизация), но и растворяемое вещество в свою очередь влияет на структуру воды (растворителя). Как заряженные частицы, ионы обладают электрическим полем, напряженность которого достигает величин порядка 10^8 В/см . Это поле определяет сильное электростатическое взаимодействие между ионом и полярными молекулами воды. Молекулы воды, находящиеся в непосредственной близости к иону, могут связываться с ним силами химической связи, образуя химическое соединение. Непосредственно присоединенные к иону молекулы воды строго ориентированы, их расположение напоминает структуру кристалла. Следовательно, при растворении электролита структура воды становится неоднородной. Часть молекул воды, которая далека от иона, остается в прежнем состоянии, это *собственная* структура воды $\{\text{H}_2\text{O}\}_w$, другая часть—*псевдокристаллическая* структура, характерная для «ионной зоны» $\{\text{H}_2\text{O}\}_y$. В переходном слое между этими зонами вода имеет промежуточную

структуру, так называемая *деструктурированная* вода $\{H_2O\}_D$. Между этими структурами имеет место равновесие



которое при заданной температуре смещается в ту или иную сторону при изменении природы и концентраций

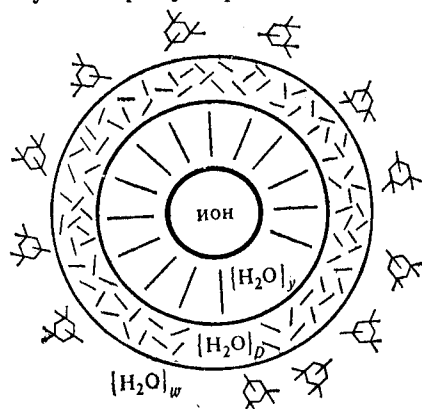


Рис. 10.2. Изменение структуры воды в электростатическом поле ионов

растворенных веществ. Описанное выше послойное изменение структуры воды около ионов в растворе графически представлено на рис. 10.2.

Поскольку ионы, образующиеся в растворах, обязательно положительно и отрицательно заряжены, распределение их в растворе небеспорядочно. Чем выше концентрация раствора и меньше среднее расстояние между

ионами, тем сильнее эффект их взаимного влияния и больше упорядоченность их взаимного расположения. В концентрированных растворах ионы противоположного знака могут слипаться своими гидратными оболочками, образуя ионные пары, тройники, квадруполь, уменьшающие число частиц в растворе и его истинную концентрацию. При дальнейшем увеличении концентрации наступает такое состояние, когда сначала исчезают зоны собственной структуры воды $\{H_2O\}_w$ и деструктурированной воды $\{H_2O\}_D$, а затем начинают разрушаться псевдокристаллические ионные зоны $\{H_2O\}_y$. На этом этапе становятся возможными выпадение в осадок кристаллов ($NaCl$ из насыщенного водного раствора); образование кристаллогидратов ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$); свободных молекул, которые могут улетучиваться из раствора (выделение газообразного HCl из соляной кислоты); комплексных соединений и ионов (ионы Cd^{2+} в присутствии избытка галоген-ионов образуют комплексные формы CdX_3^- и CdX_4^{2-}) и т. д.

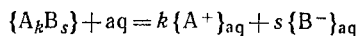
Условия применимости законов Рауля к растворам электролитов. Характер распределения ионов в водном растворе существенно отличается от распределения ней-

тральных молекул. Нейтральные молекулы могут образовывать раствор, не нарушая заметно тетраэдрического каркаса льда. Такие частицы внедряются в «пустоты» кристаллической структуры льда, а молекулы воды вокруг «захваченной» частицы становятся более упорядоченными, «замороженными». Образуется нечто вроде «айсбергов», которые в некоторых случаях при замораживании могут быть даже выделены в свободном состоянии в качестве индивидуальных кристаллических соединений — *клатратов*. Так были выделены клатратные гидраты ксенона $4\text{Xe} \cdot 23\text{H}_2\text{O}$, хлора $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и др. Напротив, ионы образуются за счет энергичного, разрушающего взаимодействия веществ со структурой растворителя (см. рис. 10.2). Электролитическая диссоциация изменяет и фактическую концентрацию вещества. Так, при растворении в воде хлористый натрий полностью диссоциирует на ионы Na^+ и Cl^- , число частиц растворенного вещества при этом удваивается и концентрация возрастает вдвое. Согласно законам Рауля $\Delta T_{\text{кип}}$, $\Delta T_{\text{пл}}$ и понижение давления пара растворителя пропорциональны молярной доле растворенного вещества, поэтому эффект электролитической диссоциации должен вдвое увеличить эти характеристики. Если же электролитическая диссоциация веществ идет не до конца, а до состояния равновесия, то фактическая концентрация будет больше исходной. Следовательно, исходное количество вещества $n_{A_k B_s}$, растворенного вещества $A_k B_s$ и фактическое n^* для растворов электролитов можно выразить соотношением

$$n^* = n_{A_k B_s} i, \quad (10.3)$$

где i — коэффициент Вант-Гоффа, или изотонический коэффициент.

Рассмотрим физический смысл этого коэффициента на примере равновесного процесса электролитической диссоциации:



Очевидно, что равновесное количество вещества n^* и всех трех форм в растворе будет следующим:

$$\begin{aligned} n_{A^+}^* &= n_{A_k B_s} \alpha k, \\ n_{B^-}^* &= n_{A_k B_s} \alpha s, \\ n_{A_k B_s}^* &= n_{A_k B_s} (1 - \alpha), \end{aligned} \quad (10.4)$$

где α — равновесная молярная доля каждого из ионов в растворе или степень электролитической диссоциации. Полное число молей всех форм в растворе равно их сумме

$$n^* = n_{A_k B_s}^* + n_{A^+}^* + n_{B^-}^* \quad (10.5)$$

или, сделав подстановку выражения (10.4) в (10.5), $n^* = n_{A_k B_s} [1 + (k + s - 1)\alpha]$. Сумма $k + s$ равна числу ионов Z , на которые распадаются в растворе молекулы растворенного вещества, следовательно,

$$n^* = n_{A_k B_s} [1 + (Z - 1)\alpha]. \quad (10.6)$$

Сравнивая выражения (10.6) и (10.3), находим $i = 1 + (Z - 1)\alpha$.

Таким образом, изотонический коэффициент i прямо связан с числом ионов Z и степенью электролитической диссоциации α . Если электролит сильный, диссоциация идет до конца, то $\alpha = 1$ и $i = Z$. (В сильных электролитах $\alpha_{\text{эфф}} \leq 1$ за счет образования ионных пар. Это кажущаяся или *эффективная степень диссоциации*, которую определяют экспериментально.)

Примерами растворов, для которых $Z = i = 2$, служат растворы NaCl , HNO_3 , NaOH . При растворении таких веществ, как Na_2SO_4 и K_3PO_4 , величина i может приближаться к значениям 3 и 4.

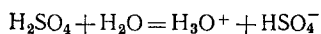
Если правую и левую части уравнения (10.3) разделить на сумму количеств веществ, составляющих раствор, то получится уравнение в молярных долях $N^* = N_{A_k B_s} i$. Отсюда математические выражения сформулированных выше законов Рауля применительно к растворам электролитов будут иметь следующий вид (B — растворимое труднолетучее вещество, A — растворитель) для:

тоноскопического	$-\Delta p_A = p_A^\circ N_B [1 + (Z - 1)\alpha],$
криоскопического	$-\Delta T_{\text{пл}} = E_{\text{кр}} N_B [1 + (Z - 1)\alpha],$
эбуллиоскопического	$-\Delta T_{\text{кип}} = E_{\text{эб}} N_B [1 + (Z - 1)\alpha].$

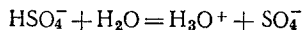
Из приведенных уравнений следует, что такие важные характеристики растворов электролитов, как Δp , $\Delta T_{\text{пл}}$, $\Delta T_{\text{кип}}$, зависят:

1. От величины степени электролитической диссоциации α , численное значение которой хорошо известно только в случае разбавленных растворов сильных электролитов (диссоциация полная), для слабых электролитов значение $\alpha \ll 1$ устанавливают опытным или расчетным путем.

2. От величины Z —числа ионов, которые образует данный сорт электролита. Эта величина также нуждается в уточнении, так как многие электролиты имеют не одну, а несколько ступеней диссоциации с разными значениями α . Например, серная кислота H_2SO_4 по первой ступени



диссоциирует практически полностью, а по второй



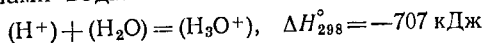
лишь частично, как слабый электролит ($K_{II} = 1,2 \cdot 10^{-2}$).

3. От степени отклонения растворов от идеальности. Как отмечалось, в растворах электролитов ионы противоположных знаков чередуются, соблюдая некоторую закономерность расположения, при этом они могут слипаться, захватывать в свои ионные сферы молекулы растворителя, образовывать гидратные и комплексные формы соединений, которые трудно учесть, и т. д.

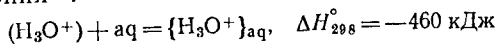
Многие процессы электролитической диссоциации в растворах обратимы и подчиняются законам химического равновесия. Однако наличие у гидратированных ионов заряда и связанное с этим существенное изменение структуры воды, а также упорядоченность распределения заряженных частиц не позволяют рассматривать растворы сильных электролитов (кроме очень разбавленных) как идеальные. Поскольку сильные электролиты диссоциируют в водных растворах до конца, т. е. необратимо, эти процессы не могут быть рассмотрены с позиций химического равновесия. Напротив, электролитическая диссоциация слабых электролитов является обратимым процессом, поскольку концентрации ионов малы, подобные системы могут рассматриваться как идеальные растворы с установившимся химическим равновесием.

Ионное произведение воды. Анализ экспериментальных данных показал, что чистая вода сама по себе уже электролит, хотя и очень слабый. Отдельные ее молекулы за счет взаимодействия с себе подобными подвергаются электролитической диссоциации, в результате чего образуются ионы водорода и гидроксиды. Ион водорода H^+ представляет собой элементарную частицу протон, размеры которого в 10^5 раз меньше атома водорода (линейные размеры протона 10^{-13} см). При таких ничтожных размерах и огромном относительном заряде (+1) энергия взаимодействия изолированного протона с полярными моле-

кулами воды велика:

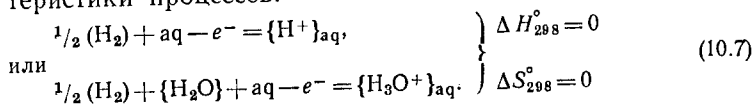


Положительно заряженный ион H_3O^+ взаимодействует с водой с большим экзотермическим эффектом и при этом образуется, как правило, гидратированный ион гидроксония*:

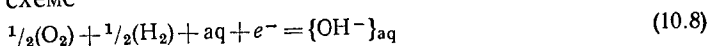


(Возможны и более сложные взаимодействия молекул воды с ионом водорода, например $H_5O_2^+$, а ион гидроксила более предпочтителен в форме $H_3O_2^-$.) Иногда в литературе для простоты используют символ H^+ , называя ионом водорода. Здесь нет ни ошибки, ни различия в точках зрения; во всех случаях имеется в виду ион гидроксония.

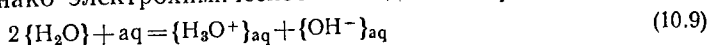
В растворах (в отличие от газов) невозможно выделить и отдельно изучить ионы того или иного заряда, поэтому определить энтропию и теплоту образования иона гидроксония в растворе из простых веществ невозможно. В связи с этим были приняты следующие условные характеристики процессов:



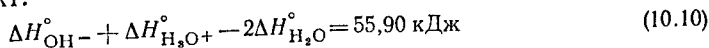
Точно так же из-за невозможности выделить и отдельно изучить ион гидроксила $\{OH^-\}_{aq}$ ничего не известно о теплоте его образования в растворе из простых веществ по схеме



Однако электрохимическое исследование равновесия



позволило установить для него следующий тепловой эффект:



Подставив значения $\Delta H_{H_2O}^\circ$ из таблиц, а также величину $\Delta H_{H_3O^+}^\circ = 0$ (10.7) в уравнение (10.10), для реакции (10.8) получаем $\Delta H_{OH^-}^\circ = -229,94 \text{ кДж}$. Это означает, что образование 1 моль гидроксила $\{OH^-\}_{aq}$ на 229,94 кДж выгоднее образования 1 моль гидроксония $\{H_3O^+\}_{aq}$ (или иона $\{H^+\}_{aq}$). Точно так же по экспериментальным данным для процесса (10.9) $\Delta S_{298}^\circ = -80,483 \text{ э.е.}$, откуда

энтропия иона $\{\text{OH}^-\}_{\text{aq}}$ равна $-10,54$ э. е. Поскольку энтропия ионов не абсолютна и ее отсчитывают от условного нуля (10.7), то искомые значения могут быть и отрицательными. Значения энтропии нейтральных форм могут быть только положительными.

В дальнейшем ионное равновесие электролитической диссоциации воды будем записывать упрощенно:



Для характеристики равновесия (10.11) используют выражение константы равновесия K_w (10.12), которое называют *ионным произведением воды*:

$$K_w = C_{\text{H}^+} C_{\text{OH}^-}$$

Вычислим величину K_w при температуре 25°C :

$$K_w = C_{\text{H}^+} C_{\text{OH}^-} = 10^{-\frac{55,900}{19,14 \cdot 298} - \frac{80,48}{19,14}} = 10^{-14} \quad (10.12)$$

Очень малая величина константы свидетельствует о том, что концентрация ионов H^+ и OH^- в воде ничтожна.

Следовательно, для водных растворов любых веществ (будь то растворы кислот, оснований, солей) соотношение (10.12) справедливо. Так, например, в $0,1$ М растворе сильной соляной кислоты концентрация ионов водорода будет равна $0,1$ кмоль/м³. При температуре 25°C концентрация ионов гидроксидов в этом растворе может быть вычислена из соотношения

$$K_w = 10^{-14} = 0,1 C_{\text{OH}^-},$$

откуда $C_{\text{OH}^-} = 10^{-14}/0,1 = 10^{-13}$ кмоль/м³.

Из соотношения (10.12) следует, что с повышением температуры величина K_w должна экспоненциально возрастать, например, K_w при 0°C равна $0,13 \cdot 10^{-14}$; при $25^\circ\text{C} - 10^{-14}$; при $100^\circ\text{C} - 74,00 \cdot 10^{-14}$.

При электролитической диссоциации чистой воды по схеме (10.11) концентрации ионов H^+ и OH^- равны между собой — $C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_w}$, что соответствует нейтральной среде. Очевидно, что эти концентрации с увеличением температуры также возрастают: при 0°C равны $0,36 \cdot 10^{-7}$ кмоль/м³; при $25^\circ\text{C} - 1,00 \cdot 10^{-7}$; при $100^\circ\text{C} - 8,60 \cdot 10^{-7}$ кмоль/м³.

При избытке ионов водорода, т. е. при условии $C_{\text{H}^+} > C_{\text{OH}^-}$, раствор характеризуется как кислый; при избытке ионов гидроксидов $C_{\text{H}^+} < C_{\text{OH}^-}$ — как щелочной.

Таким образом, при температуре 25°С раствор с соотношением (в кмоль/м³)

$$C_{\text{ОН}^-} = C_{\text{Н}^+} = 10^{-7},$$

является нейтральным, с соотношением $C_{\text{Н}^+} = 10^{-3}$ — кислым и $C_{\text{ОН}^-} = 10^{-11}$ — щелочным.

Для удобства используют соотношение (10.12), логарифмирование которого приводит к виду

$$\lg K_w = \lg C_{\text{Н}^+} + \lg C_{\text{ОН}^-} \quad (10.13)$$

или для температуры 25°С

$$-14 = \lg C_{\text{Н}^+} + \lg C_{\text{ОН}^-}.$$

Для чистой воды при этих условиях будем иметь $-14 = (-7) + (-7)$, для децимолярного раствора сильной одноосновной кислоты $-14 = (-1) + (-13)$ и т. д. Введя в формулу (10.13) обозначения $-\lg K_w = pK$; $-\lg C_{\text{Н}^+} = pH$; $-\lg C_{\text{ОН}^-} = pOH$, имеем

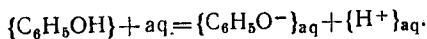
$$pK = pH + pOH$$

или для температуры 25°С

$$14 = pH + pOH.$$

С учетом этих обозначений раствор с $pH < 7$ — кислый, с $pH 7$ — нейтральный, с $pH > 7$ — щелочной.

Закон разведения слабых электролитов. При растворении в воде слабых электролитов (C_6H_5OH , CH_3COOH , NH_4OH) устанавливается равновесие между недиссоциированной формой и получившимися ионами, например:



Равновесная концентрация каждой формы в растворе будет: $C_{C_6H_5OH} = C_{C_6H_5OH}^\circ (1 - \alpha)$, $C_{C_6H_5O^-} = C_{C_6H_5OH}^\circ \alpha$, $C_{H^+} = C_{C_6H_5OH}^\circ \alpha$. Выражение для константы равновесия примет вид

$$K_C = \frac{C_{C_6H_5O^-} C_{H^+}}{C_{C_6H_5OH}} = C_{C_6H_5OH}^\circ \frac{\alpha^2}{1 - \alpha},$$

что является математической формой выражения *закона разведения Оствальда* (1888). Если электролит достаточно слаб, то $\alpha \ll 1$, и тогда

$$K_C = C_{C_6H_5OH}^\circ \alpha^2 \quad (10.14)$$

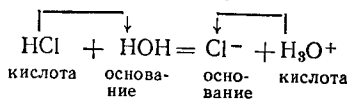
или

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_C}{C_{C_6H_5OH}}}$$

Из этих соотношений следует, что степень электролитической диссоциации α зависит от разведения $1/C^\circ$, а константа диссоциации пропорциональна α^2 и при данной концентрации может служить мерой силы электролита. Для слабых электролитов (CH_3COOH , NH_4OH) величина K_C лежит в пределах 10^{-5} — 10^{-9} ; для электролитов средней силы [$Ca(OH)_2$, первая ступень H_3PO_4 , вторая ступень H_2SO_4] в пределах 10^{-2} — 10^{-4} ; при $K_C = 10^{-10}$ электролит считается очень слабым (H_2O , C_6H_5OH , HCN , CH_3CONH_2). Свое название закона разведения соотношение (10.14) получило в силу пропорциональности между степенью электролитической диссоциации α и величиной разведения $1/C^\circ$; чем больше разведение (т. е. чем меньше C°), тем больше степень электролитической диссоциации α . Значение закона разведения ограничивается практическим приложением его к решению задач, связанных с поведением растворов слабых электролитов, правильнее было бы соотношение (10.21) считать одной из частных задач химии растворов электролитов.

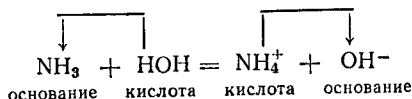
Кислоты и основания. До сих пор под кислотами и основаниями подразумевали растворы электролитов, которые при растворении в воде образуют избыток ионов водорода или гидроксидов. Такое определение кислот и оснований дал в конце XIX в. С. Аррениус и для водных растворов электролитов его в большинстве случаев используют вплоть до настоящего времени. Однако в процессе развития химии возникли трудности в определении этих классов соединений. Стало известно, что основные свойства проявляют многие вещества, не содержащие гидроксильных групп, например аммиак, а также многие органические вещества. Точно так же кислотными свойствами обладают многие вещества, не содержащие водорода.

В связи с этим Дж. Бренстедом (1923, Дания) и Т. Лоури (1923, Англия) была предложена более общая *водородная*, или *протолитическая*, концепция *кислотности*: кислота — вещество, стремящееся отдать протоны, а основание — вещество, стремящееся присоединить протоны, т. е. кислота = H^+ + основание. Как уже отмечалось, свободный протон как частица не может существовать в растворах, он обязательно присоединяется к каким-либо частицам, сообщая им положительный заряд. Так, при растворении HCl в воде устанавливается так называемое протолитическое равновесие:



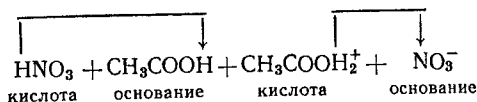
Это означает, что HCl может проявить свойства кислоты только в том случае, если растворитель (в данном случае вода) обладает

относительно него свойством основания. Напротив, при растворении в воде аммиака молекулы воды выступают в качестве донора протона, т. е. кислоты:

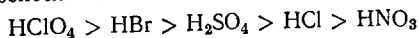


Молекулы воды настолько прочно связывают протон в ион гидроксония H_3O^+ , что по отношению к воде многие неорганические кислоты выступают в качестве сильных, т. е. нацело диссоциируют на ионы.

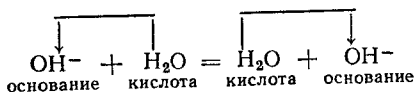
Если же в качестве растворителя взять, например, 100%-ную уксусную кислоту CH_3COOH , которая взаимодействует с протоном менее энергично, то по отношению к ней неорганические кислоты проявят себя в качестве слабых электролитов. Тогда процессы типа



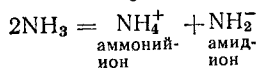
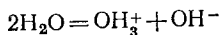
идут неглубоко, до состояния равновесия, и позволяют составить ряд относительной силы кислот:



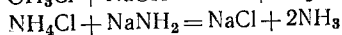
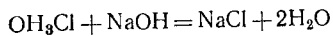
Однако протолитическая теория ограничена, она не распространяется на большое число соединений, явно проявляющих свойства кислот и оснований. Примером могут служить щелочи, для которых схема обмена протоном теряет свой физический смысл:



Эта ограниченность стала очевидной, когда в качестве растворителя стали использовать не только воду, но и жидкие NH_3 , COCl_2 , SO_2 , SOCl_2 и др. Одновременно опыт показал сходство кислотно-основных реакций в водных растворах и неводных (например, в жидком аммиаке), что определено сходством процессов собственной электролитической диссоциации молекул растворителей:



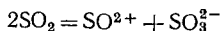
В этом свете реакция нейтрализации сильной кислоты сильным основанием описывается одинаковыми схемами как в водном растворе, так и в жидком аммиаке:



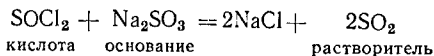
т. е. кислота + основание = соль + растворитель.

Такое представление о кислотно-основном взаимодействии стало основой обобщенной теории сольво-систем, наиболее стройную формулировку которой дали Г. Кэди и Г. Элсей: растворимое вещество,

способное прямой диссоциацией или посредством реакции с растворителем образовывать катион, характерный для растворителя, является кислотой, а анион—основанием. Так, если растворителем является жидкий SO_2 , то имеет место электролитическая диссоциация:

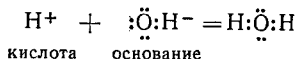


В этом случае реакция

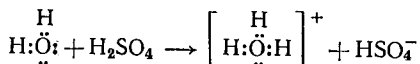


представляет собой взаимодействие кислоты и основания с образованием соли и растворителя.

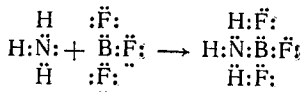
Более универсальной является *электронная теория* кислот и оснований Г. Льюиса. Согласно этой теории кислота—вещество, способное использовать для построения химической связи свободную пару электронов посторонней молекулы, т. е. акцептор электронной пары. Основание—это вещество, способное быть донором свободной пары электронов. Например, в реакции



ион водорода присоединяется к паре электронов водорода гидроксильного иона и поэтому является кислотой, а OH^- имеет свободную электронную пару, необходимую для образования ковалентной связи с ионом водорода и потому является основанием. Процесс электролитической диссоциации серной кислоты по теории Льюиса изображается так:



но в общем случае кислотно-основные свойства веществ не связаны со способностью электролитически диссоциировать в растворе. Так, продукт взаимодействия BF_3 и NH_3



не распадается на ионы, однако образуется в результате кислотно-основного взаимодействия.

Теория Льюиса дает более глубокое понимание механизма кислотно-основных процессов, однако она оказалась совершенно несостоятельной в решении вопроса о силе кислот. Поэтому обычно для объяснения кислотно-основных свойств протонных кислот используют теорию Бренстеда—Лоури, а в процессах с комплекссообразованием—теорию Льюиса.

Следует также остановиться на *апротонной теории* кислот и оснований М. И. Усановича. По этой теории кислота—вещество, способное отдавать катионы, которые соединяются с анионами и электронами или нейтрализуют основания с образованием соли; основание—вещество, способное отдавать анионы или электроны, которые соединяются с катионами или нейтрализуют кислоты с образованием солей. Теория Усановича самая общая из всех приведенных

выше и содержит все предшествовавшие определения кислот и оснований. Однако, следуя ей, пришлось бы все возможные химические реакции отнести к разряду кислотно-основных, что существенно снижает избирательную ценность этой теории.

Глава 11

Гидролиз солей и нейтрализация

**Взаимодействие кислот и оснований —
нейтрализация. Гидролиз солей. Кривые
титрования. Буферные растворы.**

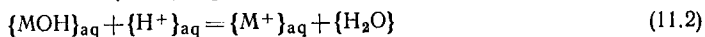
Взаимодействие кислот и оснований приводит, как известно, к образованию соли. Процесс такого взаимодействия в общем виде может быть выражен уравнением



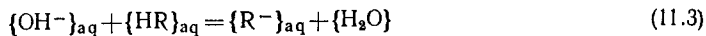
основание + кислота = соль + вода

Поскольку кислоты, основания и соли являются электролитами, то между всеми участниками этой реакции должно устанавливаться ионное равновесие. Как отмечалось выше, кислоты и основания различаются степенью электролитической диссоциации. Соли почти во всех случаях в водных растворах полностью диссоциированы на ионы (малорастворимые соли в растворенной части также диссоциированы нацело).

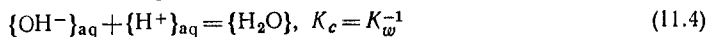
В качестве модели примем, что сильные и средние по силе электролиты диссоциируют полностью, а слабые электролиты, например вода, не диссоциируют совсем. В этом случае если основание MOH — слабый электролит, равновесие (11.1) примет вид



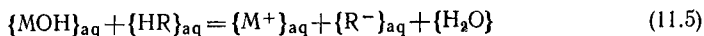
если слабым электролитом является кислота, то



Если же электролиты сильные, то



Если и основание и кислота — слабые электролиты, то



Поскольку это процессы обратимы, к равновесному состоянию можно подходить как от избытка исходных реа-

гентов, так и от избытка продуктов реакции. Взаимодействие кислот и оснований называют *нейтрализацией*.

Совершенно очевидно, что равные значения концентраций ионов $\{\text{OH}^-\}_{\text{aq}}$ и $\{\text{H}^+\}_{\text{aq}}$ могут быть только в случае равновесия (11.4), поскольку единственной формой, связывающей эти ионы в нейтральную молекулу, является вода. Примером такого равновесия может служить взаимодействие сильной кислоты HCl и сильного основания NaOH , в ионной форме это будет уравнение (11.4). Воспользуясь стандартными значениями термодинамических характеристик для процесса (11.4), получаем $-RT \ln K_c = -55\,900 - T \cdot 80,5$, отсюда для температуры (298 К)

$$K_c = \frac{1}{C_{\text{OH}^-} - C_{\text{H}^+}} = 10^{\frac{55\,900}{19,14 \cdot 298} + \frac{80,5}{19,14}} = 10^{14}.$$

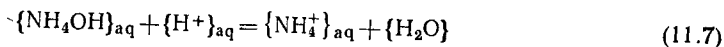
Исходя из этих данных и условия $C_{\text{OH}^-} = C_{\text{H}^+}$ получаем уже известное соотношение

$$C_{\text{OH}^-} = C_{\text{H}^+} = 10^{-7} \text{ кмоль/м}^3 \text{ (pH7)}, \quad (11.6)$$

что справедливо только для нейтральных водных растворов или для чистой воды. Отсюда следует, что растворы эквимольных количеств сильных кислот и оснований имеют pH 7, т. е. нейтральны (отсюда реакции нейтрализации).

Гидролиз солей. Поскольку равновесие (11.4) обратимо, то возможна и обратная задача определения реакции (кислая, нейтральная или щелочная) водного раствора хлорида натрия. Результат будет тот же, что и в (11.6), т. е. водный раствор NaCl имеет нейтральную реакцию, как и чистая вода. Иными словами, *гидролиз соли, образованной сильной кислотой и сильным основанием, не идет*.

Рассмотрим случай (11.2), когда соль образуется при взаимодействии слабого основания NH_4OH и сильной кислоты:



Используя значения термодинамических характеристик из таблиц, для данного равновесия находим

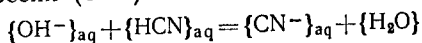
$$-RT \ln K_c = -51354 - T \cdot 4,67,$$

откуда вычисляем константу равновесия при 298 К:

$$K_c = \frac{C_{\text{NH}_4^+}}{C_{\text{NH}_4\text{OH}} C_{\text{H}^+}} = 10^{\frac{51\,354}{19,14 \cdot 298} + \frac{4,67}{19,14}} \approx 10^9.$$

Если кислота и основание взяты в эквимольных количествах, т. е. $C_{\text{NH}_4\text{OH}} = C_{\text{HCl}}$ или $C_{\text{NH}_4\text{OH}} = C_{\text{H}^+}$, а концентрация образовавшейся соли $C_{\text{NH}_4^+}$ равна 1 кмоль/м³, то $C_{\text{H}^+} = \sqrt{10^{-9}} = 10^{-4,5}$ кмоль/м³ (pH 4,5). Это означает, что водный раствор NH_4Cl имеет кислую реакцию (pH < 7). Следовательно, *водный раствор при гидролизе соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, имеет кислую реакцию.*

Рассмотрим реакцию между сильным основанием NaOH и слабой кислотой HCN , которая проходит по типу равновесия (11.3):



Исходя из стандартных термодинамических данных, имеем

$$-RT \ln K_c = -10\,290 - T \cdot 69,6,$$

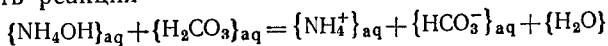
$$\text{отсюда при } 298 \text{ К } K_c = \frac{C_{\text{CN}^-}}{C_{\text{OH}^-} C_{\text{HCN}}} = 10^{\frac{10\,290}{19,14 \cdot 298} + \frac{69,6}{19,14}} =$$

$= 10^{5,4}$. Если кислота и основание взяты в эквимольных количествах, т. е. $C_{\text{OH}^-} = C_{\text{HCN}}$, и содержание образующейся соли 1 кмоль/м³, то $C_{\text{OH}^-} = \sqrt{10^{-5,4}} = 10^{-2,7}$ кмоль/м³, откуда концентрация ионов водорода

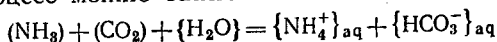
$$C_{\text{H}^+} \approx 10^{-(14-2,7)} \approx 10^{-11,3} \text{ кмоль/м}^3 \text{ (pH } 11,3\text{)}.$$

Полученный результат (pH > 7) свидетельствует о щелочной реакции среды, возникающей при растворении NaCN . Следовательно, *при гидролизе соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, водный раствор приобретает щелочную реакцию.*

Примером взаимодействия кислоты и основания, являющихся слабыми электролитами (11.5), может служить реакция



Поскольку NH_4OH и H_2CO_3 существуют только в разбавленных растворах, а при концентрировании распадаются с образованием NH_3 , CO_2 и H_2O , строже этот процесс можно записать так:

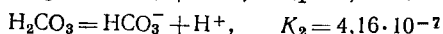
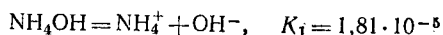


для которого, $-RT \ln K_c = -98\,370 + T \cdot 268,2$ и при 298 К

$$K_c = \frac{C_{\text{NH}_4^+} C_{\text{HCO}_3^-}}{p_{\text{NH}_3} p_{\text{CO}_2}} = 10^{3,2}. \text{ Это означает, что при гидро-}$$

лизе соли NH_4HCO_3 , концентрация которой в растворе равна 1 кмоль/м³, образуются газообразные NH_3 и CO_2 , парциальные давления которых равны 25 гПа при 25°С и 600 гПа при 80°С. Полученные результаты свидетельствуют о том, что гидролиз одномолярного раствора NH_4HCO_3 уже при комнатной температуре идет глубоко, а при удалении газообразных NH_3 и CO_2 —до конца. Отсюда следует, что гидролиз солей, образованных слабыми кислотой и основанием, идет глубоко, обычно до конца.

Что касается реакции среды растворов солей, образованных слабыми кислотой и основанием, то этот вопрос решается через сравнение степеней электролитической диссоциации образующихся при гидролизе кислоты и основания. Так, в рассматриваемом примере значения констант электролитической диссоциации



позволяют заключить, что концентрация ионов гидроксила несколько больше концентрации ионов водорода ($K_1 > K_2$). Следовательно, раствор за счет гидролиза в нем соли NH_4HCO_3 должен иметь слабо-щелочную реакцию.

Таким образом, глубина процесса гидролиза солей определяется прежде всего природой соли. Количественной мерой гидролиза, как и любого химического взаимодействия, является работа реакции или изменение энергии Гиббса:

$$\Delta G_{\text{гидр}}^\circ = \Delta H_{\text{гидр}}^\circ - T \Delta S_{\text{гидр}}^\circ.$$

Основным рабочим инструментом этой меры является константа гидролиза

$$K_{\text{гидр}} = e^{-\frac{\Delta G_{\text{гидр}}^\circ}{RT}},$$

зная которую можно определить степень гидролиза соли:

$$\beta_1 = \frac{C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{соли}}} \quad \text{или} \quad \beta_2 = \frac{C_{\text{H}^+}}{C_{\text{соли}}},$$

здесь β_1 относится к равновесию (11.3), а β_2 —к равновесию (11.2). Связь между β , константой гидролиза $K_{\text{гидр}}$ и исходной концентрацией соли $C_{\text{соли}}$ для двух типов

равновесия выражают соотношением

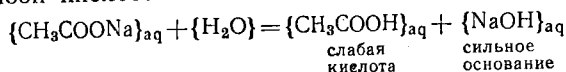
$$K_{\text{гидр}} = C_{\text{соли}} \frac{\beta^2}{1 - \beta}$$

и, если $\beta \ll 1$,

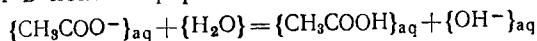
$$\beta = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр}}}{C_{\text{соли}}}}. \quad (11.7)$$

Из этого соотношения (11.7) следует, что чем более разбавлен раствор соли, тем больше степень ее гидролиза.

Для практических целей важно знать величину гидролиза, а также соотношение $K_{\text{гидр}}$, $K_{\text{НР}}$ и $K_{\text{РОН}}$ (константы диссоциации слабых оснований или кислоты). Рассмотрим последовательно примеры равновесного гидролиза. Так, при гидролизе уксуснокислого натрия, образованного слабой кислотой и сильным основанием,



или в ионной форме



имеет место избыток ионов OH^- по сравнению с ионами H^+ и раствор приобретает щелочную реакцию. Запишем и преобразуем $K_{\text{гидр}}$ этого равновесия:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}} C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} \frac{C_{\text{H}^+}}{C_{\text{H}^+}} = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} C_{\text{H}^+}} C_{\text{H}^+} C_{\text{OH}^-} =$$

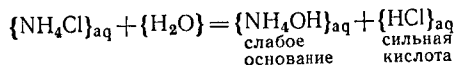
$$= \frac{K_w}{K_{\text{кисл}}},$$

в общем виде

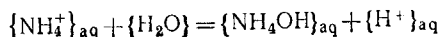
$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_{\text{РОН}}} \quad (11.8)$$

(здесь РОН — гидрат, который является слабой кислотой).

Второй пример касается гидролиза соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием:



в ионной форме

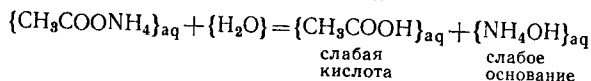


Запишем и преобразуем $K_{\text{гидр}}$ этой соли:

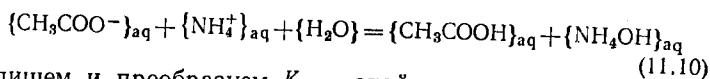
$$K_{\text{гидр}} = \frac{C_{\text{NH}_4\text{OH}} C_{\text{H}^+}}{C_{\text{NH}_4^+}} = \frac{C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{OH}^-}} = \frac{K_w}{K_{\text{осн}}} \quad \text{или} \quad K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_{\text{РОН}}}. \quad (11.9)$$

В общем виде соотношение (11.9) подобно (11.8), однако в случае (11.9) РОН — слабое основание.

Третий пример касается гидролиза соли, образованной слабыми кислотой и основанием:



поскольку соль полностью диссоциирована, можно записать



Запишем и преобразуем $K_{\text{гидр}}$ этой соли:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}} C_{\text{NH}_4\text{OH}}}{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} C_{\text{NH}_4^+}} = \frac{K_w}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}} K_{\text{NH}_4\text{OH}}},$$

или

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_{\text{кисл}} K_{\text{осн}}}.$$

Степень гидролиза β для равновесия типа (11.10) может быть выражена соотношением

$$\beta = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{C_{\text{соли}}} = \frac{C_{\text{NH}_4\text{OH}}}{C_{\text{соли}}}.$$

Концентрации всех участников реакции гидролиза можно выразить через $C_{\text{соли}}$ и β , тогда

$$C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = C_{\text{NH}_4^+} = C_{\text{соли}} (1 - \beta); \quad C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = C_{\text{NH}_4\text{OH}} = C_{\text{соли}} \beta,$$

отсюда

$$K_{\text{гидр}} = \left(\frac{\beta}{1 - \beta} \right)^2,$$

или

$$\beta = \frac{\sqrt{K_{\text{гидр}}}}{1 + \sqrt{K_{\text{гидр}}}},$$

т. е. не зависит от концентрации соли.

В качестве примеров к рассмотренному материалу приведем решения нескольких задач.

Задача 1. Определить константу гидролиза и степень гидролиза CH_3COONa в сантимолярном (0,01 М) растворе, если константа диссоциации уксусной кислоты $K_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ равна $1,85 \cdot 10^{-5}$.

Решение.

$$K_{\text{гидр}} = \frac{10^{-14}}{1,85 \cdot 10^{-5}} = 5,4 \cdot 10^{-10}, \quad \beta = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр}}}{C_{\text{соли}}}} = \sqrt{\frac{5,4 \cdot 10^{-10}}{0,01}} = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ (0,023\%)}$$

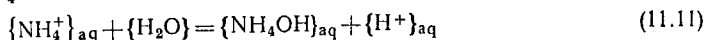
Задача 2. Определить константу гидролиза и степень гидролиза уксуснокислого анилина $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, если известны следующие значения констант диссоциации:

$$\{\text{CH}_3\text{COOH}\}_{\text{aq}} = \{\text{CH}_3\text{COO}^-\}_{\text{aq}} + \{\text{H}^+\}_{\text{aq}}, \quad K_{\text{кисл}} = 1,85 \cdot 10^{-5} \\ \{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{OH}\}_{\text{aq}} = \{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2^+\}_{\text{aq}} + \{\text{OH}^-\}_{\text{aq}}, \quad K_{\text{осн}} = 4,5 \cdot 10^{-10}.$$

Решение

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_{\text{кисл}} K_{\text{осн}}} = \frac{10^{-14}}{1,85 \cdot 10^{-5} \cdot 4,5 \cdot 10^{-10}} = 1,2, \\ \beta = \frac{\sqrt{K_{\text{гидр}}}}{1 + \sqrt{K_{\text{гидр}}}} = \frac{\sqrt{1,2}}{1 + \sqrt{1,2}} = 0,52 \text{ (52\%)}$$

Рассмотрим вопрос о количественном определении рН гидролиза солевых растворов на примере гидролиза NH_4Cl :



Если известны константы гидролиза $K_{\text{гидр}}$ и концентрация соли $C_{\text{соли}}$, то для определения концентрации ионов водорода C_{H^+} и рН гидролиза составляем систему уравнений, неизвестными в которых являются концентрации реагирующих веществ процесса (11.11).

Итак, записываем выражение для константы гидролиза

$$K_{\text{гидр}} = \frac{C_{\text{NH}_4\text{OH}} C_{\text{H}^+}}{C_{\text{NH}_4^+}} \quad (11.12)$$

и для концентрации соли в растворе:

$$C_{\text{соли}} = C_{\text{NH}_4\text{OH}} + C_{\text{NH}_4^+} \quad (11.13)$$

$$C_{\text{соли}} = C_{\text{Cl}^-} \quad (11.14)$$

Четвертое уравнение получаем из условия электронейтральности раствора, т. е. из условия равенства сумм концентраций ионов одного и другого знаков:

$$C_{\text{NH}_4^+} + C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} + C_{\text{Cl}^-} \quad (11.15)$$

пятое уравнение—ионное произведение воды:

$$K_w = C_{H^+} C_{OH^-}. \quad (11.16)$$

В результате имеем пять уравнений с пятью неизвестными. Можно несколько упростить задачу. Если вспомнить, что в конкретном примере раствор NH_4Cl имеет кислую реакцию, следовательно, в нем $C_{H^+} > C_{OH^-}$. Это означает, что в уравнении (11.15) можно пренебречь членом C_{OH^-} и полностью исключить уравнение (11.16). Решая совместно уравнения (11.12), (11.13), (11.14) и (11.15), получаем

$$2C_{H^+} = K_{гидр} + \sqrt{K_{гидр}^2 + 4C_{соли}^2 K_{гидр}}. \quad (11.17)$$

Анализируя уравнение (11.17), можно заключить, что если константа гидролиза очень мала ($K_{гидр} \ll 1$), а концентрация соли в растворе достаточно велика, то уравнение (11.17) примет вид

$$C_{H^+} = \sqrt{K_{гидр} C_{соли}}. \quad (11.18)$$

Очевидно, что для солей, дающих в растворе щелочную реакцию, будем иметь

$$C_{OH^-} = \sqrt{K_{гидр} C_{соли}}. \quad (11.19)$$

В рассмотренном примере (11.11) константа гидролиза NH_4Cl $K_{гидр} = 4,3 \cdot 10^{-9}$. Пусть концентрация соли будет $C_{соли} = 0,01$ кмоль/м³, тогда, используя уравнение (11.17), получаем $2C_{H^+} = -4,3 \cdot 10^{-9} + \sqrt{1,84 \cdot 10^{-17} + 1,72 \cdot 10^{-10}} = 13 \cdot 10^{-6}$ кмоль/м³. Совершенно очевидно, что в данном случае можно воспользоваться приближенным уравнением (11.18)

$$C_{H^+} = \sqrt{4,3 \cdot 10^{-9} \cdot 10^{-2}} = 6,5 \cdot 10^{-6} \text{ кмоль/м}^3, \quad pH \ 6,8.$$

Напротив, в приведенной выше задаче 2 концентрация ионов водорода может быть вычислена с использованием точной формулы (11.17). Так, если концентрация соли равна 0,01 кмоль/м³ и $K_{гидр} = 0,52$, получаем, $C_{H^+} = 0,5 (-0,52 + \sqrt{0,52^2 + 4 \cdot 0,52 \cdot 0,1}) = 10^{-2}$ кмоль/м³, т. е. этот раствор имеет очень кислую реакцию (pH2).

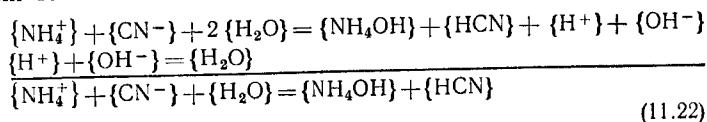
В заключение рассмотрим так называемый *совместный гидролиз солей*, которые порознь дают кислую и щелочную реакции в водном растворе. Положим, что приготовлены одномолярные растворы двух солей, одна из которых дает кислую реакцию (NH_4Cl)

$$-RT \ln \left[\frac{C_{H^+} C_{HN_4OH}}{C_{NH_4^+}} \right] = 51 \ 350 + T \cdot 4,7 \quad (pH4,5), \quad (11.20)$$

а другая—щелочную (NaCN)

$$-RT \ln \left[\frac{C_{\text{OH}^-} - C_{\text{HCN}}}{C_{\text{CN}^-}} \right] = 10\,290 + T \cdot 69,6 \text{ (pH 11,7)}. \quad (11.21)$$

Если объединить реакции гидролиза в единую систему, то химический процесс в ней будет суммой реакций (11.20), (11.21) и реакции нейтрализации ионов OH^- ионами H^+ :



$$\Delta G_{298}^\circ = -R \cdot 298 \ln K_{\text{гидр}} = 5740 + 298 \cdot 6,2 = 7590 \text{ Дж.}$$

В результате получился процесс гидролиза соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, идущий практически до конца, где $K_{\text{гидр}} = 21,4$, а степень гидролиза $\beta = [\sqrt{21,4}] : [1 + \sqrt{21,4}] = 0,82$ (82 %).

Таким образом, совместный гидролиз двух солей, из которых одна сообщает раствору кислую реакцию, а другая—щелочную, сводится в конечном итоге либо к реакции нейтрализации кислоты и щелочи, либо к реакции гидролиза соли, образованной слабыми кислотой и основанием. В примере (11.22) образующееся слабое основание NH_4OH устойчиво в растворе лишь в очень небольшой концентрации. При увеличении концентрации газообразный аммиак будет выделяться и процесс гидролиза пойдет необратимо.

Кривые титрования. Как уже отмечалось в начале главы, гидролиз и нейтрализация являются противоположно направленными процессами. Прямое взаимодействие кислот и оснований с образованием соли и воды, называемое титрованием, широко используется в лабораторной практике для взаимного определения концентрации и количества реагентов. Зависимость pH титруемого раствора от количества добавляемого реагента называют *кривой титрования*. Величину pH раствора определяют с помощью индикаторов или инструментальными методами (по электрической проводимости, по ЭДС гальванического элемента, спектрофотометрически и т. д.). Равному числу эквивалентов кислоты и основания в растворе соответствует *эквивалентная точка*.

Разберем случай титрования сильной кислоты сильным основанием (или наоборот). Допустим, соляную кис-

лоту HCl титруют щелочью NaOH . В табл. 11.1 приведены результаты отдельных этапов такого титрования при исходном количестве кислоты 10 мл (увеличением объема раствора для простоты пренебрегаем). Данные табл. 11.1 можно изобразить в виде графика зависимости pH раствора от количества добавляемого реактива (см. рис. 11.1).

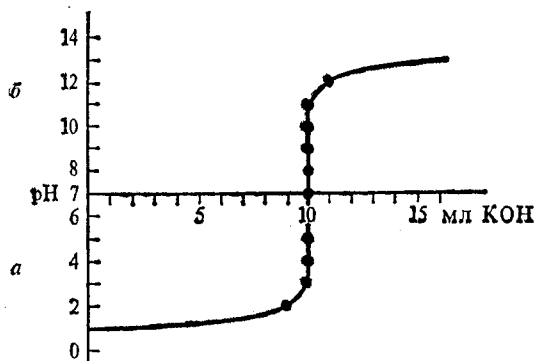


Рис. 11.1. Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием:
а—кислые растворы; б—щелочные растворы

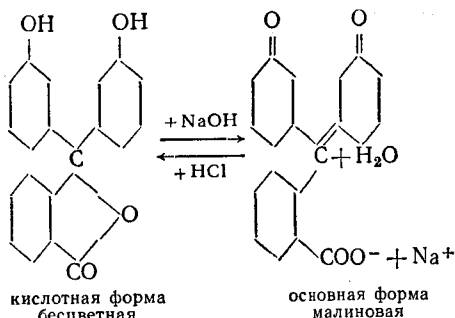
Вблизи эквивалентной точки ($\text{pH} 7$) прибавление ничтожных количеств реагентов резко изменяет pH раствора. Поэтому переход через границу эквивалентности, определение эквивалентной точки легко осуществить с помощью различных средств и, в первую очередь химически, с помощью *индикаторов*.

Индикаторы—вещества, которые меняют свою окраску в зависимости от концентрации ионов водорода в растворе. Каждый индикатор характеризуется определенной узкой областью значений pH , в которой его цвет изменяется.

Таблица 11.1. Данные по титрованию кислоты щелочью

Добавляемая щелочь, мл	pH раствора	Добавляемая щелочь, мл	pH раствора
0	1	0,00009	8
9	2	0,0009	9
0,9	3	0,009	10
0,09	4	0,09	11
0,009	5	0,9	12
0,0009	6	9	13
0,00009	7		

Основоположниками теории индикаторов [Оствальд (1891), Гантц (1907), Бьеррум (1918)] установлено, что органические вещества существуют в зависимости от среды в виде основной или кислотной форм. Например, фенолфталеин имеет следующее строение:

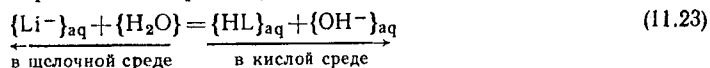


Кислотная форма фенолфталеина (HL) представляет собой слабую органическую кислоту, а основная (NaL)—соль

Т а б л и ц а 11.2. Переходы окраски индикаторов

Индикатор	Интервал pH перехода окраски	Окраска	
		в кислоте	в щелочи
Метилловый оранжевый	3,1—4,4	Красная	Желтая
Бромкрезоловый зеленый	3,8—5,4	Желтая	Голубая
Бромкрезоловый пурпурный	5,2—6,8	Желтая	Пурпурная
Бромтимоловый синий	6,0—7,6	»	Голубая
Крезоловый красный	7,2—8,8	»	Красная
Фенолфталеин	8,3—10,0	Бесцветная	»
Ализариновый желтый	10,0—12,0	Желтая	Лиловая

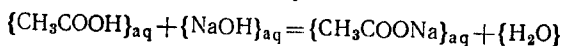
этой кислоты, которая полностью диссоциирует в растворе. Поскольку соль NaL образована сильным основанием (NaOH) и слабой органической кислотой (HL), она подвергается гидролизу:



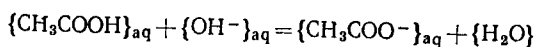
Равновесие гидролиза (11.23) имеет собственное значение pH, которое и определяет границу перехода окраски. Оно смещается вправо или влево в зависимости от избытка или недостатка ионов водорода в растворе.

Если вновь вернуться к рис. 11.1, то обращает на себя внимание факт резкого изменения рН раствора вблизи эквивалентной точки. Этот участок охватывает область значений рН от 3 до 11. Следовательно, для титрования сильной кислоты основанием (и наоборот) годны почти все индикаторы, приведенные в табл. 11.2 (подробнее см. табл. VI приложения).

Иная картина возникает в случае титрования слабого основания сильной кислотой или слабой кислоты сильным основанием, например:



или в ионной форме



Слабая уксусная кислота лишь незначительно диссоциирована в водном растворе $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,85 \cdot 10^{-5}$. Поэтому если 0,1 М раствора HCl имеет рН = 1, то для 0,1 М раствора CH_3COOH рН3, так как $C_{\text{H}^+} = \sqrt{K_{\text{CH}_3\text{COOH}} C^0} = \sqrt{1,85 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 10^{-2,9}$. Если к 10 мл 0,1 М раствора уксусной кислоты добавить 0,1 мл 0,1 М NaOH, то это будет соответствовать гидролизу 0,1 М раствора соли CH_3COONa . Концентрация ионов гидроксила в этом растворе получается равной

$$C_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_{\text{гидр}} C_{\text{соли}}} = \sqrt{5,4 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1} = 7,4 \cdot 10^{-6},$$

откуда рН9, т. е. раствор будет иметь щелочную реакцию. При этом вспомним, что при смешении равных объемов 0,1 М растворов сильных электролитов HCl и NaOH раствор нейтрален (рН7).

Графически зависимость рН раствора CH_3COOH при постепенном добавлении к нему раствора NaOH представлена на рис. 11.2. Как видно из этого рисунка, в случае титрования уксусной кислоты интервал значений рН в области эквивалентности очень узок — от 7 до 10. Из перечисленных в табл. 11.2 индикаторов для определения эквивалентной точки пригодны лишь крезоловый красный и фенолфталеин. Чем слабее кислота, тем менее отчетлива эквивалентная точка, тем более узок интервал значений рН и менее надежен способ титрования.

Буферные растворы составляют из смеси слабой кислоты или слабого основания и соответствующей им соли, рН этих растворов почти не изменяется при добавлении небольших количеств сильных кислот и оснований. Напри-

мер, буферным действием обладает раствор $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$. Из константы электролитической диссоциации кислоты

$$K_c = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

находим

$$C_{\text{H}^+} = K_c \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}. \quad (11.24)$$

Поскольку слабая уксусная кислота диссоциирована на ионы мало, а ее соль полностью, то с достаточной сте-

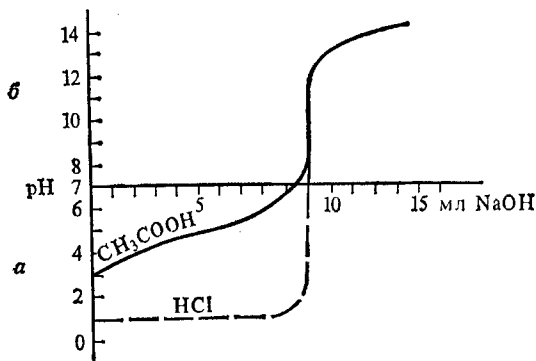


Рис. 11.2. Кривая титрования слабой кислоты сильным основанием:
а — кислые растворы; б — щелочные растворы (пунктиром обозначена кривая титрования HCl щелочью)

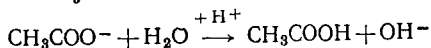
пенью точности можем принять

$$C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = C_{\text{CH}_3\text{COONa}}. \quad (11.25)$$

Сделав подстановку выражения (11.25) в (11.24), получаем

$$C_{\text{H}^+} = K_c \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{C_{\text{CH}_3\text{COONa}}}. \quad (11.26)$$

Если добавить к этому буферному раствору немного сильной кислоты (например, HCl), то равновесие гидролиза соли CH_3COONa сместится в направлении CH_3COOH



т. е. на величину x увеличится концентрация CH_3COOH в растворе и на ту же величину x уменьшится концентрация соли, тогда

$$C'_{\text{H}^+} = K_c \frac{C_{\text{кисл}} + x}{C_{\text{соли}} - x}. \quad (11.27)$$

Если $C_{\text{кисл}}$ и $C_{\text{соли}}$ сравнимы и достаточно велики, а значение x мало, то разница между (11.27) и (11.26) небольшая и рН буферного раствора изменится мало.

Пример. Имеем 10 мл раствора, содержащего $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1 \text{ кмоль/м}^3$ и $C_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 1 \text{ кмоль/м}^3$ ($K_c = 1,85 \cdot 10^{-5}$). Тогда $C_{\text{H}^+} = 1,85 \cdot 10^{-5} \text{ кмоль/м}^3$ (рН4,7).

Добавим 0,1 мл 10 М раствора соляной кислоты (это равносильно добавлению 1 мл 1 М кислоты, что практически не изменяет объема раствора). При этом 0,1 часть соли превратится в кислоту, т. е. концентрация кислоты CH_3COOH возрастает на 10%, а концентрация соли CH_3COONa уменьшится на 10%, т. е.

$$C_{\text{H}^+} = 1,85 \cdot 10^{-5} \frac{1+0,1}{1-0,1} = 2,26 \cdot 10^{-5} \text{ кмоль/м}^3 \text{ (рН4,6)}.$$

Сравнивая значения рН до и после прибавления соляной кислоты, видим, что оно уменьшилось от 4,7 до 4,6, хотя количество добавленной кислоты составило 10% от исходного.

В то же время, если к 10 мл чистой воды (рН7) прибавить 0,1 мл 10 М соляной кислоты, то значение рН будет равным нулю.

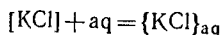
Буферные растворы используют в лабораторной практике в качестве эталонов величины рН, при определении концентрации водородных ионов путем сопоставления цвета эталона и испытуемого растворов после добавления индикатора.

Глава 12

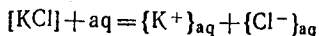
Растворимость электролитов

Растворимость гидроксидов и солей. Произведение растворимости малорастворимых электролитов. Влияние на растворимость одно- и разноименных ионов. Солевой эффект.

Растворимость гидроксидов и солей. Растворимость вещества определяют его равновесным содержанием в единице объема или массы растворителя или насыщенного раствора. Чаще растворимость выражают в массовых долях. Форма записи процесса растворения может отражать либо сам факт перехода в раствор



либо более детальную картину электролитической диссоциации



Растворимость солей и гидроксидов различна. Так, соли и гидроксиды щелочных металлов являются сильными электролитами и в подавляющем большинстве хорошо растворимы в воде. Хорошо растворимые основания образуют элементы II группы—барий и стронций; гидроксид кальция обладает средней растворимостью, магний и бериллий образуют малорастворимые формы гидроксидов. Основания всех остальных металлов представляют собой малорастворимые соединения.

Гидроксиды кислотного типа типично неметаллических элементов обычно хорошо растворимы. К ним относятся высшие кислоты хлора (HClO_4), серы (H_2SO_4), азота (HNO_3), фосфора (H_3PO_4). По мере снижения степени окисления центральных атомов анионов кислотные свойства гидроксидов уменьшаются и растворимость снижается. Элементы Б-подгрупп, являющиеся в свободном состоянии металлами, как правило, образуют малорастворимые гидроксиды даже в случае высоких степеней окисления, примером может служить вольфрамовая кислота (H_2WO_4). Лишь высшие гидроксиды металлов В-подгрупп VI и VII групп—хромовые (H_2CrO_4 и $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) и марганцовая (HMnO_4) кислоты—характеризуются большой растворимостью.

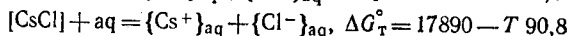
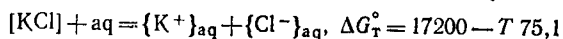
Соли классифицируются по растворимости весьма сложно. Ниже приведена краткая характеристика хлоридов, нитратов, карбонатов и сульфатов щелочных и щелочно-земельных металлов.

Т а б л и ц а 12.1. Растворимость хлоридов при 20 °С, г/100 г H_2O

Хлорид	Растворимость	Хлорид	Растворимость
$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	83,2	$\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	72,8
NaCl	35,9	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	54,8
KCl	34,4	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	74,5
RbCl	91,1	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	53,1
CsCl	186,5	$\text{BaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	36,2

Из табл. 12.1 видно, что хлориды элементов I и II А-подгрупп хорошо растворимы в воде. Численное значение их растворимости находится в сложной зависимости от их состояния и положения второго элемента соли в периодической системе. Так, растворимость хлоридов щелочных металлов проходит через минимум, достигая наименьшего значения в случае KCl , а наибольшего—в случае CsCl . С энергетической точки зрения растворимость хлоридов некоторых

щелочных металлов связана с температурой следующим образом:



Из сравнения этих процессов следует, что различие в растворимости солей определяется превышением энтропии растворения CsCl над энтропией растворения KCl на 15,7 э. е., что объясняется большим размером иона цезия по сравнению с ионом калия.

Растворимость дихлоридов элементов II А-подгруппы носит ионный характер. Хлориды могут быть не только безводными солями, но и кристаллогидратами с различным содержанием кристаллизационной воды. Температурная зависимость растворимости трихлоридов (например, AlCl_3 , FeCl_3) дополнительно осложняется гидролизом этих солей, а также комплексобразованием в растворе.

Как следует из табл. 12.2 сульфаты щелочных металлов хорошо растворимы. Наличие кристаллогидратов у сульфатов лития и натрия способствует их растворимости. Однако у сульфатов щелочно-земельных металлов, расположенных в той же последовательности, растворимость резко уменьшается.

Нитраты—соли азотной кислоты, обладают высокой растворимостью (табл. 12.3), которая следует иной закономерности, чем ранее рассмотренные хлориды и сульфаты.

Из табл. 12.4 следует, что растворимость карбонатов высока только в случае щелочных металлов, кроме лития.

Т а б л и ц а 12.2. Растворимость сульфатов при 20 °С, г/100 г H_2O

Сульфат	Растворимость	Сульфат	Растворимость
$\text{LiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	34,7	$\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	40,0
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	19,2	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	35,1
K_2SO_4	11,1	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,79
Rb_2SO_4	48,2	SrSO_4	$1,14 \cdot 10^{-2}$
Cs_2SO_4	178,7	BaSO_4	$2,3 \cdot 10^{-4}$

Напротив, карбонаты щелочно-земельных металлов и практически всех остальных металлов периодической системы—соединения мало-растворимые.

Т а б л и ц а 12.3. Растворимость нитратов при 20 °С, г/100 г H_2O

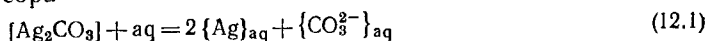
Нитрат	Растворимость	Нитрат	Растворимость
$\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	70,0	$\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	107,0
NaNO_3	87,6	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	73,3
KNO_3	31,6	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	128,8
RbNO_3	53,5	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	70,4
CsNO_3	23,0	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	9,05

Т а б л и ц а 12.4. Растворимость карбонатов при 20 °С, г/100 мл Н₂О

Карбонат	Растворимость	Карбонат	Растворимость
Li ₂ CO ₃	1,32	—	—
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	21,8	MgCO ₃	9,4·10 ⁻³
K ₂ CO ₃ ·1,5H ₂ O	111,0	CaCO ₃	1,3·10 ⁻³
Rb ₂ CO ₃ ·H ₂ O	69,0	SrCO ₃	1,0·10 ⁻³
Cs ₂ CO ₃ ·3,5H ₂ O	210,0	BaCO ₃	1,7·10 ⁻³

Следует отметить, что соли кислые и основные обычно существенно отличаются по растворимости от средних солей. Так, кислые соли щелочно-земельных металлов имеют значительно большую растворимость, чем средние соли, а основные — наоборот.

Произведение растворимости малорастворимых электролитов. Рассмотрим малорастворимые соли и гидраты, насыщенные растворы которых весьма разбавлены и потому их можно квалифицировать как идеальные. Такие вещества в своей растворенной части нацело диссоциированы на ионы, т. е. молекулярные формы соединений в растворе отсутствуют. Используем в качестве примера равновесие процесса растворения малорастворимого карбоната серебра



константа этого гетерогенного равновесия имеет вид

$$K_c = C_{\text{Ag}}^2 \cdot C_{\text{CO}_3^{2-}}. \quad (12.2)$$

Исходя из стандартных значений термодинамических характеристик ΔH_{298}° и ΔS_{298}° процесса растворения Ag_2CO_3 , находим $\Delta G_T^\circ = 41670 + T 72,6$. Памятуя, что $\Delta G_T^\circ = -19,14T \lg K_c$ для температуры 25 °С, $K_c = 7,75 \cdot 10^{-12}$. Используя это значение, можно вычислить растворимость соли, которая численно должна быть равна равновесной концентрации иона CO_3^{2-} . Из стехиометрии уравнения (12.1) следует, что концентрация иона Ag^+ в два раза больше концентрации CO_3^{2-} , т. е.

$$2C_{\text{CO}_3^{2-}} = C_{\text{Ag}^+}. \quad (12.3)$$

Сделав подстановку равенства (12.3) в выражение для константы равновесия (12.2), получаем

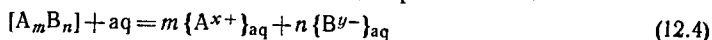
$$K_c = (2C_{\text{CO}_3^{2-}})^2 C_{\text{CO}_3^{2-}} = 4C_{\text{CO}_3^{2-}}^3,$$

откуда находим растворимость соли, численно равную

$$C_{\text{Ag}_2\text{CO}_3} = \sqrt[3]{\frac{K_c}{4}} = \sqrt[3]{0,25 \cdot 7,75 \cdot 10^{-12}} = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ кмоль/м}^3,$$

или $3,45 \cdot 10^{-3}$ г/100 г раствора.

Константа равновесия растворимости малорастворимых солей и гидратов получила название произведения растворимости L . В общем виде равновесие



характеризуют произведением растворимости

$$L = C_{A^{x+}}^m \cdot C_{B^{y-}}^n. \quad (12.5)$$

Из уравнения (12.4) следует, что

$$nC_{A^{x+}} = mC_{B^{y-}}, \quad (12.6)$$

т. е.

$$C_{\text{соли}} = \frac{C_{A^{x+}}}{m} = \frac{C_{B^{y-}}}{n}. \quad (12.7)$$

Подставив концентрации (12.6) и (12.7) в уравнение (12.5), получаем выражение для растворимости соли

$$C_{\text{соли}} = \sqrt[m+n]{\frac{L}{m^m n^n}}.$$

Для солей, диссоциирующих на два иона, справедливо соотношение

$$C_{\text{соли}} = \sqrt{L}.$$

Значения растворимости и произведения растворимости некоторых труднорастворимых солей и гидратов при 25 °C приведены в приложении XIII.

Добавление к растворам малорастворимых солей и гидратов хорошо растворимых соединений, дающих при растворении уже имеющиеся в растворе ионы, способствует уменьшению растворимости исходных солей и гидратов. Рассмотрим это явление на примере соли AgCl , для которой $L = C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{Cl}^-} = 1,56 \cdot 10^{-10}$, откуда, $C_{\text{Ag}^+} = C_{\text{Cl}^-} = 1,25 \cdot 10^{-5}$, а растворимость AgCl равна $s = 1,8 \cdot 10^{-4}$ г/100 г H_2O . Если к 1 л раствора AgCl добавить 1 г хорошо растворимой соли AgNO_3 ($M = 170$), которая полностью диссоциирует на ионы, то концентрация ионов Ag^+ возрастает на величину $C_{\text{Ag}^+} = \frac{1}{170} =$

$= 5,9 \cdot 10^{-3}$ кмоль/м³. Тогда произведение растворимости можно будет записать следующим образом:

$$L = 1,56 \cdot 10^{-10} = C'_{\text{Ag}^+} C_{\text{Cl}^-} = 5,9 \cdot 10^{-3} C_{\text{Cl}^-},$$

отсюда

$$C_{\text{Cl}^-} = \frac{1,56 \cdot 10^{-10}}{5,9 \cdot 10^{-3}} = 2,6 \cdot 10^{-8} \text{ кмоль/м}^3.$$

Растворимость AgCl в растворе AgNO₃

$$s = \frac{C_{\text{Cl}^-} - M_{\text{Cl}^-}}{10} = \frac{2,6 \cdot 10^{-8} \cdot 35,45}{10} = 10^{-7} \text{ г/100 г H}_2\text{O},$$

что примерно в 1000 раз меньше, чем растворимость AgCl в чистой воде.

Солевой эффект. Растворимость малорастворимых солей и гидратов зависит не только от избыточного содержания в растворе одного из ионов растворяющегося образца (одноименных ионов), но также и от содержания «посторонних» ионов. Так, например, в присутствии 1 кмоль/м³ KNO₃ растворимость PbSO₄ увеличивается в 14 раз, а в присутствии 1 кмоль/м³ Al(NO₃)₃ — примерно в 77 раз. Причина этого явления в том, что «посторонние» ионы, взаимодействуя своими зарядами с ионами «хозяевами», удерживают их в растворе в количестве, превышающем растворимость малорастворимого образца в чистом растворителе, т. е. имеет место так называемый *солевой эффект*. При введении в раствор «посторонних» ионов концентрации C_{Ax} и $C_{\text{By-}}$ возрастут и примут значения $\bar{C}_{\text{Ax}^+}$ и $\bar{C}_{\text{By-}}$, так что выражение для L усложнится:

$$L = (\gamma \bar{C}_{\text{Ax}^+})^m (\gamma \bar{C}_{\text{By-}})^n = \gamma^{m+n} C_{\text{Ax}^+}^m C_{\text{By-}}^n,$$

где γ — коэффициент активности ионов, для нахождения которого можно использовать уравнение

$$\lg \gamma = -0,509xy \sqrt{\frac{1}{2} (m_1 z_1^2 + m_2 z_2^2 + \dots + m_n z_n^2)},$$

здесь $m_1, m_2, \dots, m_n$ — моляльные концентрации каждого из «посторонних» ионов в растворе; $z_1, z_2, \dots, z_n$ — заряды этих ионов.

Используя эти соотношения, можно решать практические задачи на растворимость с учетом различных «посторонних» ионов, содержащихся в растворе.

Задача 1. В 1 л раствора содержится 500 мг Ag⁺ и 5 мг Pb²⁺. Если к этому раствору прилить раствор K₂CrO₄, то будет выпадать

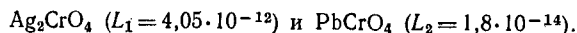
осадок. Малорастворимая соль какого из указанных катионов выпадает в осадок первой?

Прежде всего находим концентрации содержащихся в растворе катионов Ag^+ ($M=108$) и Pb^{2+} ($M=207$):

$$C_{\text{Ag}^+} = \frac{0,5}{108} = 4,62 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль/м}^3,$$

$$C_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{0,005}{207} = 2,42 \cdot 10^{-5} \text{ кмоль/м}^3.$$

При добавлении к этому раствору легкорастворимой соли K_2CrO_4 становится возможным образование двух малорастворимых солей:



Концентрация ионов CrO_4^{2-} , необходимая для выпадения в осадок соли Ag_2CrO_4 , будет равна:

$$C_{\text{CrO}_4^{2-}} = \frac{L_1}{C_{\text{Ag}^+}^2} = \frac{4,05 \cdot 10^{-12}}{(4,62 \cdot 10^{-3})^2} = 1,9 \cdot 10^{-7} \text{ кмоль/м}^3,$$

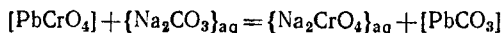
а для выпадения в осадок соли PbCrO_4

$$C_{\text{CrO}_4^{2-}} = \frac{L_2}{C_{\text{Pb}^{2+}}} = \frac{1,8 \cdot 10^{-14}}{2,42 \cdot 10^{-5}} = 7,5 \cdot 10^{-10} \text{ кмоль/м}^3.$$

Поскольку минимальной величиной концентрации, необходимой для начала осаждения, характеризуется PbCrO_4 , именно эта соль и будет первой выпадать в осадок.

Задача 2. Избыток твердой малорастворимой соли PbCrO_4 обрабатывают 1,5 моль Na_2CO_3 , содержащимися в 1 л раствора. Вычислить значение концентрации ионов CrO_4^{2-} и CO_3^{2-} в этом растворе.

В этой системе возможна реакция обмена



или

$$[\text{PbCrO}_4] + \{\text{CO}_3^{2-}\}_{\text{aq}} = [\text{PbCO}_3] + \{\text{CrO}_4^{2-}\}_{\text{aq}}. \quad (12.8)$$

В результате кроме PbCrO_4 образуется еще одна малорастворимая соль — PbCO_3 , на осаждение которой идет немного меньше 1,5 моль CO_3^{2-} . Произведение растворимости солей PbCrO_4 и PbCO_3 находим из приложения XIII, тогда для

$$\text{PbCrO}_4 - L_1 = 1,8 \cdot 10^{-14} = C_{\text{Pb}^{2+}} + C_{\text{CrO}_4^{2-}},$$

$$\text{PbCO}_3 - L_2 = 3,3 \cdot 10^{-14} = C_{\text{Pb}^{2+}} + C_{\text{CO}_3^{2-}}.$$

Константа равновесия (12.8) может быть записана следующим образом:

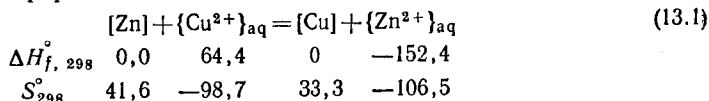
$$K = \frac{L_1}{L_2} = \frac{C_{\text{CrO}_4^{2-}}}{C_{\text{CO}_3^{2-}}} = \frac{C_{\text{CrO}_4^{2-}}}{1,5 - C_{\text{CrO}_4^{2-}}} = \frac{1,8 \cdot 10^{-14}}{3,3 \cdot 10^{-14}} = 0,546.$$

$$\text{Отсюда } C_{\text{CrO}_4^{2-}} = 0,53 \text{ кмоль/м}^3, C_{\text{CO}_3^{2-}} = 1,5 - 0,53 = 0,97 \text{ кмоль/м}^3.$$

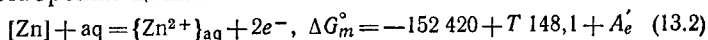
Электрохимические процессы

Окислительно-восстановительные реакции и гальванические элементы. Стандартные электродные и окислительно-восстановительные потенциалы. Нормальный водородный электрод. Уравнение Нерста. Электрохимический анализ окислительно-восстановительных реакций.

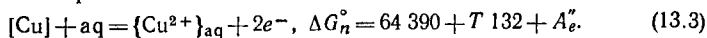
Окислительно-восстановительные процессы. Рассмотрим окислительно-восстановительную реакцию вытеснения меди металлическим цинком из раствора сульфата меди в ионной форме:



Значения термодинамических характеристик процесса (13.1) получаются равными $\Delta H_{298}^\circ = -216,8$ кДж, $\Delta S_{298}^\circ = -16,1$ э. е. Отсюда $\Delta G_T^\circ = -216\,800 + 16,1 T$ и константа равновесия при температуре 25°C $K_c = \frac{C_{\text{Zn}^{2+}}}{C_{\text{Cu}^{2+}}} = 10^{37}$. Такое нереально большое значение константы равновесия свидетельствует о практической необратимости процесса (13.1), идущего слева направо. Эту сложную реакцию можно представить в виде суммы двух независимых полуреакций: растворения цинка



и растворения меди



Здесь A_e' и A_e'' — работы образования в растворе двух свободных электронов (ее значение неизвестно).

Процесс (13.2), взятый в отдельности (цинковая пластинка в водном растворе ZnSO_4), вполне сбалансирован; константа этого равновесия при температуре 25°C $K_1 = 10^{19}$. Поскольку водные растворы не обладают электронной проводимостью, освобождающиеся электроны ($2e^-$) не могут находиться в растворе и накапливаются на металлическом цинке, создавая строго определенную, равновесную концентрацию. Эта концентрация избыточна по сравнению со сбалансированным количеством положительно и отри-

цательно заряженных частиц, характерных для металла, и поэтому проявляется в качестве отрицательного электрического заряда металла, или его потенциала φ_m .

Из уравнений (13.2) и (13.3) следует, что чем меньше концентрация ионов металла в растворе (Zn^{2+} или Cu^{2+}), тем больше должна быть равновесная концентрация электронов в металле электрода. Процесс (13.3) (медная пластинка в водном растворе $CuSO_4$) также равновесен, но константа этого равновесия K_2 при температуре $25^\circ C$ очень мала (10^{-18}). Отвечающая этой величине избыточная концентрация электронов в медной пластине намного меньше, чем в цинковой. Поэтому потенциал медной пластины φ_n должен быть относительно более положительным по сравнению с потенциалом цинковой пластины φ_m . Из-за электростатического притяжения электронов в металле и ионов в растворе на границе этих двух сред возникает так называемый двойной электрический слой.

Если системы (13.2) и (13.3) объединить в одну, соединив цинковую и медную пластины металлическим проводником с электронной проводимостью, а растворы $ZnSO_4$ и $CuSO_4$ — электролитическим проводником с ионной проводимостью, то получится замкнутая неравновесная система — гальванический элемент, схема которого приведена на рис. 13.1. Поскольку потенциалы электродов различны, по соединяющему их металлическому проводнику (II) перемещается поток электронов — электрический ток. Для восстановления равновесного потенциала цинкового электрода цинк должен переходить в раствор. Увеличение же отрицательности потенциала медного электрода за счет переместившихся электронов повлечет разрядку части ионов Cu^{2+} и выделение из раствора металлической меди на медном электроде. В результате около цинкового электрода электролит приобретает избыточное число положительно заряженных ионов Zn^{2+} по сравнению с исходным, а около медного электрода образуется недостаток ионов SO_4^{2-} . Результатом различия заряда ионных растворов будет ионный

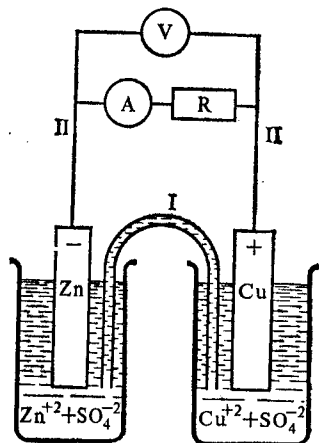


Рис. 13.1. Схема гальванического элемента

ток, т. е. перемещение отрицательно заряженных ионов SO_4^{2-} от медного электрода к цинковому по электролитическому проводнику I. Таким образом, этот односторонне направленный процесс (13.1) характеризуется непрерывным увеличением концентрации ионов цинка и уменьшением концентрации ионов меди в растворе.

Итак, согласно схеме избыточные заряды, создающие на цинковом электроде отрицательный потенциал φ_m , перемещаются по металлическому проводнику к медному электроду, имеющему относительно более положительный потенциал φ_n . Если сопротивление внешней цепи гальванического элемента очень велико, то перемещения электронов практически не происходит и разность потенциалов между электродами

$$\varphi_n - \varphi_m = \Delta\varphi \quad (13.4)$$

называют *электродвижущей силой* (ЭДС), а потенциалы φ_m и φ_n — *электродными потенциалами*. Химические источники электрического тока, подобные рассматриваемому, называют гальваническими элементами, а части гальванического элемента I и III — *полуэлементами*.

Уравнение Нернста. Работа химической реакции (13.1), лежащей в основе гальванического элемента, может быть определена двумя способами. Один из них основан на знании разности потенциалов и количества электричества, прошедшего во внешней цепи за время действия элемента

$$nN_A e^- = nF,$$

где e^- — заряд электрона; N_A — постоянная Авогадро; n — число электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе; F — постоянная Фарадея. Работа электрического тока равна

$$A = nF (\Delta\varphi_{\text{кон}} - \Delta\varphi_{\text{исх}}), \quad (13.5)$$

$\Delta\varphi_{\text{исх}}$ и $\Delta\varphi_{\text{кон}}$ — соответственно исходная и конечная разности потенциалов гальванического элемента в стандартных условиях при концентрациях электролита в полуэлементах в 1 кмоль/м³.

С другой стороны, работа химического процесса в гальваническом элементе от некоторых конечных значений концентраций ионов $C'_{\text{Zn}^{2+}}$ и $C'_{\text{Cu}^{2+}}$ до некоторых исходных $C_{\text{Zn}^{2+}}$ и $C_{\text{Cu}^{2+}}$ равна убыли энергии Гиббса:

$$\Delta G_T = RT \ln \frac{C_{\text{Zn}^{2+}}}{C_{\text{Cu}^{2+}}} - RT \ln \frac{C'_{\text{Zn}^{2+}}}{C'_{\text{Cu}^{2+}}}. \quad (13.6)$$

Если в качестве стандартизации для исходного состояния ввести условие $C_{Zn^{2+}} = C_{Cu^{2+}} = 1$ кмоль/м³, а для конечного — равновесное состояние, то уравнение (13.6) примет уже известный вид:

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln \frac{C'_{Zn^{2+}}}{C_{Cu^{2+}}}. \quad (13.7)$$

Очевидно, что работа химической реакции тождественна работе, произведенной электрическим током, полученным за счет этой реакции. Приняв, что максимальная работа химической реакции равна убыли энергии Гиббса, т. е. $-A = \Delta G_T^\circ$, получаем

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln \frac{C'_{Zn^{2+}}}{C_{Cu^{2+}}} = nF \Delta \varphi_1^\circ - nF \Delta \varphi_2^\circ. \quad (13.8)$$

Если конечное состояние является равновесным ($\Delta \varphi_1^\circ = 0$), а исходное относится к условию $C' = 1$ кмоль/м³, то для стандартных условий находим

$$nF \Delta \varphi_2^\circ \text{ или } \Delta G_T^\circ = -nF \Delta \varphi_2^\circ, \quad (13.9)$$

откуда, пользуясь данными таблиц для расчета ΔG_{298}° , можно вычислить разность стандартных (нормальных) электродных потенциалов любой окислительно-восстановительной реакции.

Уравнение (13.8) можно записать и иначе, памятуя, что

$$\Delta \varphi^\circ = \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^\circ - \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^\circ \text{ и } \Delta \varphi = \varphi_{Cu^{2+}/Cu} - \varphi_{Zn^{2+}/Zn}.$$

В этом случае получаем

$$\begin{aligned} \varphi_{Cu^{2+}/Cu} - \varphi_{Zn^{2+}/Zn} &= \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^\circ - \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln C'_{Zn^{2+}} + \\ &+ \frac{RT}{2F} \ln C_{Cu^{2+}}, \end{aligned} \quad (13.10)$$

отсюда для каждого из электродов величина электродного потенциала может быть выражена уравнением

$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln C_{Zn^{2+}}$$

и

$$\varphi_{Cu^{2+}/Cu} = \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln C_{Cu^{2+}},$$

здесь и далее верхний индекс у C опускаем.

Если в этих уравнениях сделать подстановку численных значений констант и $T = 298$ К, то уравнение (13.10)

примет вид

$$\varphi_{M^{n+}/M} = \varphi_{M^{n+}/M}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln C_{M^{n+}} = \varphi_{M^{n+}/M}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \ln C_{M^{n+}}. \quad (13.11)$$

Уравнения типа (13.11) для любого электрода получили название *уравнений Нернста*. Они характеризуют потенциалы соответствующих электродов, абсолютные значения которых из-за неопределенности значения A_e в уравнениях (13.2) и (13.3) определить невозможно, тогда как определение разности потенциалов возможно и имеет наиболее упрощенный вид, если электрод сравнения является нормальным (т. е. концентрация электролита в нем равна 1 кмоль/м³, $T = 298$ К и $p = 1013$ гПа).

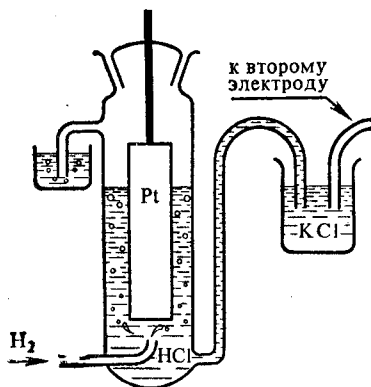


Рис. 13.2. Схема нормального водородного электрода

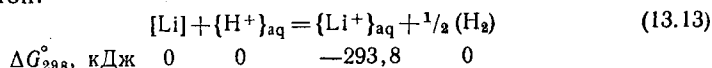
Стандартный водородный электрод. В электрохимии принято определять потенциалы различных полуживых элементов относительно *нормального водородного электрода*, химическая схема которого



а потенциал в стандартных условиях условно принят равным нулю, т. е. $\varphi_{H^+/H_2}^{\circ} = 0$. Конструкция нормального водородного полуживого элемента схематически изображена на рис. 13.2. Основой нормального водородного полуживого элемента (или нормального водородного электрода) служит пластина черной платины, которая погружена в 1 М раствор кислоты (H_2SO_4 или HCl). Через раствор непрерывно пропускают газообразный водород под давлением 1013 гПа. Мелкодисперсная платиновая поверхность электрода обеспечивает хорошую адсорбцию на ней водорода, в результате чего между электродом и раствором устанавливается равновесие (13.12). Такой нормальный водородный электрод является *международным электродом сравнения*, относительно которого определяют потенциалы всех остальных электродов (полуживых элементов).

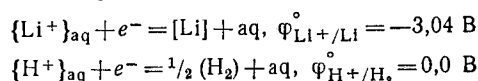
Если раствор испытуемого полуэлемента имеет концентрацию 1 кмоль/м³ и измерение проводят при стандартных условиях, потенциал такого электрода по отношению к нормальному водородному называют *нормальным* или *стандартным электродным потенциалом* (φ°). В приложении VI приведены значения некоторых стандартных электродных потенциалов φ° в вольтах (В).

Следует более подробно остановиться на вопросе о значениях и знаках электродных потенциалов. Рассмотрим реакцию взаимодействия металлического лития с 1 М кислотой:



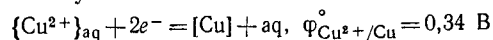
Для процесса (13.13) $\Delta G_{298}^\circ = -293\,800$ Дж; исходя из соотношения (13.9), находим $\Delta\varphi^\circ = 293\,800 / (1.96\,487) = 3,04$ В.

С другой стороны, окислительно-восстановительная реакция (13.13) может быть представлена алгебраической суммой двух полуреакций:



Отсюда $\Delta\varphi^\circ = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ - \varphi_{\text{Li}^+/\text{Li}}^\circ = -\varphi_{\text{Li}^+/\text{Li}}^\circ = 3,04$ В. Этим способом можно вычислять значения нормальных электродных потенциалов.

Используя уравнение Нернста (13.11), можно рассчитывать значения $\Delta\varphi^\circ$ любой окислительно-восстановительной реакции или гальванического элемента, вычитая из электродного потенциала окислителя электродный потенциал восстановителя. Согласно уравнению Нернста один и тот же электрод при различных концентрациях ионов имеет различное значение потенциала, поэтому возможны чисто концентрационные гальванические элементы. Например, гальванический элемент, составленный из двух медных полуэлементов



но с различными концентрациями электролита в каждом, будет иметь потенциалы:

$$\begin{array}{l} \varphi'_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{0,059}{2} \lg C'_{\text{Cu}^{2+}}, \\ \varphi''_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{0,059}{2} \lg C''_{\text{Cu}^{2+}}. \end{array}$$

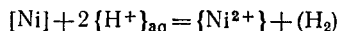
Разность потенциалов $\Delta\varphi$ или ЭДС этого концентрационного гальванического элемента равна

$$\Delta\varphi = \varphi'_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi''_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{C_{\text{Cu}^{2+}}''}{C_{\text{Cu}^{2+}}'},$$

т. е. зависит только от концентраций полуэлементов, но не от природы электродов.

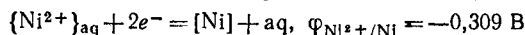
К изложенному материалу приводим решение нескольких типовых задач.

Задача 1. Гальванический элемент построен из никелевого и нормального водородного электродов



ЭДС гальванического элемента равна 0,309 В. Определить концентрацию ионов Ni^{2+} .

Вспомним, что ЭДС элемента по отношению к нормальному водородному электроду равна потенциалу второго электрода. Следовательно, потенциал никелевого электрода в этом элементе

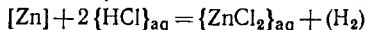


Стандартный электродный потенциал никелевого электрода $\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^\circ = -0,25 \text{ В}$. Из уравнения Нернста находим

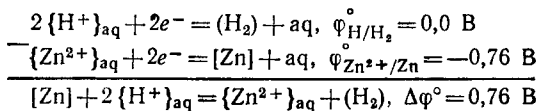
$$\lg C_{\text{Ni}^{2+}} = \frac{\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} - \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^\circ}{0,0295} = \frac{-0,309 + 0,25}{0,0295} = -2,$$

следовательно, $C_{\text{Ni}^{2+}} = 10^{-2} \text{ кмоль/м}^3$.

Задача 2. Вычислить константу равновесия окислительно-восстановительной реакции вытеснения водорода цинком:



Эта реакция может быть осуществлена в гальваническом элементе, построенном из двух нормальных электродов — водородного и цинкового:



Используя соотношение

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta\varphi^\circ = -RT \ln K, \quad \text{где } K = \frac{P_{\text{H}_2} C_{\text{Zn}^{2+}}}{C_{\text{H}^+}^2},$$

находим

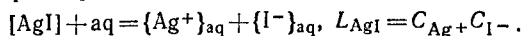
$$\lg K = \frac{nF\Delta\varphi^\circ}{RT^{2,303}} = \frac{2 \cdot 96487 \cdot 0,76}{19,14 \cdot 298} \approx 26,$$

откуда $K = 10^{26}$, т. е. реакция вытеснения водорода цинком практически необратима.

Задача 3. Определить произведение растворимости L_{AgI} , если известно, что потенциал полуэлемента, состоящего из серебряного

электрода, погруженного в раствор KI, равен $-0,151$ В. Концентрация I^- -ионов равна 1 кмоль/ m^3 , и в этом растворе взмучен осадок AgI.

Для решения этой задачи необходимо определить концентрацию ионов серебра в растворе, получившемся за счет реакции растворения малорастворимой соли:



Используя условие задачи и взяв из таблиц значение нормального потенциала серебряного электрода $\varphi_{Ag^+/Ag}^\circ = 0,80$ В, по уравнению Нернста находим

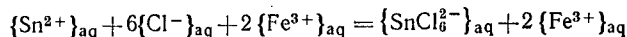
$$\lg C_{Ag^+} = \frac{\varphi_{Ag^+/Ag}^\circ - \varphi_{Ag^+/Ag}}{0,059} = \frac{-0,151 - 0,80}{0,059} = -16$$

или $C_{Ag^+} = 10^{-16}$ кмоль/ m^3 .

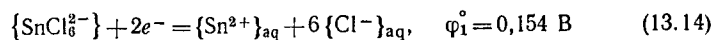
Следовательно, произведение растворимости

$$L_{AgI} = C_{Ag} + C_{I^-} = 10^{-16} \cdot 1 = 10^{-16}.$$

Выше были рассмотрены гальванические элементы с металлическими электродами, которые в работе химически взаимодействуют с электролитом. Однако окислительно-восстановительные реакции в растворах можно проводить так, чтобы перераспределение зарядов происходило без химического взаимодействия раствора с материалом электрода. Так, окислительно-восстановительная реакция



может быть разделена на две полуреакции:



$$\Delta\varphi^\circ = \varphi_2^\circ - \varphi_1^\circ = 0,771 - 0,154 = 0,617 \text{ В}.$$

Представим себе, что каждая из двух полуреакций осуществляется в отдельном сосуде, как это показано на рис. 13.3. При прохождении реакции (13.14) в сосуде I освобождающиеся электроны должны скапливаться на химически инертном Pt-электроде и увеличивать его отрицательный потенциал до определенной величины φ_1° .

Напротив, прохождение реакции (13.15) в сосуде II способствует потере электронов с Pt-электрода и восстановлению ионов Fe^{3+} . При этом электрод приобретает положительный потенциал φ_2° .

Если растворы в сосудах I и II соединить электролитическим III, а платиновые электроды — металлическим IV проводниками, то в результате движения электронов из области с более высоким отрицательным потенциалом

в область с более низким возникает электрический ток, работа которого в нагрузке V будет представлять собой работу окислительно-восстановительной реакции. При этом через электролитический проводник III из сосуда II в сосуд I передвигаются ионы хлора Cl^- , необходимые для образования комплексных анионов SnCl_6^{2-} .

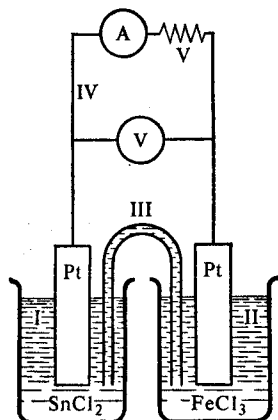


Рис. 13.3. Схема гальванического элемента без участия материала электродов в окислительно-восстановительной реакции

Потенциалы φ_1° и φ_2° полуреакций (13.14) и (13.15) определяют, как и в рассмотренных ранее случаях, относительно потенциала нормального водородного электрода. Потенциал каждого электрода в этом гальваническом элементе вычисляют с помощью уравнения Нернста (концентрации неравновесные):

$$\varphi_1 = -0,154 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{C_{\text{Sn}^{2+}} + C_{\text{Cl}^-}}{C_{\text{SnCl}_6^{2-}}},$$

$$\varphi_2 = +0,771 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}^2}{C_{\text{Fe}^{2+}}}.$$

Работа такого гальванического элемента может быть вычислена из соотношения (13.7) (концентрации равновесные). В стандартных условиях

$$\lg K_c = \frac{nF0,617}{R298} = \frac{2 \cdot 96487 \cdot 0,617}{8,31 \cdot 298} = 21,$$

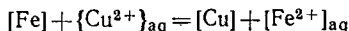
т. е. $K_c = 10^{21}$, что характеризует реакцию взаимодействия SnCl_2 и FeCl_3 как идущую практически до конца.

Таким образом, любую электролитическую окислительно-восстановительную реакцию можно использовать в гальваническом элементе. Каждая из них может быть разделена на полуреакции, которым при стандартных условиях соответствуют строго определенные нормальные окислительно-восстановительные потенциалы. В приложении VI приведены значения таких потенциалов для наиболее известных окислительно-восстановительных полуреакций. Используя эти данные, можно решать различные задачи, связанные с реакциями окисления-восстановления, примеры которых приведены ниже.

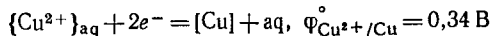
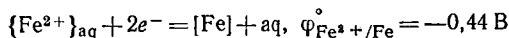
Электрохимический анализ окислительно-восстановительных реакций.

Задача 1. Можно ли вытеснить медь из раствора медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ металлическим железом?

Реакция вытеснения меди железом из медного купороса



может быть представлена двумя полуреакциями:



Отсюда находим

$$\Delta\varphi^\circ = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ - \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\circ = 0,34 \text{ В} + 0,44 \text{ В} = 0,78 \text{ В}.$$

Энергия Гиббса ΔG_{298}° реакции при температуре 298 К

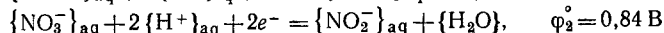
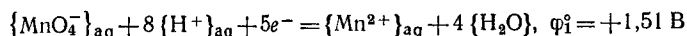
$$\Delta G_{298}^\circ = -2,96 \cdot 487 \cdot 0,78 = -150 \cdot 520 \text{ Дж/моль}.$$

Следовательно, данная реакция экзотергическая и должна самопроизвольно идти слева направо. Поскольку $\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_c$, можно определить максимальную глубину протекания реакции, вычислив величину константы равновесия

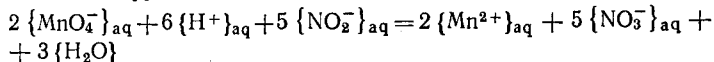
$$K = 10^{\frac{150 \cdot 520}{19,14 \cdot 298}} = 10^{26}.$$

Задача 2. Можно ли в кислом водном растворе с помощью MnO_4^- окислить ион NO_2^- до NO_3^- ?

Записываем две полуреакции:



Сумма этих полуреакций дает окислительно-восстановительный процесс

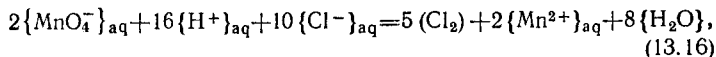


с разностью потенциалов $\Delta\varphi = \varphi_1^\circ - \varphi_2^\circ = 1,51 - 0,84 = 0,67 \text{ В}$. Работа этой реакции

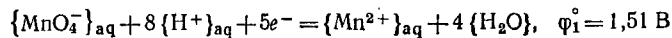
$$\Delta G_{298}^\circ = -nF\Delta\varphi = 2,96 \cdot 487 \cdot 0,67 = -129,3 \text{ кДж/моль}.$$

Экзотергический эффект определяет самопроизвольность реакции. Из соотношения $\Delta G_{298}^\circ = -RT \ln K_c$ находим значение константы равновесия $K_c = 10^{23}$, которое свидетельствует о том, что реакция идет практически до конца.

Важным условием протекания окислительно-восстановительных процессов в растворах служит pH раствора. В качестве примера можно привести реакцию взаимодействия перманганата с соляной кислотой



которая идет только в достаточно концентрированных кислых растворах, т. е. при $\text{pH} < 7$:



Для реакции (13.16) $\Delta\varphi^\circ = 0,15$ В. Если C_i и p_i равновесные, то

$$K_c = \frac{p_{\text{Cl}_2}^5 C_{\text{Mn}^{2+}}^2}{C_{\text{MnO}_4^-}^2 C_{\text{H}^+}^{16} C_{\text{Cl}^-}^{10}} = 10^{\frac{nF\Delta\varphi^\circ}{RT}} = 10^{25}.$$

Значение константы равновесия свидетельствует о том, что реакция (13.16) должна идти слева направо практически до конца. Однако если уменьшить концентрацию ионов водорода, например, от 1 до 10^{-7} кмоль/м³, то при прочих сохранившихся условиях $\Delta\varphi^\circ$ существенно изменится. Для нахождения этой величины воспользуемся уравнением Нернста (C_i и p_i неравновесные, равные 1, $C_{\text{H}^+} = 10^{-7}$):

$$\Delta\varphi = 0,15 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{C_{\text{MnO}_4^-} C_{\text{H}^+}^8 C_{\text{Cl}^-}^5}{p_{\text{Cl}_2}^{2,5} C_{\text{Mn}^{2+}}} = 0,15 + 0,0118 \lg C_{\text{H}^+},$$

после подстановки $C_{\text{H}^+} = 10^{-7}$

$$\Delta\varphi = 0,15 - 0,018 \cdot 56 = 0,15 - 0,66 = -0,51 \text{ В.}$$

Отрицательная величина $\Delta\varphi$ означает, что реакция (13.16) в нейтральном растворе не идет.

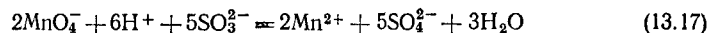
Рассмотренные примеры позволяют сформулировать следующие правила:

1) если окислительно-восстановительная реакция идет с участием ионов водорода, то увеличение кислотности среды активизирует реакцию;

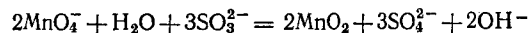
2) если реакция идет с участием ионов гидроксидов, то увеличение щелочности среды способствует ее активизации;

3) если окислительно-восстановительная реакция идет в нейтральной среде, а ионы водорода или гидроксидов появляются лишь в качестве продуктов реакции, то увеличение концентрации этих ионов в растворе будет тормозить реакцию.

Так, реакция

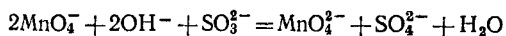


энергично протекает в кислой среде, поскольку $\Delta\varphi^\circ = 1,29$ В. Увеличение кислотности еще более способствует протеканию этой реакции. Реакцию (13.17) можно проводить и в нейтральной среде:



для нее $\Delta\varphi^\circ = 1,47$ В, в результате в растворе увеличивается концентрация ионов гидроксидов. Если в этот раствор добавить щелочь, то равновесие сместится влево и указанная реакция прекратится. Однако при этом станет возможной другая реакция, характерная для щелочной

среды, $\Delta\varphi^\circ = 0,44 \text{ В}$:



Поскольку ионы гидроксидов в этой реакции являются одним из исходных веществ (слева от знака равенства), усиление щелочности среды будет способствовать протеканию процесса.

Глава 14

Прикладная электрохимия

Электролиз. Потенциалы поляризации, перенапряжения и разложения. Законы Фарадея. Химические источники тока. Электрохимическая коррозия и защита от нее.

Ранее рассмотрены окислительно-восстановительные процессы, протекающие в гальваническом элементе, когда на электродах элемента возникает электродвижущая сила. Возможен и обратный процесс. Если подобную систему (два электрода, помещенные в раствор электролита) включить во внешнюю цепь постоянного тока, то на электродах будет протекать обратный окислительно-восстановительный процесс, в котором:

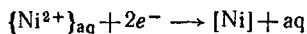
а) положительно заряженный электрод (анод) принимает электроны от восстановителя, который сам при этом окисляется;

б) отрицательно заряженный электрод (катод) отдает свои электроны окислителю, восстанавливая его.

Схематически эти процессы показаны на рис. 14.1, где анод электрохимической цепи является окислителем, а катод — восстановителем. *Окислительно-восстановительный процесс, осуществляемый за счет энергии электрического тока, называют электролизом.*

Потенциалы поляризации, перенапряжения и разложения. Рассмотрим в качестве примера систему из двух платиновых электродов, помещенных в водный раствор 1 М хлористого никеля (рис. 14.2). Если к электродам на этой схеме приложить извне небольшую разность потенциалов, то в первый момент в цепи появится ток, который можно зарегистрировать измерительным прибором. Однако через короткий промежуток времени он прекращается в результате *поляризации электродов*. Суть этой поляризации состоит в следующем. Под действием внешнего электри-

ческого поля положительно заряженные ионы никеля движутся к катоду и разряжаются на нем по схеме



выделяя следовые количества металлического никеля. Одновременно с этим процессом отрицательно заряженные

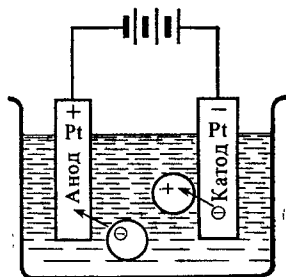


Рис. 14.1. Общая схема электролиза (объяснение в тексте)

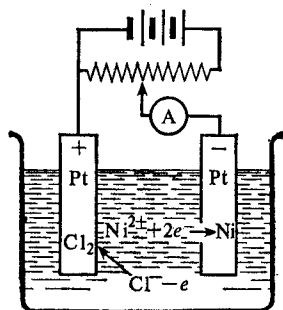
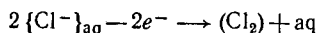


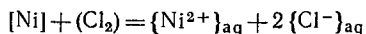
Рис. 14.2. Электролиз водного раствора хлористого никеля

ионы хлора движутся к аноду и разряжаются на нем по схеме



покрывая анод тончайшей пленкой адсорбированного газообразного хлора. В результате платиновые электроды поляризуются, т. е. превращаются в никелевый и хлорный электроды, стандартные потенциалы которых $\varphi_{Ni^{2+}/Ni} = -0,25 \text{ В}$ и $\varphi_{Cl_2/Cl^-} = +1,36 \text{ В}$.

Разность потенциалов суммарного процесса поляризации



выражают величиной

$$\Delta \varphi_{Cl_2/Ni} = \varphi_{Cl_2/Cl^-} - \varphi_{Ni^{2+}/Ni} = 1,36 \text{ В} - (-0,25) \text{ В} = 1,63 \text{ В}.$$

Это означает, что по прошествии короткого времени, когда на платиновых электродах появляются заметные следы металлического никеля и адсорбированного молекулярного хлора, возникшая встречная ЭДС поляризации никель-хлорного элемента препятствует дальнейшему прохождению электрического тока от внешнего источника. Как показывает опыт, электролиз раствора хлористого

никеля становится возможным лишь в случае, если напряжение $\Delta\varphi_{\text{рэл}}$ внешнего источника тока будет существенно больше ЭДС поляризации $\Delta\varphi_{\text{плр}}$.

Экспериментально определяемая величина $\Delta\varphi_{\text{рэл}}$, минимально необходимая для осуществления процесса электролиза, получила название разности потенциалов разложения. *Разница между значениями потенциалов разложения и поляризации названа перенапряжением:*

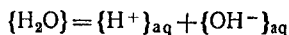
$$\Delta\varphi_{\text{пп}} = \Delta\varphi_{\text{рэл}} - \Delta\varphi_{\text{плр}}$$

Явление перенапряжения сложное по своей природе и зависит от многих факторов: от материала электродов и характера их поверхности; агрегатного состояния веществ, выделяющихся на электродах; плотности тока и температуры. В первом приближении явление перенапряжения можно объяснить следующим образом. Каждое вещество в твердом и жидком состоянии обладает большим поверхностным натяжением. В процессе образования при электролизе газообразных веществ обязательна стадия появления газообразного пузырька, т. е. рождения новой поверхности раздела газ—жидкость, что требует совершения работы против силы поверхностного натяжения на этой границе. В случае выделения твердых веществ, например металлов, также появляется новая граница раздела, но уже между двумя конденсированными фазами: металл—металл или раствор—металл. Разность поверхностного натяжения на такой границе значительно меньше, следовательно, и работа, требуемая для ее создания, существенно меньше.

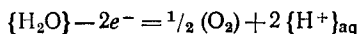
При выделении на электродах газообразных продуктов величина $\Delta\varphi_{\text{пп}}$ велика, и ее обязательно следует учитывать в расчетах; при выделении металлов $\Delta\varphi_{\text{пп}}$ мала, и в первом приближении ею можно пренебречь.

Значения перенапряжения при выделении водорода и кислорода в процессе электролиза (для малых плотностей тока) приведены в приложении VII, они велики и имеют тот же порядок, что и величины электродных потенциалов, для расчета процессов электролиза их учет обязателен. Однако значения $\Delta\varphi_{\text{пп}}$ не могут быть строго постоянными и зависят от температуры, интенсивности перемешивания, плотности тока и других условий электролиза.

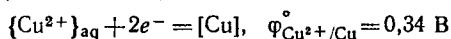
При электролизе водных растворов электролитов всегда следует учитывать и собственную электролитическую диссоциацию воды



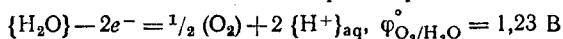
за счет которой при электролизе на электродах возможно выделение газообразных водорода и кислорода:



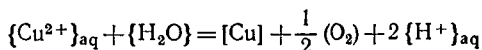
Если в растворе присутствуют два и более электролитов, то в первую очередь на электродах будет протекать та окислительно-восстановительная реакция, для осуществления которой необходим меньший потенциал разложения. На примере электролиза смеси растворов медного купороса и серной кислоты можно выяснить вопрос о возможности выделения меди на катоде без водорода. Согласно принятой схеме разложения на платиновом катоде выделяется медь:



Перенапряжение меди будем считать равным нулю. На платиновом аноде в кислом растворе выделяется кислород:



Отсюда суммарный процесс поляризации

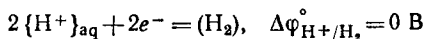


$$\Delta\Phi_{плр} = -0,34 + 1,23 = 0,89 \text{ В.}$$

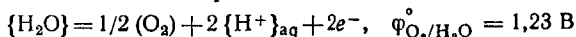
Это означает, что для подавления поляризации с внешнего источника на электроды нужно подать минимальную $\Delta\Phi_{плр}^\circ = 0,89 \text{ В}$. Согласно данным приложения VII перенапряжение кислорода на платине равно 0,5 В. Следовательно, потенциал разложения

$$\Delta\Phi_{раз}^\circ = \Delta\Phi_{плр}^\circ + \Delta\Phi_{ппп}^\circ = 0,89 + 0,5 = 1,39 \text{ В.}$$

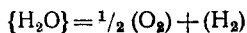
Вычислим потенциал разложения второго компонента этого электролита — серной кислоты, при электролизе которой на катоде должен выделяться водород



а на аноде — кислород



Суммарный процесс поляризации $\Delta\Phi_{плр}^\circ$



характеризуется разностью потенциалов, которая равна —1,23 В. Потенциалы перенапряжения водорода и кислорода на платине равны соответственно 0,3 и 0,5 В, сле-

довательно, потенциал разложения серной кислоты

$$\Delta\varphi_{\text{раз}}^{\circ} = \Delta\varphi_{\text{плр}}^{\circ} + [\Delta\varphi_{\text{Н}_2}^{\circ} + \Delta\varphi_{\text{О}_2}^{\circ}]_{\text{ппп}} = 1,23 + [0,3 + 0,5] = 2,03 \text{ В.}$$

Это означает, что при напряжении внешнего источника постоянного тока в пределах от 1,39 до 2,03 В на катоде будет выделяться только медь, а при более высоких значениях напряжения — медь и водород. Точно так же, подбирая соответствующие напряжения внешнего источника тока, производят раздельное выделение веществ, например из раствора серебра и меди, кадмия и меди.

Если же потенциалы разложения смешанных электролитов близки между собой, то раздельное восстановление их провести не удастся. В подобных случаях подбирают электроды с более выгодным $\Delta\varphi_{\text{ппп}}^{\circ}$; либо изменяют рН раствора (например, в аммиачной среде цинк образуется без выделения водорода, а в кислой или нейтральной — с выделением), либо используют комплексообразование, которое приводит к изменению окислительно-восстановительных потенциалов и т. д. Техника и теория электролиза разработаны в настоящее время настолько, что иногда есть возможность создать условия, необходимые для раздельного выделения компонентов сложных растворов.

Законы Фарадея. В заключение следует кратко остановиться на двух основных законах электролиза, сформулированных в первой половине XIX в. английским физиком И. Фарадеем.

Первый закон Фарадея: *массы веществ, выделяющихся на электродах, прямо пропорциональны количеству протекающего через раствор электричества.* Математическая форма выражения этого закона следующая:

$$m = KI\tau = Kq, \quad (14.1)$$

где m — масса выделенного на электроде вещества; I — сила тока; τ — время прохождения тока; q — количество электричества; K — электрохимический эквивалент. При токе 1 А за 1 с на электроде выделяется масса вещества:

$$m = K.$$

Второй закон Фарадея: *при пропускании через растворы различных электролитов равного количества электричества массы веществ, выделенных на электродах, пропорциональны их химическим эквивалентам ($\mathcal{E}$).* Отсюда следует, что отношение химического эквивалента к электрохимическому есть величина постоянная для любых веществ,

ее называют *постоянной Фарадея* (F):

$$F = \frac{\mathcal{Q}}{K} = 96\,487 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}. \quad (14.2)$$

Таким образом, для восстановления или окисления на электродах 1 моль любого вещества через раствор электролита следует пропустить $\sim 96\,500$ Кл электричества. Решив совместно уравнения (14.1) и (14.2), получаем

$$m = \frac{\mathcal{Q}I\tau}{F} \quad \text{или} \quad \mathcal{Q} = \frac{mF}{I\tau}. \quad (14.3)$$

Поскольку известно, что валентность X элемента в химическом соединении связана с атомной массой A соотношением

$$X = \frac{A}{\mathcal{Q}},$$

получим еще одно важное для практических целей соотношение

$$A = \frac{mFX}{I\tau}.$$

Обычно, работая с растворами электролитов, экспериментатор знает не массу вещества в растворе, а его концентрацию C . По определению, моль-эквивалентную концентрацию выражают соотношением

$$C = \frac{m}{\mathcal{Q}V}, \quad (14.4)$$

где V — объем раствора; m — масса вещества.

Решая совместно уравнения (14.3) и (14.4), находим время полного разложения вещества при электролизе:

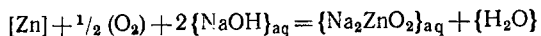
$$\tau = \frac{CVF}{I}.$$

С помощью приведенных соотношений решают электрохимические задачи, имеющие большое практическое значение, в таких разделах, как химические источники электрической энергии, защита металлов от электрохимической коррозии, гальванические покрытия, электрохимическая очистка воды, электрохимический синтез, электрохимическая обработка металлов.

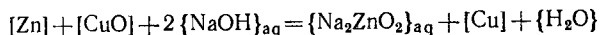
Химические источники тока. Рассмотрим примеры практического применения электрохимии. Известно, что источником электрической энергии может служить любая окислительно-восстановительная реакция. Однако практически

используют лишь некоторые более экономичные реакции, дающие значительную разность потенциалов при наименьшей поляризации и постоянство ЭДС во времени, позволяющие отбирать большие токи. Среди распространенных в настоящее время гальванических элементов можно назвать марганцово-цинковые, воздушно-цинковые, медно-окисные и окисно-ртутные.

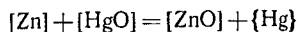
В воздушно-цинковых элементах отрицательным электродом служит металлический цинковый электрод, а в качестве активного вещества положительного электрода используют кислород воздуха, который диффундирует через пористый угольный электрод к поверхности раздела электрод—электролит. В качестве электролитов используются растворы NH_4Cl или NaOH . В случае щелочного электролита в гальваническом элементе протекает следующая окислительно-восстановительная реакция:



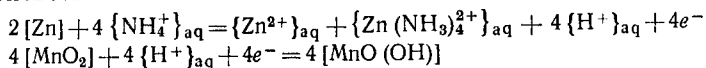
В медно-окисных элементах (МОЭ) отрицательным электродом служит цинк, а положительным — оксид меди, электролит — щелочь. При работе такого элемента металлический цинк окисляется, а оксид меди восстанавливается:



В окисно-ртутных элементах отрицательным электродом служит амальгамированный порошок цинка, а положительным — оксид ртути в смеси с графитом, электролит — раствор KOH . Основным окислительно-восстановительным процессом в этом элементе является окисление цинка и восстановление оксида ртути:

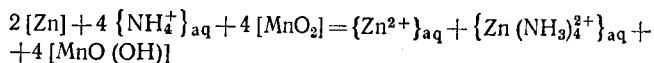


В качестве гальванического элемента чаще всего используют дешевый, стабильный и емкий марганцово-цинковый элемент (МЦ). В нем один электрод представляет собой металлический цинк, а другой — оксид марганца (IV), электролит — раствор хлорида аммония. При разомкнутой цепи на электродах устанавливаются электрохимические равновесия:



При замыкании внешней цепи процессы, идущие на отрицательно заряженном цинковом аноде и положительно заряженном окисно-марганцовом катоде, начинают идти

необратимо. Энергию суммарного процесса



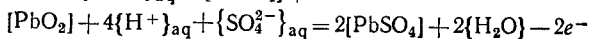
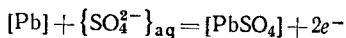
направляют на совершение работы во внешней цепи (например, вращение якоря электромотора).

Все перечисленные выше гальванические элементы разового использования, что снижает их практическую ценность. Их общая особенность — необратимость процессов, т. е. если частично или полностью использованные элементы подключить к внешнему источнику постоянного тока и пропустить через них ток в обратном направлении, то ни одна из систем не возвратится в исходное состояние.

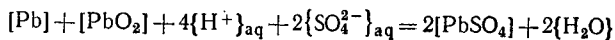
Существуют и обратимые гальванические элементы, получившие название *аккумуляторов*. Пропуская через разряженный аккумулятор ток от внешнего источника, можно заставить реакцию идти в обратном, эндоэргическом направлении, что и отличает аккумуляторы от обычных гальванических элементов разового действия.

Среди наиболее распространенных в настоящее время аккумуляторов можно назвать свинцовые (кислотные), никель-железные, никель-кадмиевые (щелочные) и серебряно-цинковые.

В готовом к работе (заряженном) свинцовом аккумуляторе анодом служит металлический губчатый свинец (обратимый анод), катодом — оксид свинца (IV). Электродные процессы можно выразить уравнениями

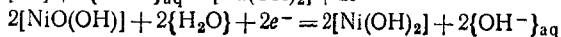
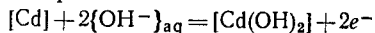


суммарный процесс —

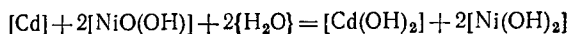


При подключении разряженного аккумулятора к внешнему источнику тока (зарядка) электрохимические процессы полностью обращаются.

Кадмиево-никелевые (КНА) и железо-никелевые (ЖНА) щелочные аккумуляторы имеют между собой много общего. В этих аккумуляторах положительным электродом служит $\text{NiO}(\text{OH})$, а отрицательным в ЖНА — железо, в КНА — кадмий; электролит — раствор щелочи KOH . При разомкнутой цепи на электродах устанавливается электрохимическое равновесие:

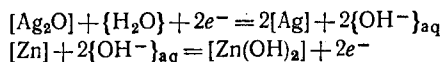


При замыкании внешней цепи идет суммарная окислительно-восстановительная реакция

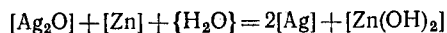


за счет энергии которой возникает в цепи и совершает работу электрический ток. При зарядке разряженного аккумулятора процессы на его электродах обращаются, в результате вновь образуются металлический кадмий и $\text{NiO}(\text{OH})$. Аналогичные процессы протекают на электродах и в ЖНА.

В менее распространенном серебряно-никелевом аккумуляторе катодом является Ag_2O , анодом — губчатый цинк, электролитом — раствор KOH . При разомкнутой внешней цепи на электродах устанавливается равновесие:

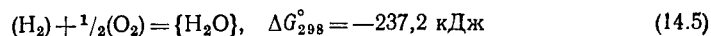


При работе аккумулятора, когда внешняя цепь замкнута на нагрузку, в нем протекает суммарная окислительно-восстановительная реакция:



Наряду с преимуществами аккумуляторы обладают рядом существенных недостатков — они дорогостоящие, с небольшой удельной емкостью, источником пополнения энергии в них может быть только электроток. Во многих странах мира проводят исследования по созданию элементов, в которых бы рабочие вещества, участвующие в реакции токообразования, непрерывно подавались извне к электродам, а продукты реакции непрерывно отводились. Такие источники электроэнергии получили название *топливных элементов*.

Примером топливных элементов может быть водородно-кислородный элемент, в основе действия которого лежит реакция окисления водорода:



При обычной температуре эта реакция не идет. Для ее осуществления необходимы катализаторы, в качестве которых используют порошки платины, палладия, серебра и оксидов некоторых металлов. Элемент состоит из пористых угольных электродов (содержащих катализаторы), соединенных с резервуарами водорода и кислорода. Электроды разделены раствором щелочи. Водород диффундирует через пористый электрод с катализаторами (Pt и Pd), при

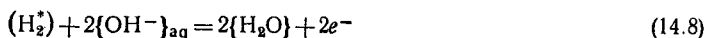
этом малоактивный молекулярный водород активируется:



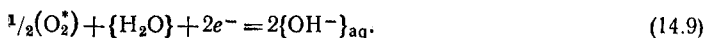
Кислород диффундирует через второй электрод, молекулы O_2 также активируются катализаторами (Pt, Ag или оксиды металлов):



При разомкнутой внешней цепи на границе электродов с раствором электролита устанавливаются электрохимические равновесия



и



При замыкании внешней цепи в ней начинает идти электрический ток за счет протекания экзотермической реакции (14.5), получающейся суммированием процессов (14.6)—(14.9). Как видно из уравнения (14.8), электроны генерируются на водородном электроде (аноде), откуда они по внешней цепи перетекают на кислородный электрод (катод), где и используются для осуществления реакции (14.9).

В настоящее время интенсивно разрабатывают и другие топливные элементы на основе более дешевых и калорийных видов топлива, таких, как оксид углерода, спирты и различные нефтепродукты. В качестве окислителя кроме кислорода используют фтор и хлор. Применение топливных элементов в народном хозяйстве открывает большие возможности на пути прямого превращения химической энергии топлива в электрическую с высоким коэффициентом полезного действия.

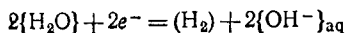
Электрохимическая коррозия. Образование гальванических пар в металлах и сплавах может носить самопроизвольный характер и быть источником коррозии.

Под *электрохимической коррозией* подразумевают процессы взаимодействия металлов и сплавов с электролитами (водными растворами, расплавами солей и др.). Это взаимодействие может быть разделено на следующие самостоятельные процессы:

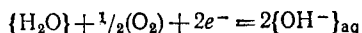
а) анодный процесс — растворение металла



б) катодный процесс — связывание избыточных электронов, образующихся в анодном процессе каким-либо веществом, именуемым *деполяризатором*. В обычных условиях деполяризаторами могут служить молекулы воды, кислорода и др. В качестве примера процесса деполяризации можно привести процессы



и



Отношение металлов в электрохимической коррозии определяется значениями их нормальных электродных потенциалов, согласно которым все металлы делят на 4 группы:

А — металлы повышенной активности, от щелочных до кадмия ($\varphi^\circ \leq -0,4$ В), корродируют даже в нейтральных водных средах без кислорода и окислителей;

Б — металлы средней активности, от кадмия до водорода ($\varphi^\circ = 0,0$ В), устойчивы в нейтральных растворах при отсутствии кислорода и не устойчивы в кислых средах;

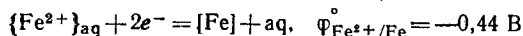
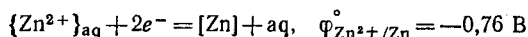
В — металлы малой активности — висмут, медь, сурьма, мышьяк, серебро, ртуть, родий (φ° от 0 до $+0,8$ В), в отсутствие кислорода и других окислителей устойчивы не только в нейтральных, но и в кислых средах;

Г — благородные металлы — золото, платина, иридий, палладий — устойчивые во всех средах, кроме кислых, в присутствии сильных окислителей.

Коррозия резко уменьшает сроки жизни металлических изделий, что приносит огромный вред народному хозяйству. С коррозией ведут непрерывную борьбу, в связи с чем разработаны всевозможные методы защиты. Наиболее применимы защитные металлические (цинковые, хромовые, никелевые, свинцовые, алюминиевые и др.) и неметаллические (азотированные, фосфатированные, силицированные, лакокрасочные, пластмассовые и гумированные) покрытия, а также протекторная защита металлов от коррозии и обработка коррозионной среды ингибиторами.

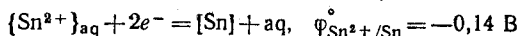
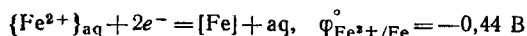
Протекторная защита заключается в том, что из двух соединенных между собой и погруженных в электролит металлов растворяется (т. е. подвергается электрохимической коррозии) будет металл, имеющий более отрицательное значение φ° . Так, если железо и цинк соединены

между собой и опущены в раствор электролита



$$[\text{Zn}] + \{\text{Fe}^{2+}\}_{\text{aq}} = [\text{Fe}] + \{\text{Zn}^{2+}\}_{\text{aq}}, \quad \Delta\Phi^{\circ} = -0,44 - (-0,76) = 0,32 \text{ В}$$

то цинк будет вытеснять железо из раствора. Это означает, что пока есть металлический цинк, находящееся с ним в контакте железо растворяться, т. е. корродировать, не будет. Вид защитного металлического покрытия следует выбирать с точным учетом условий, в которых будет находиться предохраняемый покрытием металл. Из приведенного примера видно, что цинковое покрытие железа — хорошая защита против электрохимической коррозии. Другое распространенное покрытие железа — оловянное (лужение) — в тех же условиях будет способствовать усилению коррозии железа, действительно:



откуда

$$[\text{Fe}] + \{\text{Sn}^{2+}\}_{\text{aq}} = [\text{Sn}] + \{\text{Fe}^{2+}\}_{\text{aq}}, \quad \Delta\Phi^{\circ} = -0,14 - (-0,44) = 0,30 \text{ В}$$

Полученное значение $\Delta\Phi^{\circ} = +0,30 \text{ В}$ для процесса вытеснения олова и разрушения железа свидетельствует о том, что этот процесс пойдет с большим выигрышем энергии:

$$\Delta G^{\circ} = -nF\Delta\Phi^{\circ} = -2 \cdot 96\,487 \cdot 0,30 = -57,9 \text{ кДж.}$$

Теория и практика электролиза позволяют в настоящее время широко использовать гальванические покрытия, электролиз расплавленных солей, электросинтез, гидроэлектрометаллургию для создания плотных покрытий одних металлов другими. Электрохимическим путем осуществляют также покрытия цинком, кадмием, медью, никелем, хромом, оловом, серебром, золотом и сплавами — латунью, бронзой. Окислительные процессы, идущие при электролизе на аноде, используют для электрополировки металлов, анодно-механической обработки металлов и нанесения прочных защитных оксидных пленок (оксидирование). Методом электролиза расплавленных солей в заводских условиях получают металлический алюминий (электролизом расплава $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_3\text{AlF}_6$); магний (из расплава MgCl_2); натрий (из расплава NaOH или NaCl); литий, калий, кальций, бериллий (из расплавов хлоридов)

и др. Важные для современной химической промышленности и галогенидной металлургии газообразные хлор и фтор также получают электролизом расплавленных солей—фторидов и хлоридов.

Электролизом водных растворов (гидроэлектрометаллургический путь) рафинируют медь, серебро, золото, никель, кобальт, свинец, электроэкстрагируют цинк, кадмий, марганец, хром. Электролизом водных растворов получают промышленные количества водорода, кислорода, пероксида водорода и надсернических соединений, щелочи, гипохлорита натрия, хлорной кислоты, перманганата калия, свинцовых белил, гидросульфата натрия. Большое значение имеют электрохимические способы синтеза различных органических соединений.

Глава 15

Кинетика химических реакций

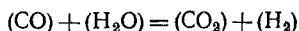
Константа скорости реакций. Молекулярность и порядок реакций. Цепные реакции. Реакции в закрытых системах. Односторонние и двусторонние реакции. Параллельные и последовательные реакции. Кинетика реакций в открытых системах. Реакторы идеального смешения и идеального вытеснения.

Константа скорости реакций. Как было показано в предыдущих главах, равновесное состояние химических реакций остается неизменным во времени, как бы долго ни шло наблюдение за системой. Напротив, подход химической реакции к состоянию равновесия осуществляется во времени. Закономерности течения химических реакций во времени составляют предмет химической кинетики. Одна из задач химической кинетики состоит в количественном описании скорости химической реакции, ее связи с природой реагирующих веществ, температурой, влиянием катализаторов (ускорителей) и ингибиторов (замедлителей).

Скорость химической реакции v определяют уменьшением концентраций реагирующих веществ ΔC за отрезок времени Δt , т. е.

$$v = - \frac{\Delta C}{\Delta t}.$$

Выше, при описании химического равновесия на примере взаимодействия



в качестве характеристики осуществимости прямой реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ было выведено соотношение, характеризующее число активных столкновений

$$W_{1,2}^* = \beta_{\text{CO}} \beta_{\text{H}_2\text{O}} e^{-\frac{E_{\text{CO}}^* + E_{\text{H}_2\text{O}}^*}{RT}} C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (15.1)$$

а в качестве характеристики обратной реакции $\leftarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ соотношение

$$W_{3,4}^* = \beta_{\text{CO}_2} \beta_{\text{H}_2} e^{-\frac{E_{\text{CO}_2}^* + E_{\text{H}_2}^*}{RT}} C_{\text{CO}_2} C_{\text{H}_2}. \quad (15.2)$$

Величины β , стоящие перед экспоненциальными членами, получили название *предэкспоненциальных коэффициентов*. Смысл их будет вскрыт ниже. Величины E^* представляют собой значения энергии активации реагирующих веществ (энергия активации прямой реакции равна сумме $E_{\text{H}_2\text{O}}^* + E_{\text{CO}}^*$, энергия обратной реакции — $E_{\text{CO}_2}^* + E_{\text{H}_2}^*$). *Энергия активации — это энергия молекул при столкновении, уровень которой достаточен для осуществления химической реакции*, т. е. это энергия возбуждения сталкивающихся молекул, необходимая для превращения их в промежуточный, неустойчивый активированный комплекс, который, экзотермически распадаясь, превращается в конечные продукты реакции.

Число активных соударений молекул реагирующих веществ в единицу времени по своей сути есть скорость химической реакции, поэтому символ W^* — число соударений можно заменить на символ v — скорость химической реакции.

Если концентрации реагирующих веществ $C_{\text{H}_2\text{O}}$, C_{CO} и C_{CO_2} , C_{H_2} в момент времени τ принять равными 1 кмоль/м³, то выражения (15.1) и (15.2) примут вид

$$v_{\text{пр}} = \beta_{\text{пр}} e^{-\frac{E_{\text{пр}}^*}{RT}}; \quad v_{\text{обр}} = \beta_{\text{обр}} e^{-\frac{E_{\text{обр}}^*}{RT}}.$$

Эти выражения получили название *удельных скоростей* или *констант скорости* химической реакции:

$$k = A e^{-\frac{E^*}{RT}}, \quad (15.3)$$

Как видно из соотношения (15.3), константа скорости химической реакции зависит от температуры процесса и природы реагирующих веществ (E^*). В понятие природы реагирующих веществ входят не только состав химических соединений (формулы) и их относительные количества (стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции), но также катализаторы и ингибиторы, т. е. вещества, которые количественно в реакции не расходуются, но влияют на ее механизм и тем самым на значение энергии активации E^* . От E^* зависят значение константы скорости реакции k и, следовательно, скорость реакции. Допустим, что некоторая реакция идет при температуре 1000 К и $E_1^* = 76$ кДж, т. е.

$$k_1 = Ae^{-\frac{76\,000}{8,31 \cdot 1000}}.$$

Положим, что за счет введения в процесс катализатора энергия активации уменьшилась вдвое, т. е. $E_2^* = 38$ кДж, тогда

$$k_2 = Ae^{-\frac{38\,000}{8,31 \cdot 1000}}.$$

Соотношение $k_1/k_2 = 10^{-2}$, это означает, что скорость реакции в присутствии катализатора будет в 100 раз больше, чем без него.

Предэкспоненциальный множитель A в выражении константы скорости реакции (15.3), согласно теоретическому расчету, для простейших мономолекулярных реакций равен

$$A = \frac{RT}{N_A h} e^{\frac{\Delta S^*}{R}},$$

где N_A — постоянная Авогадро; R — газовая постоянная; h — постоянная Планка; ΔS^* — изменение энтропии реагирующих веществ при их переходе в промежуточную, возбужденную форму, которая образуется в прямом процессе и очень быстро разрушается, превращаясь в продукты реакции.

Таким образом, предэкспоненциальный множитель A имеет размерность порядка 10^{12} — 10^{14} и по своей природе является температурно-энтропийным. Для некоторых практических расчетов можно использовать приближенное соотношение

$$k \approx 10^{13} e^{-\frac{E^*}{RT}}.$$

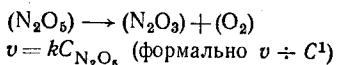
Следует отметить, что расчет скоростей химических реакций зависит от степени удаленности системы реагирующих веществ от равновесного состояния. Результирующая скорость реакции $v_{\text{рез}}$ представляет собой разность скоростей прямой v_1 и обратной v_2 реакций:

$$v_{\text{рез}} = v_1 - v_2.$$

Если система реагирующих веществ далека от состояния равновесия, то $v_1 \gg v_2$ и $v_{\text{рез}} \approx v_1$, что и составляет основу приведенных выше расчетов, которые соответствуют условию необратимости реакции.

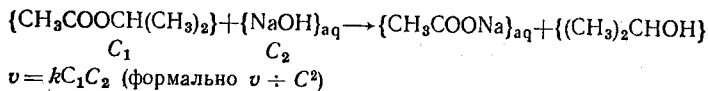
Молекулярность и порядок реакции. Химические реакции можно классифицировать по числу молекул, участвующих в каждом элементарном химическом акте.

Мономолекулярными называют реакции, в которых элементарный химический акт представляет собой химическое превращение одной молекулы за счет избытка внутримолекулярной энергии. Примером может служить термическая диссоциация оксида азота (V)



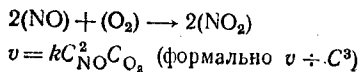
Такой способ описания характеризует *реакции первого порядка*, так как показатель степени концентрации реагирующего вещества в выражении для скорости реакции равен единице.

Бимолекулярными называют реакции, элементарный акт которых осуществляется при обязательном столкновении двух молекул, например, реакция омыления эфира щелочью:



Такой способ описания характеризует *реакции второго порядка*, так как сумма показателей степеней концентраций в выражении для скорости процесса равна двум.

Тримолекулярными называют реакции, в которых элементарный акт осуществляется при одновременном столкновении трех молекул; примером подобных реакций служит взаимодействие



Такой способ описания характеризует реакции *третьего порядка*. Однако вероятность тройных соударений, т. е. одновременное столкновение трех частиц, чрезвычайно мала, поэтому в большинстве случаев имеют место реакции первого и второго порядков. Сложные же процессы обычно осуществляются как совокупности последовательных и параллельных моно- и бимолекулярных реакций.

Одна из наиболее распространенных теорий, объясняющих механизм химических реакций,— это *теория активированного комплекса*, или *переходного состояния*. Активированным комплексом называют некоторую возбужденную конфигурацию связанных между собой атомов, которая возникает в процессе данной реакции и отвечает некоторому максимальному значению потенциальной энергии системы реагирующих веществ.

Допустим, что некоторым исходным веществам АХ и В соответствует некоторый уровень потенциальной энергии. Перестройка взаимного расположения частиц АХ и В в прямом процессе сначала приводит к повышению уровня их потенциальной энергии вплоть до некоторого предела E^* :

$$E_{\text{акт}} - E_{\text{исх}} = E_{\text{АХ+В}}^*$$

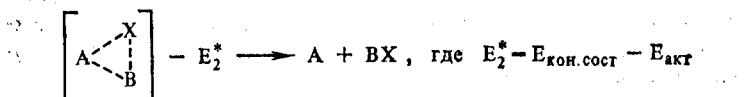
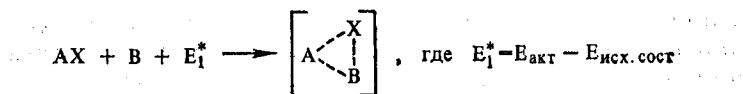
где $E_{\text{АХ+В}}^*$ — энергия активации, отвечает тому взаимному расположению частиц А, Х и В, которое получило название активированного комплекса $\text{А}—\text{Х}—\text{В}$. Дальнейшие изменения в расположении частиц активированного комплекса снижают потенциальную энергию системы вплоть до стабильного уровня $E_{\text{кон}}$:

$$E_{\text{А+ВХ}}^* = E_{\text{кон}} - E_{\text{акт}}.$$

Иными словами реакцию



можно условно расчленить на две составные части:



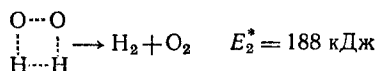
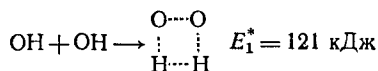
суммируя их, получаем



Сравнение уравнений (15.4) и (15.5) приводит к выводу, что

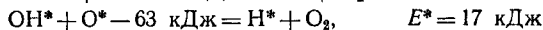
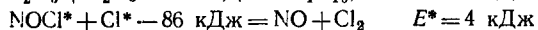
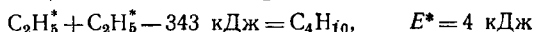
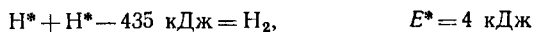
$$E_1^* - E_2^* = \Delta H^\circ,$$

т. е. алгебраическая сумма энергий активации участников прямой и обратной реакций численно равна тепловому эффекту ΔH° процесса (15.4). В качестве примера, иллюстрирующего эту схему, можно привести реакцию радикалов OH:

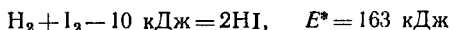


$$2\text{OH} = \text{H}_2 + \text{O}_2, \quad E_1^* - E_2^* = 121 - 188 = -67 \text{ кДж} = \Delta H^\circ$$

Различные реакции существенно отличаются по энергии активации. Так, свободные атомы и радикалы (будем отмечать их звездочкой), обладающие высокой химической активностью, имеют минимальную энергию активации, например:



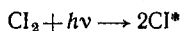
При взаимодействии же молекул с валентно-насыщенными связями энергия активации принимает большие значения:



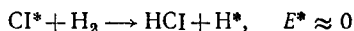
Цепные реакции. Особое место в химической кинетике занимают *цепные реакции*, которые протекают чрезвычайно быстро и часто заканчиваются взрывом. Вначале за счет энергии извне образуется небольшое число очень активных частиц типа свободных атомов или радикалов, а затем в процессе их взаимодействия с невозбужденными молекулами вновь получают свободные атомы или радикалы и т. д. *Цепные реакции — это лавинообразные процессы, в которых одни активные частицы порождают возрастающее число других активных частиц.*

Химические превращения с цепным механизмом реакции чрезвычайно распространены в химии газообразных веществ. Типичным примером таких реакций может слу-

жить взаимодействие водорода с хлором на свету. Смесь этих двух газов в темноте может очень долго существовать, не реагируя. Если же эту смесь импульсно осветить ярким светом (вспышка магния), то произойдет взрыв и образуется хлористый водород. Первая стадия этого процесса заключается в фотохимическом разложении на атомы молекулы хлора под действием энергии излучения $E = h\nu$:

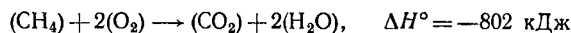


Эта реакция зарождения цепи служит началом последующего процесса развития цепи, в каждом звене которой вновь возникают свободные атомы:

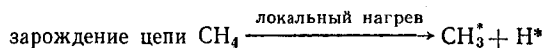


и так далее.

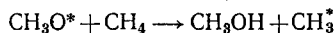
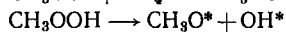
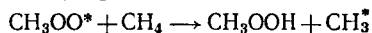
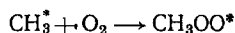
К цепным реакциям относят взрыв гремучего газа, горение различных газообразных органических веществ в кислороде, фторе, хлоре. Горение метана в кислороде



на первой стадии описывают следующим механизмом:



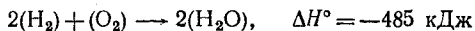
дальнейшее развитие цепи:



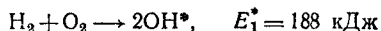
Особенность цепных процессов заключается в зависимости скорости реакции от размеров и формы сосуда, в котором протекает процесс, поскольку для развития цепи необходима некоторая минимальная протяженность пространства. Если на пути развивающейся цепи оказывается стенка прибора, то цепь обрывается и процесс прекращается. Кроме того, скорость развития цепного процесса зависит от давления газа и наличия в нем частиц постороннего вещества. Совокупность подобных особенностей служит основой существования верхнего и нижнего пределов взрываемости газовых смесей. Наличие таких пределов долгое время оставалось непонятным и было объяснено лишь после разработки теории цепных

реакций. Большой вклад в разработку этой теории внесли русские ученые и в первую очередь академик Н. Н. Семенов.

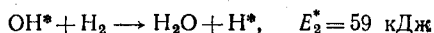
Поскольку цепные реакции многостадийны, для каждой стадии характерны различная скорость и, следовательно, различное значение энергии активации. В качестве примера можно привести разветвленную цепную реакцию взрыва гремучего газа:



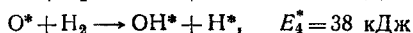
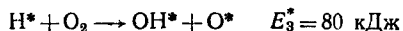
Первая стадия этого процесса — зарождение цепи



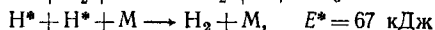
вторая стадия — продолжение цепи



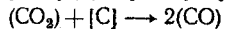
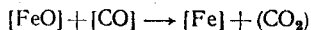
третья стадия — разветвление цепи



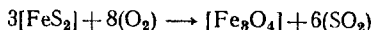
и, наконец, обрыв цепи на молекулах инертного газа и на стенке М аппарата



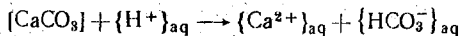
Реакции в закрытых системах. Все варианты процессов, идущих в газовых или жидких, т. е. в гомогенных средах, описывают методами кинетики гомогенных реакций. Процессы в гетерогенных системах, состоящих из двух и более фаз, значительно сложнее. Примерами гетерогенных реакций могут служить процессы: восстановления оксидов



окислительного обжига



растворения в растворах электролитов



и многие другие.

Особенность течения гетерогенных реакций состоит в том, что в них большую роль приобретают:

а) процессы переноса исходных веществ в жидкой или газообразной фазе из объема к границе твердой фазы и в обратном направлении;

в) величина поверхности соприкосновения фаз, на которой происходят химические превращения;

в) химическая активность этой поверхности соприкосновения.

Скорость химической реакции между раствором (жидким или газовым) и поверхностью твердого тела без учета процесса переноса определяют в общем виде соотношением

$$v = kSC_1C_2 \dots,$$

где v — скорость реакции; k — константа скорости; S — величина активной поверхности твердого тела; C_i — концентрация реагентов в жидкой или газовой фазе.

Если скорость подвода реагента из объемов раствора к поверхности твердого тела больше скорости самой реакции на этой поверхности, то считают, что реакция протекает в кинетическом режиме. Если же, напротив, скорость подвода реагента меньше скорости реакции на поверхности, то реакция протекает в диффузионном режиме.

Односторонние и двусторонние реакции. По кинетической обратимости химические реакции классифицируют как односторонние и двусторонние. *Односторонними называют реакции термодинамически необратимые* (горение пороха) или обратимые, но при рассматриваемых условиях далекие от состояния химического равновесия (окисление водорода кислородом принципиально обратимо, но равновесие практически полностью смещено в направлении образования воды вплоть до температур порядка 1500—2000 К). *Двусторонними называют реакции, заканчивающиеся достижением химического равновесия*, т. е. протекающие в условиях, когда скорости прямой и обратной реакций становятся сравнимыми.

В общем случае результирующую скорость реакции $v_{\text{рез}}$ определяют разностью скоростей прямой v' и обратной v'' реакций, т. е.

$$v_{\text{рез}} = v' - v''.$$

При условии $v' \gg v''$ $v_{\text{рез}} = v'$, что характерно для односторонних кинетически необратимых реакций. Реакции, для которых выполнимо условие $v' \simeq v''$, т. е. имеет место соизмеримость прямой и обратной скоростей, относят к двусторонним или кинетически обратимым.

Рассмотрим в качестве примера одностороннюю реакцию первого порядка, протекающую в закрытой системе:

$A \rightarrow \text{продукты реакции}$

В этих условиях отсутствует поступление в систему вещества A , а его расход определен скоростью реакции

$$v = -\frac{dC}{d\tau} = k(C_0 - x) = kC, \quad (15.6)$$

где k — константа скорости; C_0 — концентрация A при $\tau = 0$; x — количество A , прореагировавшее в единице объема к моменту времени τ .

Преобразуя выражение (15.6) математически, при условии, что k не зависит от τ и C , находим

$$\begin{aligned} C &= C_0 e^{-k\tau}, \\ x &= C_0 (1 - e^{-k\tau}). \end{aligned} \quad (15.7)$$

Из уравнения (15.7) получаем

$$k = \frac{\ln(C_0/C)}{\tau} = \frac{2,3 \lg(C_0/C)}{\tau} \quad (15.8)$$

или

$$k = 2,3 \frac{\lg(C_1/C_2)}{\tau_2 - \tau_1}.$$

Эти уравнения позволяют определить значения k по экспериментальным данным и использовать их для решения основной задачи химической кинетики — расчета скорости реакции и зависимости скорости от времени.

Часто для характеристики скорости реакции используют время половинного превращения исходного вещества, или *период полураспада*, значение которого находят, преобразуя выражение (15.8):

$$\tau_{0,5} = \frac{2,3 [\lg C_0 - \lg(C_0/2)]}{k} = \frac{2,3 \lg 2}{k} = \frac{0,693}{k}. \quad (15.9)$$

Очевидно, что в реакциях первого порядка период полураспада не зависит от начальной концентрации C_0 и определяется только константой скорости реакции k .

Аналогичным путем математического анализа выражения (15.6) можно найти *среднее время жизни* молекул:

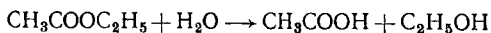
$$\tau_{cp} = \frac{1}{k}. \quad (15.10)$$

Подставив выражение (15.9) в (15.10), получим

$$\tau_{cp} = \frac{1}{A} e^{\frac{E^*}{RT}}.$$

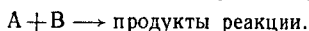
откуда следует, что среднее время жизни уменьшается с ростом температуры.

Уравнение первого порядка характеризует не только скорости бимолекулярных реакций, но и более сложные процессы, которые протекают по схемам первого порядка. Так, например, гидролиз этилацетата



как бимолекулярная реакция описывается уравнением первого порядка из-за большого избытка воды в системе, количество которой в процессе реакции практически не изменяется.

Рассмотрим одностороннюю реакцию второго порядка



В этом случае выражение для скорости реакции запишется так:

$$v = -\frac{dC}{d\tau} = kC_A C_B, \quad (15.11)$$

где C_A и C_B — концентрации компонентов A и B. Если исходные концентрации (при $\tau=0$) этих компонентов C_{0A} и C_{0B} ; x — количество молей A и B веществ, прореагировавших к моменту τ , то изменение их концентраций за время $\tau > 0$ будет $C_A = C_{0A} - x$ и $C_B = C_{0B} - x$.

В этом случае уравнение (15.11) примет вид

$$v = k(C_{0A} - x)(C_{0B} - x),$$

откуда

$$k = \frac{2,3}{(C_{0B} - C_{0A})\tau} \lg \frac{(C_{0B} - x)C_{0A}}{(C_{0A} - x)C_{0B}}. \quad (15.12)$$

Размерность k для реакций второго порядка — $\text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$.

Если исходные концентрации компонентов A и B равны между собой, то выражения (15.11) и (15.12) примут вид

$$v = kC^2 = k(C_0 - x)^2,$$

откуда

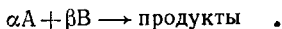
$$C = \frac{C_0}{1 + kC_0\tau}, \text{ или } \frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k\tau. \quad (15.13)$$

Из уравнения (15.13) находим выражение

$$k = \frac{C_0 - C}{C_0 C \tau},$$

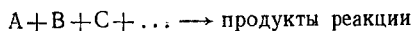
которое удобно для экспериментального определения константы скорости реакции второго порядка. Период полуреакции второго порядка для этих условий равен $\tau_{0,5} = \frac{1}{kC_0}$, т. е. в отличие от реакций первого порядка $\tau_{0,5}$ обратно пропорционален не только константе скорости, но и исходной концентрации веществ.

Следует отметить, что полученные соотношения справедливы только для простейшей реакции: $A + B \rightarrow \text{продукты}$. Реакции же типа



описывают уравнениями более сложными, чем (15.12), хотя в отдельных случаях для них остаются применимыми и уравнения второго порядка.

Рассмотрим односторонние реакции n -го порядка:



Скорость таких реакций при условии равенства начальных концентраций всех компонентов выражают уравнением

$$v = - \frac{dC}{d\tau} = kC^n = k(C_0 - x)^n, \quad (15.14)$$

где n — число компонентов и характеристика порядка реакции. Анализ уравнения (15.14) приводит к выражениям:

$$C = C_0 / [1 + C_0^{n-1} (n-1) k\tau]^{\frac{1}{n-1}},$$

$$k = \frac{1}{(n-1)\tau} \frac{C_0^{n-1} - C^{n-1}}{C_0^{n-1} C^{n-1}},$$

$$\tau_{0,5} = \frac{2^{n-1} - 1}{C_0^{n-1}}.$$

Эти уравнения справедливы для односторонних реакций n -го порядка при любом значении n , как целом, так и дробном.

Перейдем к рассмотрению двусторонних реакций первого порядка, в которых имеет место равновесие



где одновременно протекают реакции — прямая

$$v' = k'C'$$

и обратная

$$v'' = k''C''.$$

Выражение для результирующей реакции скорости принимает вид

$$v_{\text{рез}} = v' - v'' = - \frac{dC}{d\tau} = k'C' - k''C'', \quad (15.15)$$

При условии, что начальные концентрации компонентов A и B равны C'_0 и C''_0 соответственно, а количество прореагировавшего в единице объема к моменту τ вещества равно x , получаем

$$C' = C'_0 - x \quad \text{и} \quad C'' = C''_0 - x,$$

подставив эти значения в выражение (15.15), находим

$$v_{\text{рез}} = k' C_0' - k'' C_0'' - (k' + k'') x.$$

Математический анализ этого уравнения приводит к выражению

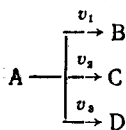
$$\ln \frac{k' C_0' - k'' C_0''}{k' C_0' - k'' C_0'' - (k' + k'') x} = (k' + k'') \tau$$

или

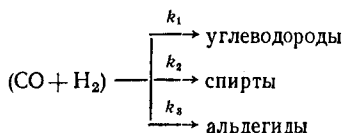
$$\ln \frac{\bar{x}}{x - \bar{x}} = (k' + k'') \tau,$$

где $\bar{x}$ — равновесное значение x .

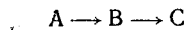
Не останавливаясь на двусторонних реакциях второго и n -го порядков, математическое описание которых еще более сложно, остановимся на количественном описании их типовых разновидностей, важных для понимания характера возможных процессов. Это параллельные односторонние реакции



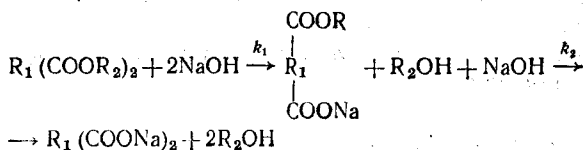
примером которых может служить



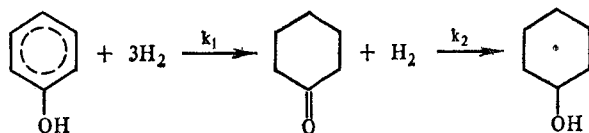
Точно так же при нитровании и сульфировании ароматических соединений могут получаться орто-, мета- и пара-производные; при крекинге нефти — различные газообразные углеводороды и т. д. Примером последовательных односторонних реакций



может служить процесс омыления эфиров двухосновных кислот щелочью



а также более сложная реакция гидрирования фенола до циклогексанола



где возможны различные комбинации констант скоростей: k_1 и k_2 соизмеримы по значениям, равны и несоизмеримы.

Во всех случаях кривая зависимости концентрации промежуточного продукта во времени будет проходить через максимум, но характер взаимного расположения этих зависимостей существенно различается.

Кинетика реакций в открытых системах. Перейдем к рассмотрению химических систем реакций в открытых системах, в которых происходит обмен веществом с окружающей средой. Примером описания систем такого типа может служить кинетика реакций в *реакторах идеального смешения* при постоянном объеме.

Пусть в реактор объема V подается непрерывно раствор с концентрацией реагентов C_{0i} и объемной скоростью подачи раствора U . С той же скоростью из реактора выводится раствор с концентрацией реагентов C_i , причем раствор так интенсивно перемешивают, что концентрации C_i всех компонентов одинаковы в любом месте объема реактора. Если в растворе протекает односторонняя реакция первого порядка



то выражения для скоростей реакции по компонентам А и В примут вид

$$v_A = \frac{U}{V} (C_{0A} - C_A) - kC_A, \quad v_B = \frac{U}{V} (C_{0B} - C_B) - kC_B.$$

Отсюда при $C_{0B} = C_B = 0$, $C_{0A} = C_A$ и в пределах от $\tau = 0$ до $\tau > 0$ получаем для начальной, нестационарной стадии процесса

$$C_A = \frac{UC_{0A}}{U + kV} \left(1 + \frac{kV}{U} e^{-\frac{U + kV}{V} \tau} \right),$$

$$C_B = \frac{kVC_{0A}}{U + kV} \left(1 - e^{-\frac{U + kV}{V} \tau} \right).$$

С течением времени в проточной системе устанавливается стационарный режим, при котором C_A и C_B стремятся к некоторым постоянным

ным значениям

$$C_A \rightarrow \frac{UC_{0A}}{U + kV}, \quad C_B \rightarrow \frac{kVC_{0A}}{U + kV},$$

так как выражения в скобках с ростом τ быстро изменяются, стремясь к единице. Скорость реакции в установившемся состоянии процесса будет равна:

$$v = \frac{kVUC_{0A}}{U + kV}.$$

Помимо реактора идеального смешения, в кинетике реакций открытых систем рассматривают также модель *реактора идеального вытеснения*, в которой реагирующая жидкость или газовый раствор движется по трубкам, между которыми протекает теплоноситель для охлаждения или нагревания реактора. Пусть объемная скорость раствора в трубке U ; концентрации реагентов C_i ; концентрации на входе и выходе трубки C_{0i} и C_{ki} соответственно; температура постоянна; концентрация раствора изменяется при движении раствора по трубке, длина которой l и площадь поперечного сечения S . Пусть в растворе идет односторонняя реакция первого порядка



Если реакция проходит в газовом растворе без изменения числа газовых молекул, то в реакторе идеального вытеснения скорость реакции описывают теми же уравнениями, что и в закрытых системах, т. е.

$$v_A = kC_A,$$

$$\text{где } C_A = C_{0A} e^{-k\tau} = C_{0A} e^{-kl \frac{S}{V_0}},$$

Здесь V_0 — приведенный объем газа, проходящего через трубку длиной l и сечением S , при заданных значениях p и T .

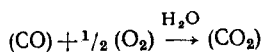
Все изложенное свидетельствует о том, что даже в случае простых химических превращений кинетическое описание их представляет собой достаточно сложную задачу. Реальные же кинетические превращения в большинстве случаев представляют собой совокупности параллельных и последовательных реакций, для каждой из которых необходимо прежде всего рассчитать значения констант скоростей.

В этих расчетах физико-химическая природа констант скоростей не вскрывается, их значения определяют из данных эксперимента. Главная же задача кинетики — вскрытие закономерностей связи константы скорости с температурой системы, строением реагирующих молекул, влиянием катализатора или ингибитора. Накопление фактического материала в химической кинетике, как и в других разделах химической науки, является важнейшим инструментом познания.

Катализ и катализаторы. Катализ в одно- и многостадийных процессах. Гомогенно- и гетерогенно-каталитические реакции.

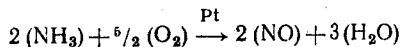
Катализ—процесс увеличения скорости химической реакции при участии *катализаторов*. Катализаторами могут быть вещества в состоянии атомов, молекул, ионов или поверхности раздела фаз, которые взаимодействуют с исходными химическими соединениями, резко изменяют скорость реакции и выделяются на последующих стадиях в химически неизменном виде. Вещества, которые не ускоряют, а замедляют реакцию (увеличивают E^*), называют *ингибиторами*.

Катализ может быть *гомогенным*, если реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе. Примером гомогенного катализа может служить реакция

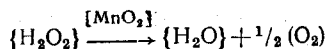


которая идет при высоких температурах и резко ускоряется в присутствии небольшой примеси паров воды.

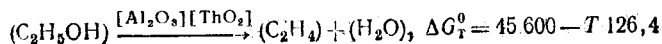
Катализ называют *гетерогенным*, если реагирующие вещества и катализатор находятся в разных фазах и имеют границу раздела, например процессы окисления аммиака на платиновом катализаторе



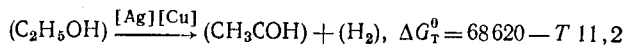
и разложение пероксида водорода в присутствии твердого оксида марганца (IV)



Для некоторых веществ термодинамически допустимо не одно, а несколько направлений превращения. С помощью специально подобранных катализаторов можно ускорять одни и замедлять другие превращения. Так, одно и то же вещество—этиловый спирт—в присутствии оксидов алюминия или тория разлагается с образованием этилена и воды



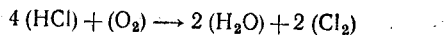
а в присутствии серебра и меди разлагается с образованием уксусного альдегида и водорода



Каталитическая активность различных катализаторов может резко изменяться в присутствии некоторых веществ иной химической природы, которые сами не являются катализаторами, но резко увеличивают его каталитическую активность—такие вещества называют *промоторами* или *активаторами*. Так, каталитическая активность твердого оксида V_2O_5 в отношении реакции окисления SO_2 в сотни раз увеличивается в присутствии сульфатов щелочных металлов. Вещества, которые, сами не являясь катализаторами, снижают их каталитическую активность, называют *каталитическими ядами*. Так, для процесса окисления SO_2 в сернокислотном производстве каталитическим ядом является ничтожная примесь соединений мышьяка.

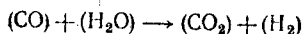
Впервые явление катализа было открыто в 1806 г. Н. Клеманом и Ш. Дезормом в камерном процессе получения серной кислоты. Они установили каталитическое действие оксидов азота на скорость окисления SO_2 . В конце XIX в. промышленным методом получения серной кислоты стал контактный способ, основанный на окислении SO_2 кислородом в присутствии платинового катализатора. В настоящее время вместо дорогостоящих платиновых катализаторов успешно работают оксидные смеси (например, V_2O_5 с K_2SO_4). Каталитическим способом проводят промышленный синтез аммиака $(\text{N}_2) + 3(\text{H}_2) \rightarrow 2(\text{NH}_3)$, где в качестве катализатора используют железо, промотированное оксидами алюминия и калия. Синтез азотной кислоты осуществляют с помощью каталитического окисления аммиака в присутствии платинового катализатора.

Первым промышленным производством, в котором был использован гетерогенный катализ, явился процесс Дикона (получение хлора)

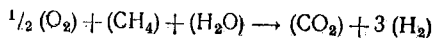


хорошо идущий в присутствии солей меди.

В промышленном синтезе газообразного водорода используют процессы



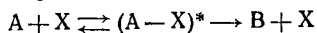
и



в первом из которых катализаторами служат оксиды железа, во втором — различные никелевые катализаторы.

Особенно большие успехи в деле промышленного использования катализа были достигнуты в процессах органического синтеза. Каталитическая гидрогенизация соединений с двойными связями; синтетическое моторное топливо; крекинг нефти; десульфуризация нефтепродуктов; синтез каучука, этанола и метанола, окиси этилена, изопрена, бензола, толуола; получение синтетических волокон и других высокополимерных веществ; каталитическая очистка технологических газов — вот далеко не полный перечень продуктов, которые получают в промышленном масштабе с использованием широкого ассортимента катализаторов.

Каталитические реакции бывают *одностадийными* (слитными) и *многостадийными*, проходящими через последовательные стадии, из которых одна является *лимитирующей*, т. е. стадией с наименьшей скоростью. Рассмотрим слитный механизм каталитического процесса на примере бимолекулярной реакции

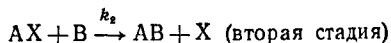
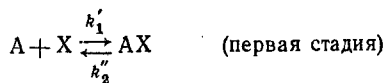


где X — катализатор; $(A - X)^*$ — активированный комплекс. Скорость этой реакции $v = kC_A C_X$, где C_X — концентрация катализатора. Этот же процесс можно записать, опустив переходное состояние $(A - X)^*$,



Константа скорости такой каталитической реакции может быть существенно больше константы той же реакции в отсутствие катализатора из-за уменьшения энергии активации.

В случае двустадийной реакции



Если $k_1' > k_2$, то осуществляется первая стадия в режиме, похожем на равновесный (двусторонняя реакция). Поэтому ее можно охарактеризовать константой равновесия

$$k = \frac{C_{AX}}{C_A C_X}. \quad (16.1)$$

Скорость второй односторонней стадии равна

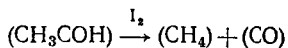
$$v_2 = k_2 C_{AX} C_B. \quad (16.2)$$

Объединив выражения (16.1) и (16.2), получаем

$$v_2 = k_2 K C_A C_B C_X.$$

Вещество АХ, которое иногда называют промежуточным веществом Аррениуса, реально существует, его можно экспериментально определить методами спектрального анализа, ЭПР и др. Обычно концентрация этого вещества мала (в этом случае мало значение константы k), что и делает вторую стадию замедленной, лимитирующей. Подобная форма записи многостадийной реакции является достаточно общей, она обязательно включает произведение такого числа констант, которое равно числу стадий. Рассмотрим наиболее характерные особенности гомогенно- и гетерогенно-каталитических реакций.

Гомогенно-каталитические процессы в газовой фазе встречаются редко, так как газообразные катализаторы почти неизвестны. Примером может служить процесс пиролиза ацетальдегида, катализируемый парообразным иодом,



В этом процессе катализатор снижает энергию активации с 198 до 134 кДж/моль.

Гомогенный катализ наиболее распространен в растворах. В связи с большим числом конкретных примеров гомогенно-каталитические реакции этого типа принято делить на кислотно-основные и окислительно-восстановительные с участием комплексных соединений. К кислотно-основному катализу относят процессы изомеризации, гидратации и дегидратации, гидролиза, этерификации, алкилирования, деполяризации. В зависимости от типа основания или кислоты эти реакции условно делят на четыре группы:

- 1) специфический кислотный катализ ионами H_3O^+ ;
- 2) специфический основной катализ ионами OH^- ;
- 3) общий кислотный катализ (любыми кислотами);
- 4) общий основной катализ (любыми основаниями).

Если процесс, катализируемый кислотой или основанием, идет в растворе, то общая скорость реакции будет равна сумме скоростей реакций, катализируемых соответствующими катализаторами, а именно:

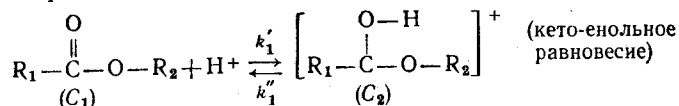
$$v_{\text{общ}} = \sum v_i = C_1 C_2 \sum k_i C_i = k C_1 C_2, \quad (16.3)$$

где

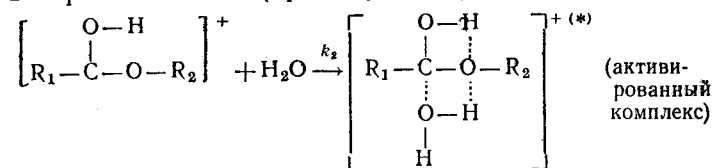
$$k = k_0 + k_{H^+} C_{H^+} + k_{OH^-} C_{OH^-} + \sum k_{\text{кисл}} C_{\text{кисл}} + \sum k_{\text{осн}} C_{\text{осн}}$$

(здесь k_0 — константа скорости некаталитической реакции; остальные k — константы скоростей реакций, катализируемых соответственно ионами водорода, гидроксила и другими кислотами и основаниями). Для специфического кислотного катализа уравнение (16.3) записывают так: $k = k_0 + k_{\text{H}^+} + k_{\text{OH}^-}$, для основного — $k = k_0 + k_{\text{OH}^-}$. Примером специфического кислотного катализа может служить реакция гидролиза сложного эфира:

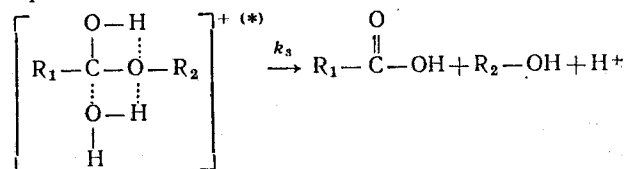
первая стадия



вторая стадия (промежуточная)



третья стадия



Первая стадия—быстрая, почти мгновенная, идет до равновесия

$$\frac{k_1''}{k_1'} = K = \frac{C_2}{C_1 C_{H^+}}; \quad (16.4)$$

вторая стадия — медленная, лимитирующая, для нее

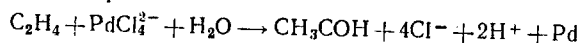
$$v_2 = kC_2C_{2H_5O}, \quad (16.5)$$

подставив (16.4) в (16.5), получим

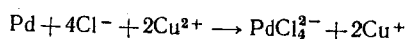
$$v_2 = k_2 K C_1 C_H + C_{H_2O};$$

третья стадия, процесс распада активированного комплекса, приводит к образованию продуктов реакции.

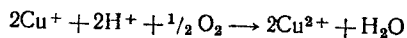
Перейдем к рассмотрению гомогенного катализа комплексными соединениями переходных металлов. При таком катализе в присутствии комплексных катализаторов (чаще всего катионов переходных металлов) осуществляют реакции восстановления и окисления, гидрирования и гидратации, полимеризации и изомеризации. Примером может служить метод промышленного окисления этилена до ацетальдегида в водной среде в присутствии палладиевого катализатора



Окисление образующегося металлического палладия осуществляется ионом Cu^{2+}



и, наконец, Cu^+ окисляется кислородом воздуха до Cu^{2+}



Этот процесс в промышленных условиях идет сначала без доступа воздуха, образовавшийся ацетальдегид отгоняют, после чего ведут продувку воздуха. Если в этом процессе заменить хлор на бром, скорость реакции возрастет в 17 раз; если вести процесс в уксуснокислой среде, из этилена образуется винилацетат. Приведенный пример показывает, что, воздействуя на катализатор, можно изменить не только скорость, но и химическую схему каталитической реакции.

Остановимся на характеристике гомогенно-каталитического ферментативного катализа, который осуществляется при использовании биологических катализаторов — *ферментов*, представляющих собой природные белки, входящие в состав тканей. Ферментативный катализ является основой управления сложных жизненных процессов в растениях и животных организмах. Так, фотосинтез, брожение, дыхание, пищеварение, синтез белков, сокращение мышц являются каталитическими процессами, использующими в качестве катализаторов различные ферменты.

Среди других видов каталитических реакций ферментативный катализ является самым высокоорганизованным, поскольку ферменты отличаются высокой избирательностью, специфичностью и каталитической активностью. Ферменты — это высокомолекулярные белки, состоящие из различных аминокислот, связанных пептидными связями. Нативная конформация молекулы фермента образует *активный каталитический центр*, содержащий полярные

COOH, NH₂, NH, OH, SH, а также гидрофобные группы, способные ориентировать молекулы реагирующих веществ в определенном положении по отношению к активному центру. В состав активного центра многих ферментов входят ионы металлов, причем при удалении иона металла из металлофермента последний теряет каталитические свойства. Каталитическая активность ферментов имеет максимум на шкале pH, в сильноокислых и сильнощелочных средах она, как правило, не проявляется. Каталитическая активность ферментов наиболее оптимальна при температуре от 20 до 40° С, при 60—70° С происходит их денатурация. Активные центры имеют строго определенную структуру, что позволяет ферменту присоединять только молекулы определенного строения. Так, например, фермент уреазы гидролизует карбамид CO(NH₂) в 10¹⁴ раз быстрее, чем ион водорода, и не оказывает влияния на реакции гидролиза других родственных карбамиду соединений. В настоящее время известно около тысячи ферментов, одни из которых катализируют только окислительно-восстановительные процессы, другие—реакции с переносом групп, третьи—реакции гидролиза и т. д.

Гетерогенно-каталитические процессы занимают особое место в кинетике, они протекают на границе раздела фаз твердое тело—газ, твердое тело—жидкость. Эти процессы широко используют в промышленной практике. В табл. 16.1 приведены примеры таких каталитических процессов и катализаторов.

Преимущество гетерогенно-каталитических процессов перед гомогенным катализом объясняется большим удоб-

Таблица 16.1. Примеры промышленных каталитических процессов

Название процесса	Каталитическая реакция	Катализатор
Окисление	$\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}$ $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O}$	Pt V ₂ O ₅ , V ₂ O ₄ Fe, Fe ₃ O ₄
Синтез	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	Ag, Ag ₂ O Fe, Mo, Os Cu, ZnO, Zn—Cr ₂ O ₃
Гидрирование и дегидрирование	$\text{>C}=\text{C}< \rightleftharpoons \text{>CH}-\text{HC}<$	Оксиды и сульфиды переходных металлов

ством гетерогенных катализаторов, легкостью их отделения от реагирующих веществ. Важнейшая характеристика гетерогенного катализатора — величина его активной поверхности. Часто катализаторы получают нанесением активной формы на пористый носитель (трегер) с высоко-развитой поверхностью. В качестве таких носителей применяют активированный уголь, силикагель, оксид хрома (III) и др. Многие катализаторы получают осаждением из растворов в виде гидроксидов (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , ZnO и др.) с последующей термической обработкой. Повышение температуры обычно приводит к увеличению скорости гетерогенно-каталитического процесса. Гетерогенный катализ более сложен в плане теоретического описания, чем гомогенный. Если в гомогенном катализе катализатор находится в молекулярном состоянии, которое можно строго описать термодинамически, то в гетерогенном катализе, как правило, неясно, что принимать за молекулярную единицу катализатора и как охарактеризовать состояние молекул, находящихся на границе с твердой фазой катализатора. Поэтому для физико-химического описания различных стадий гетерогенно-каталитического процесса часто прибегают к условным понятиям и приближенным моделям.

Большая роль в гетерогенном катализе принадлежит процессам адсорбции — *физической адсорбции* и *хемосорбции*. Физическая адсорбция является результатом межмолекулярного взаимодействия между частицами (атомами, ионами, молекулами) поверхностного слоя твердой фазы и молекулами газовой фазы или раствором. Хемосорбция (химическая сорбция) завершается химическим взаимодействием адсорбированного вещества с поверхностью твердой фазы. Адсорбирующее твердое вещество называют *адсорбентом*; вещество, которое адсорбируется, — *адсорбтивом*. Адсорбция — экзоэргический процесс, сопровождающийся ростом концентрации упорядоченности адсорбтива на поверхности адсорбента. В табл. 16.2 приведены значения тепловых эффектов хемосорбции. Величину адсорбции (Γ), т. е. концентрацию веществ на адсорбирующей поверхности, измеряют в молях на м^2 .

Гетерогенно-каталитические процессы идут через несколько стадий: например, процесс



протекающий на железо-оксидных катализаторах, можно разделить на следующие стадии: подход молекул CO и

Таблица 16.2. Энергия хемосорбции газов на металлах,
кДж/моль

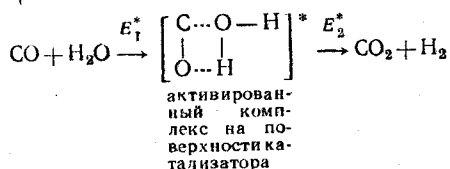
Газы-адсорбтивы	Металлы-адсорбенты		
	Fe	Ni	W
H ₂	—134	—130	—188
O ₂	—314	—545	—650
N ₂	—167	—	—398
CO	—134	—147	—
NH ₃	—368	—155	—276

H₂O к поверхности катализатора; проникновение их в поры катализатора; физическая адсорбция и хемосорбция молекул CO и H₂O; химическое взаимодействие молекул CO и H₂O, адсорбированных на поверхности катализатора; десорбция молекул H₂ и CO₂ и их отход от поверхности катализатора. Для описания скорости реакции (16.6) используют уравнение

$$v = k \Gamma_{\text{CO}} \Gamma_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (16.7)$$

где k — константа скорости гетерогенно-каталитической реакции, которая пропорциональна $k_{\text{адс}} e^{-\frac{E^*}{RT}}$ (здесь $k_{\text{адс}}$ — константа адсорбции, E^* — энергия активации процесса).

Первичной стадией гетерогенно-каталитического процесса является процесс адсорбции (т. е. увеличение концентрации реагирующих веществ), однако главная сущность каталитического влияния заключена в химическом взаимодействии реагирующих молекул с поверхностью катализатора по схеме

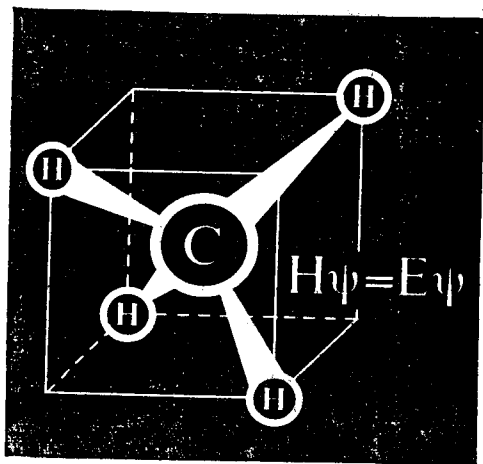


Гетерогенный катализ — сложное явление, требующее глубокого теоретического анализа. Наиболее распространенные варианты теории были развиты в работах академика А. А. Баландина (мультиплетная теория катализа) и Н. И. Кобозева (теория активных ансамблей).

Строение вещества

Учение о строении вещества (строение электронных оболочек атомов, строение молекул, жидкостей, растворов, твердых веществ различной природы) один из важнейших разделов теоретической и экспериментальной химии, цель которого — вскрытие первичных причин химических свойств и превращений. Составными частями этого учения являются теория химической связи и теория валентности, а практическими инструментами — приближенные методы решения волнового уравнения Э. Шредингера — теория валентных связей (ВС) и молекулярных орбиталей (МО).

Часть IV



Исторические предпосылки теории строения

Планетарная модель Э. Резерфорда. Постулаты Н. Бора и модель атома водорода. Строение многоэлектронных атомов. Квантовые числа. Принцип В. Паули. Правила В. М. Клечковского. Построение периодической системы элементов Д. И. Менделеева.

Первые представления о строении вещества заложены в атомистике древних, а также «элементах» или «началах» средневековых алхимиков. Современный этап начинается с М. В. Ломоносова (XVIII в.), который дал определение атомам как мельчайшим частицам химических элементов. Началом новой эры в естествознании стало открытие Д. И. Менделеевым в 1869 г. *периодического закона*, устанавливающего зависимость изменения свойств химических элементов от их атомных масс. Вслед за этим, в 1886 г., А. М. Бутлеров высказал мысль о том, что атомы неделимы лишь в известных нам химических превращениях, но могут быть разделены в каких-то еще не изученных процессах. Прошло 10 лет и в 1896 г. А. Беккерель открыл радиоактивность, чем заложил первый кирпич в фундамент современных представлений о сложной природе атома.

В 1900 г. немецкий физик М. Планк объяснил особенность распределения энергии в оптических спектрах. Как известно, атомные спектры состоят из отдельных спектральных линий (линейчатые спектры), каждая из которых соответствует определенному уровню энергии и характеризуется определенными значениями частоты электромагнитных колебаний ν и длины волны λ , связанных соотношением $\lambda = \frac{c}{\nu}$, где c — скорость света в пустоте.

Наиболее простые спектры зарегистрированы у атомов водорода и ему подобных ионов (He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} и т. д.) Частоты электромагнитных колебаний спектральных линий описывают общей формулой

$$\frac{\nu}{c} - \frac{1}{\lambda} = R_{\text{H}} z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right),$$

где R_H — постоянная величина (Ридберга); Z — заряд ядра атома; n_i — некоторые целые числа, при подстановке последовательных значений которых и получают серии соответствующих спектров.

Анализируя спектры, М. Планк предположил, что переход от одной спектральной линии к другой соответствует изменению энергии, пропорциональной частоте электромагнитных колебаний

$$E_i - E_k = \Delta E = h\nu, \quad (17.1)$$

где h — коэффициент пропорциональности, получивший название *постоянной Планка*, численно равной $6,6256 \times 10^{-34}$ Дж·с; E_i и E_k — значения энергии двух спектральных линий. Выражение (17.1) явилось количественной основой гипотезы, согласно которой атомы воспринимают и излучают энергию *квантами*, мельчайшими, далее неделимыми порциями $h\nu$, и которая стала базовой в развитии учения о строении вещества.

В результате фундаментальных исследований в области развития учения о строении атомов химических элементов были открыты и количественно охарактеризованы элементарные частицы, обладающие массой покоя, — электроны, протоны и нейтроны. В 1891 г. английским физиком Дж. Стонеем был введен термин электрон, обозначающий единичный электрический заряд, а в 1897 г. Дж. Томсон, изучая катодное излучение в трубке Крукса, доказал, что оно представляет собой поток отрицательно заряженных частиц. В 1909 г. Р. Маллиken установил заряд электрона, равный $1,60210 \cdot 10^{-19}$ Кл (масса электрона $9,1091 \cdot 10^{-31}$ кг, размер 10^{-15} м). Каналовое излучение в аналогичных опытах представляло, как было установлено немецким физиком Е. Гольдштейном (1886), потоки положительно заряженных частиц, заряды которых были кратны заряду электрона или равны ему, но противоположны по знаку, а масса совпадала с массой атома водорода ($1,67252 \cdot 10^{-27}$ кг). Эти частицы были названы *протонами* (Дж. Томсон, В. Вин). В 1932 г. Дж. Чедвик при изучении ядерных реакций открыл нейтральную частицу с массой $1,67474 \cdot 10^{-27}$ кг, которая была названа *нейтроном*.

Планетарная модель Резерфорда—Бора. Первая модель строения атома была предложена в 1904 г. У. Томсоном. Согласно этой модели положительный заряд равномерно распределяется по всему объему атома и нейтрализуется электронами, вкрапленными в этот объем. Но уже в 1911 г. Э. Резерфорд экспериментально установил у атомов наличие ядер и предложил планетарную модель, согласно которой

электроны вращаются вокруг положительно заряженного ядра, как планеты около Солнца. Однако и модель Резерфорда осталась внутренне противоречивой. По законам электродинамики электроны, двигающиеся по криволинейным путям, должны непрерывно излучать энергию и в результате упасть на ядро.

Этот принципиальный недостаток модели в 1913 г. был устранен датским физиком Н. Бором, который распространил квантовый закон М. Планка на планетарную модель атома, предположив, что электрон в атоме не должен излучать энергию, если он движется по некоторым строго определенным стационарным орбитам. Каждой такой орбите соответствуют строго определенные значения энергии E_1, E_2, E_3 и т. д.,

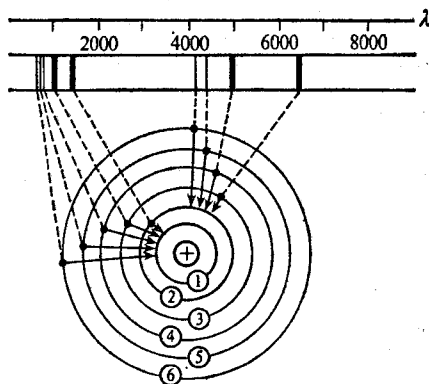


Рис. 17.1. Спектр некоторых электронных переходов в атоме водорода

причем разность энергий двух соседних стационарных орбит должна быть равной кванту (17.1), переход электрона с более высокой стационарной орбиты на более низкую должен сопровождаться излучением кванта электромагнитных колебаний строго определенной частоты. Такая модель строения электронной оболочки атома качественно соответствовала виду атомных спектров, а для атома водорода давала точное совпадение. Эта взаимосвязь между видом спектра атома водорода и характером переходов электрона с одного стационарного уровня на другой схематически изображена на рис. 17.1. Следует отметить, что Н. Бор разработал модель лишь в отношении атома водорода — простейшего из элементов, электронная оболочка которого содержит один электрон, а орбита электрона по этой модели имеет форму окружности.

Согласно классической механике Ньютона движение частицы по круговой орбите характеризуется *моментом количества движения*

$$M = m_e v r,$$

где M — момент количества движения; m_e — масса электрона; v — скорость движения электрона; r — радиус орбиты. По предположению Н. Бора, по каким-то причинам существуют устойчивые стационарные круговые орбиты атома водорода, для которых должно выполняться условие

$$m_e v r = n \frac{h}{2\pi} \quad \text{или} \quad M = n \frac{h}{2\pi}. \quad (17.2)$$

Двигаясь по этим орбитам, электрон не излучает энергию. В этом уравнении коэффициент n , получивший название *квантового числа*, принимает только целочисленные значения натурального ряда чисел (1, 2, 3, ...). По своему физическому смыслу квантовое число n определяет номера стационарных круговых орбит электрона в атоме водорода, движение по которым не связано ни с потерей, ни с приобретением энергии. Анализируя уравнение (17.2), можно заключить, что каждой стационарной орбите атома водорода характерны дискретные значения произведения vr — радиуса на скорость. Самая близкая к ядру первая орбита электрона ($n=1$) в атоме водорода получила название *основной*, все остальные — *возбужденных*. На основной орбите электрон при отсутствии внешнего воздействия пребывает неограниченно долго; на возбужденных — лишь около 10^{-8} с, после чего самопроизвольно перескакивает на незанятую, более близкую к ядру орбиту, излучая квант энергии в виде «пакета» электромагнитных колебаний строго определенной частоты.

Выражение (17.2) позволяет вычислить значения радиусов стационарных орбит в атоме водорода, скорость движения и энергию электрона. Для такого расчета необходимо дополнительное уравнение, получаемое из условия равновесия силы электростатического притяжения электрона к ядру F_1 и центробежной силы F_2 :

$$F_1 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}, \quad (17.3)$$

$$F_2 = \frac{m_e v^2}{r}, \quad (17.4)$$

где e — элементарный заряд; ϵ_0 — абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума. Приняв условие равенства

$$F_1 = F_2, \quad (17.5)$$

после подстановки уравнений (17.3) и (17.4) в (17.5) получаем

$$m_e v r = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 v}. \quad (17.6)$$

Решая систему уравнений (17.2) (17.6), находим скорость электрона на стационарных круговых орбитах в атоме водорода:

$$v = \frac{e^2}{2n\hbar\epsilon_0}. \quad (17.7)$$

Подставив численные значения констант, входящих в это выражение, получаем, что

$$v = \frac{(1,602 \cdot 10^{-19})^2}{2n \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 8,854 \cdot 10^{-12}} \text{ (км} \cdot \text{с}^{-1}\text{)}.$$

Следовательно, на первой, самой близкой к ядру орбите скорость электрона равна 2185 км/с — величине, составляющей 0,73% от скорости света.

Решая совместно уравнения (17.2) и (17.7), получаем выражение для радиуса электронной орбиты в атоме водорода:

$$r = \frac{n^2 \hbar^2 \epsilon_0}{\pi m_e e^2}. \quad (17.8)$$

После подстановки значений констант получаем $r = 0,529 \cdot 10^{-10} n^2$ м. С учетом этого первая стационарная орбита в атоме водорода ($n=1$)

равна 52,9 пм, вторая $(n=2) - 52,9 \cdot 2^2 = 211,6$, третья — 52, $9 \cdot 3^2 = 476$ пм и т. д., т. е. по мере удаления от ядра расстояния между стационарными орбитами делаются все больше. Предложенная модель позволяет вычислить значения энергии электрона на различных орбитах в атоме водорода. Как известно, полная энергия системы E представляет собой сумму кинетической $E_{\text{кин}}$ и потенциальной $E_{\text{пот}}$ энергий;

$$E = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}} = \frac{m_e v^2}{2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (17.9)$$

Сделав подстановку уравнений (17.4) и (17.8) в (17.9), получаем

$$E = \frac{m_e e^4}{4n^2 \hbar^2 \epsilon_0^2} - \frac{m_e e^4}{2n^2 \hbar^2 \epsilon_0^2} = -\frac{m_e e^4}{4n^2 \hbar^2 \epsilon_0^2}. \quad (17.10)$$

Используя уравнение (17.10), вычисляем значение энергетического кванта электромагнитного излучения:

$$\Delta E = h\nu. \quad (17.11)$$

При поглощении кванта энергии происходит перескок электрона с основной орбиты на возбужденную, или же квант излучается при переходе электрона с возбужденной орбиты на более глубокую. С помощью уравнения (17.10) получаем выражение для кванта возбуждения электрона:

$$E_{n_2} - E_{n_1} = \Delta E_{\text{возб}} = -\frac{m_e e^4}{\hbar^2 \epsilon_0^2} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right). \quad (17.12)$$

Энергия (квант энергии), необходимая для ионизации или полного отрыва электрона от невозбужденного атома водорода, определена условием $n = \infty$ и $n = 1$, тогда уравнение (17.12) принимает вид

$$\Delta E_{\text{иониз}} = \frac{m_e e^4}{4\hbar^2 \epsilon_0^2} \left(\frac{1}{\infty} - \frac{1}{1^2} \right) = \frac{m_e e^4}{4\hbar^2 \epsilon_0^2}.$$

Отсюда для процесса ионизации атома водорода

$$(H) + \Delta E_{\text{иониз}} \rightarrow (H^+) + e^-$$

находим энергию или потенциал ионизации

$$\Delta E_{\text{иониз}} = \frac{9,109 \cdot 10^{-31} (1,602 \cdot 10^{-19})^4}{4(6,626 \cdot 10^{-34})^2 (8,854 \cdot 10^{-12})^2} = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ Дж},$$

что соответствует 13,60 эВ. Экспериментально найденное значение этой величины 13,595 эВ указывает на соответствие теории с экспериментом.

Другая проверка теории Бора заключалась в расчете спектральных линий водородных атомов и сравнении вычисленных спектров с экспериментально полученными. Переход к спектрам, т. е. к частотам электромагнитных колебаний, осуществляем сравнением уравнений (17.11) и (17.12):

$$\nu = \frac{m_e e^4}{4\hbar^3 \epsilon_0^2} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right), \quad (17.13)$$

где R_H — константа Ридберга, которая при подстановке численных значений постоянных в уравнение (17.13) равна $3,2898 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$. Обычно R_H выражают не в единицах частоты ν , а в волновых числах $\bar{\nu}$, связанных между собой соотношением

$$\nu = c\bar{\nu},$$

где c — скорость света в пустоте. Исходя из этого получаем другое значение для константы Ридберга: $R_H = 10967757,6 \text{ м}^{-1}$. Экспериментально из спектров было найдено очень близкое к вычисленному значение ($R_H = 10967758,1 \text{ м}^{-1}$), что свидетельствует о строгости теории Бора в отношении строения электронной оболочки атома водорода.

Строение многоэлектронных атомов. Описание многоэлектронных атомов химических элементов с позиций теории Бора было проведено в 1916—1925 гг. А. Зоммерфельдом и другими исследователями. Сложность многоэлектронных атомов потребовала учитывать взаимодействие электронных орбит и заставила предположить, что помимо круговых орбит в атоме могут быть также и эллиптические орбиты. Эллиптическим орбитам, эквивалентным круговым, соответствуют более высокие уровни энергии. Движение электронов по эллипсам характеризуется так называемым *угловым моментом* количества движения M_l , который может принимать только строго определенные значения, пропорциональные $h/2\pi$:

$$M_l = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}, \quad (17.14)$$

где l — *орбитальное, или побочное, квантовое число*, принимающее все значения натурального ряда чисел от 0 до $(n-1)$, т. е. всего n значений. В этом случае общий момент количества движения M можно представить в виде суммы моментов:

$$M = M_n + M_l. \quad (17.15)$$

Здесь M_n — момент количества движения, относящийся к круговой орбите (17.9), M_l — угловой момент количества движения. Подставив значения этих величин в уравнение (17.15), получим

$$M = n \frac{h}{2\pi} + \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi},$$

где n — *главное квантовое число*. Каждому значению главного квантового числа n соответствует n значений побочного квантового числа l :

$$n=1 \quad l=0, \quad M = \frac{h}{2\pi};$$

$$l=0, \quad M = \frac{h}{2\pi} 2;$$

$$n=2$$

$$l=1, \quad M = \frac{h}{2\pi} 2 + \frac{h}{2\pi} \sqrt{2} = \frac{h}{2\pi} (2 + \sqrt{2});$$

$$l=0, \quad M = \frac{h}{2\pi} 3;$$

$$n=2 \quad l=1, \quad M = \frac{h}{2\pi} 3 + \frac{h}{2\pi} \sqrt{2} = \frac{h}{2\pi} (3 + \sqrt{2});$$

$$l=2, \quad M = \frac{h}{2\pi} 3 + \frac{h}{2\pi} \sqrt{6} = \frac{h}{2\pi} (3 + \sqrt{6}).$$

Следует отметить, что в соответствии с существующей терминологией электроны, охарактеризованные значением $l=0$, принято называть s -электронами; $l=1$ — p -электронами; $l=2$ — d -электронами; $l=3$ — f -электронами. Эти обозначения представляют собой начальные буквы английских названий серий спектральных линий атомных спектров: sharp — резкая; principal — главная; diffuse — диффузия, размытая; fundamental — основная. Таким образом, каждому значению главного квантового числа n в многоэлектронном атоме соответствует несколько электронных орбит разной энергии (или разных подуровней энергии).

Далее, в процессе развития спектральных исследований было установлено, что при действии магнитного или электрического полей на исследуемые вещества спектральные линии расщепляются. Эти факты заставили учитывать взаимодействие магнитных полей электронных орбит в атоме между собой и с внешним магнитным полем. Суть этого взаимодействия состоит в том, что движущийся по замкнутым орбитам электрон создает магнитное поле подобно тому, как это имеет место в соленоиде. Это магнитное поле вращающегося электрона характеризуется магнитным моментом μ , взаимодействие которого с внешним полем определяет пространственное расположение электронной орбиты в атоме, что связано с изменением энергии электрона. При делении величины магнитного момента электронной орбиты на так называемое *гиромангнитное отношение* $\nu = e/(2m_e c)$ получают новую характеристику $\mu/\nu = M_m$, являющуюся проекцией углового момента количества движения M_l на направление внешнего магнитного поля. Поскольку энергия атома может изменяться только квантами, величина M_m принимает лишь строго определенные значения, пропорциональные кванту действия:

$$M_m = m_l \frac{h}{2\pi}.$$

Здесь m_l — магнитное квантовое число, которое может быть равным нулю и принимать положительные и отрицательные значения в интервале от 0 до $\pm l$, т. е. всего $2l+1$ значений. Из этого следует, что каждому значению побочного квантового числа l соответствует $2l+1$ электронных орбит, которые различаются пространственным расположением в атоме, например:

$$\begin{aligned} l=0 \quad m_l &= 0 && \text{соответствует одной орбите,} \\ l=1 \quad m_l &= +1, 0, -1 && \text{— трем орбитам,} \\ l=2 \quad m_l &= +2, +1, 0, -1, -2 && \text{— пяти орбитам и т. д.} \end{aligned}$$

Все рассмотренные выше движения электрона характеризуют его поступательное перемещение в околоядерном пространстве атома. Поэтому логично предположить, что частицы обладают некоторым собственным движением и, следовательно, собственным моментом количества движения. Грубой моделью такого движения может служить вращение частицы вокруг собственной оси. Такая модель породила и специфическое наименование внутреннего движения, происходящее от английского слова spin — волчок, вращение. В соответствии с этим внутренний момент количества движения микрочастиц называют *спином* (s). Понятие спина было введено в 1925 г. Дж. Уленбеком и Г. Гаудсмитом, которые предположили у электрона наличие спино-

вого момента количества движения

$$M_s = \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} \quad (17.16)$$

и связанного с ним магнитного момента $\frac{1}{2} \frac{he}{2\pi mc}$. В уравнении (17.16) коэффициент $1/2$ представляет собой *спиновое квантовое число*

$$M_s = m_s \frac{h}{2\pi},$$

которое в зависимости от направления собственного вращения электрона может принять два значения: $m_s = +1/2$ и $m_s = -1/2$.

Как уже отмечалось, модель вращающегося электрона очень груба. Если следовать этой модели и произвести расчет, то скорость такого вращения будет превышать скорость света в пустоте. Спин различных элементарных частиц не одинаков. Так, $m_s = \pm 1/2$ имеют, кроме электрона, также нейтрино, мюоны и барионы. Спин фотона равен нулю и единице. Спин π - и K -мезонов равен нулю. Все это говорит о сложной природе спина. По значению спина все элементарные частицы делят на два семейства: с целочисленным и полуцелым спином. Понятие спина положено в основу фундаментального квантово-механического принципа естествознания, сформулированного В. Паули, согласно которому взаимодействующие частицы микромира с полуцелым спином не могут одновременно находиться в одном и том же состоянии. Электроны, образующие оболочку атомов и являющиеся частицами с полуцелым спином, подчиняются принципу В. Паули в следующей частной формулировке: *в атоме не может быть двух и более электронов, движение которых можно характеризовать одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел.*

Принцип Паули определяет емкость каждого электронного слоя в атоме, т. е. набор электронов с одним и тем же значением главного квантового числа. И действительно, каждому значению побочного квантового числа l соответствует $2l+1$ электронных орбит. Каждая орбита имеет максимальную емкость — два электрона (с противоположными спинами). Следовательно, общее число электронов со значением l равно $2(2l+1)$. Как уже отмечалось, побочное квантовое число l принимает значения от 0 до $n-1$; следовательно, для нахождения общего числа электронов в слое необходимо величину $2(2l+1)$ просуммировать по всем значениям l :

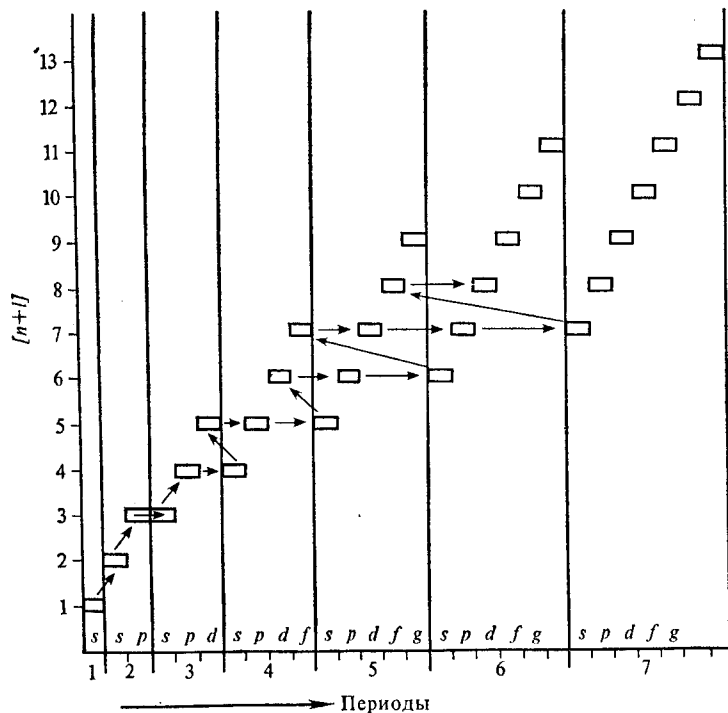
$$\sum_{l=0}^{l=n-1} 2(2l+1) = 2n^2. \quad (17.17)$$

Это означает, что максимальная электронная емкость слоев или электронных уровней составляет:

первый слой — $2 \cdot 1^2 = 2$ электрона,
второй слой — $2 \cdot 2^2 = 8$ электронов,
третий слой — $2 \cdot 3^2 = 18$ электронов,
четвертый слой — $2 \cdot 4^2 = 32$ электрона.

Именно такое послойное строение электронных оболочек атомов химических элементов и объясняет периодическое изменение их физических и химических свойств. Порядок заполнения электронами стационарных орбит определен условием стремления системы к миниму-

му энергии. В соответствии с этим требованием осуществляются все самопроизвольные, т. е. энергетически выгодные, процессы, причем состояние, отвечающее минимуму энергии, является равновесным. Анализируя уравнение (17.10), видим, что наименьшей энергии системы $E_{\min}$ соответствует наименьшее значение главного квантового числа n . Это означает, что заполнение электронных орбит в атомах химических элементов должно происходить последовательно от орбит с меньшим значением главного квантового числа к орбитам с большим значением главного квантового числа.



2. При равных значениях $(n+l)$ для двух орбит заполнение их происходит в последовательности значений главного квантового числа n , от меньшего к большему (и здесь стремление к минимуму энергии при условии большего вклада n по сравнению с l).

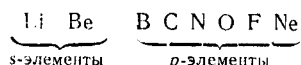
Построение периодической системы элементов. Используя правило Клечковского, перейдем к объяснению расположения элементов в периодической системе Д. И. Менделеева (рис. 17.2). Элементы I периода периодической системы характеризуются значениями $n_1=1$, $l_1=0$ (s -орбита) и, следовательно, $n_1+l_1=1$. Согласно уравнению (17.17) максимальное число элементов в I периоде будет равно двум. Этими двумя элементами являются водород и гелий.

Элементы II периода характеризуются значениями $n_2=2$; $l_1=0$ (s -орбита); $l_2=1$ (p -орбита), отсюда

$$n_2+l_1=2+0=2,$$

$$n_2+l_2=2+1=3.$$

Это означает, что заполнение электронных орбит осуществляется в последовательности от $n_2+l_1=2$ к $n_2+l_2=3$. Согласно уравнению (17.17) максимальная емкость электронных орбит элементов II периода равна восьми ($2n^2=2\cdot 2^2=8$). Так появляются элементы:



Элементы III периода характеризуются значениями $n_3=3$; $l_1=0$ (s -орбита); $l_2=1$ (p -орбиты); $l_3=2$ (d -орбиты) и, следовательно,

$$n_3+l_1=3+0=3,$$

$$n_3+l_2=3+1=4,$$

$$n_3+l_3=3+2=5.$$

Сравнивая элементы III и II периодов, видим, что и тем, и другим свойственна сумма $n+l=3$. Однако, согласно пункту 2 правила Клечковского, значение главного квантового числа n элементов II периода меньше и поэтому заполнение электронами орбит этих элементов энергетически более выгодно.

Следует также отметить, что III период содержит 8 элементов, тогда как максимальная емкость электронных орбит для $n=3$ составляет $2n^2=2\cdot 3^2=18$ электронов. Это означает, что из 18 электронных вакансий 10 не используются. Чтобы установить причину этого, рассмотрим элементы IV периода, для которых $n_4=4$; $l_1=0$ (s -орбита); $l_2=1$ (p -орбита); $l_3=2$ (d -орбита); $l_4=3$ (f -орбита) и, следовательно,

$$n_4+l_1=4+0=4,$$

$$n_4+l_2=4+1=5,$$

$$n_4+l_3=4+2=6,$$

$$n_4+l_4=4+3=7.$$

В первой строчке этой последовательности $n_4+l_1=4$, тогда как в предыдущей — $n_3+l_3=5$. Это означает, что заполнение s -орбиты в четвертом электронном слое $n_4+l_1=4$ энергетически более выгодно, чем заполнение d -орбиты в третьем электронном слое $n_3+l_3=5$. Именно поэтому в III периоде число элементов (от Na до Ar) равно 8, а не 18. Однако в IV периоде после заполнения s -орбиты $n_4+l_1=4$

начинается заполнение пропущенных d -орбит $n_{\text{я}} + l_{\text{я}} = 5$ в третьем слое. Так появляются в IV периоде элементы первой вставной декады от Sc до Zn.

Таким же образом в V периоде периодической системы появляются элементы второй вставной декады от Y по Cd; в IV периоде сначала появляются 14 f -элементов лантаноидов (за счет заполнения f -вакансий в 4-м электронном слое) и только после этого элементы третьей вставной декады от Hf до Hg (1-й d -элемент, La, появляется до элементов f -семейства, т. е. до лантаноидов). Точно так же в VII периоде между s - и не существующими p -элементами (т. е. в промежутке между Ra и Ku) появляются f -элементы за счет заполнения f -вакансий в пятом слое. Далее начинаются элементы четвертой вставной декады, вторым представителем которой является курчатовий Ku, синтезированный в Советском Союзе в лаборатории акад. Г. Н. Флорова.

Более наглядно картина последовательного заполнения $n + l$ энергетических уровней электронами и, следовательно, построения периодической системы элементов Д. И. Менделеева, представлена на рис. 17.2. Здесь по оси ординат отложены значения $n + l$, а по оси абсцисс — последовательные значения главного квантового числа (номера периодов) и соответствующие значения побочного квантового числа l ($s, p, d, f, \dots$). Горизонтальные площадки соответствуют величинам $n + l$ в каждом периоде, а соединяющие их стрелки указывают на последовательность заполнения соответствующих орбит (подуровней), также отчетливо видна закономерность построения периодической системы элементов в привычном для нас и принятом во всем мире виде.

В заключение дадим краткую характеристику пределам периодической системы элементов. Вопрос о верхнем пределе или начале системы по существу является вопросом о «нулевом», доводородном элементе, заряд ядра которого равен нулю. Еще в 1920 г. Резерфорд развил подобную идею, предположив существование частицы с массой, близкой к массе атома водорода, с нулевым зарядом ядра, не имеющей никакой оболочки. По размерам эта частица должна быть близка к ядру атома водорода (10^{-15} м), обладать огромной проникающей способностью и охотно взаимодействовать с ядрами атомов. Этой гипотезой Резерфорд предвосхитил открытие нейтрона.

Чрезвычайно интересным является также вопрос о месте водорода в периодической системе элементов. Электронная структура атома водорода такова (1 электрон при максимальной емкости орбиты в 2 электрона), что он может относиться и к элементам I группы, проявляя в соединениях некоторые свойства, сближающие его со щелочными металлами, и к элементам VII группы (галогенам). Однако сходство его с элементами этих групп не полное, в силу чего ему приписывают особое место в системе.

Точно так же положение элемента гелия в равной степени может быть отнесено и к VIII группе (благородные газы) и ко II группе (наличие в электронной оболочке атома двух электронов).

Вопрос о нижней (конечной) границе периодической системы остается неясным и поныне. Однако следует отметить возрастающую неустойчивость все более массивных ядер, а также неустойчивость электронной оболочки атомов. Источником этой неустойчивости является «релятивистский эффект» возрастания массы электрона, скорость движения которого в очень тяжелых атомах становится сравнимой со скоростью света.

Волновая модель атома

Недостатки теории Бора—Зоммерфельда. Волны Луи де Бройля. Принцип неопределенностей В. Гейзенберга. Уравнение Э. Шредингера. Волновые функции орбиталей атома водорода. Формы орбиталей. Волновые функции многоэлектронных атомов. Правило Ф. Хунда.

Планетарная модель атома Э. Резерфорда, Н. Бора, А. Зоммерфельда позволяет создать качественную картину строения электронных оболочек атомов элементов периодической системы Д. И. Менделеева, объяснить атомные спектры, количественно рассчитать энергию электрона в атоме водорода и объяснить эффект расщепления спектральных линий атомов в магнитном и электрическом поле. Однако, несмотря на отмеченные достоинства, в процессе разработки и практического использования этой теории обнаружились принципиальные недостатки, а именно:

1) условие квантования момента количества движения электрона в атоме не подчинено законам классической механики и электродинамики и не доказывает наличие стационарных электронных орбит;

2) невозможно точно рассчитать интенсивность спектральных линий, а также энергию электрона во всех атомах, кроме атома водорода;

3) математический аппарат не позволяет перейти к расчету энергии химической связи в молекулах, даже самых простых.

Основной причиной несостоятельности теории Бора—Зоммерфельда явилось противоречие между микроскопичностью объектов (электрон, атом) и способом их описания (классическая механика, все законы которой отнесены к большим телам или макрообъектам). Это противоречие возникло потому, что в период создания теории Бора—Зоммерфельда, только рождались ныне очевидные различия между механикой движения больших тел (макрообъектов) и малых, типа атомов, электронов, протонов (микрообъектов), а также между механикой движения с малыми и очень большими скоростями, сравнимыми со скоростью света.

Известно, что механику, как единую науку о движении тел и взаимодействиях между ними, можно разделить на три самостоятельных раздела.

1. *Классическая механика*, основанная на законах И. Ньютона, т. е. механика макрообъектов, движущихся со скоростями много меньше скорости света.

2. Движение частиц со скоростями, близкими к скорости света, рассматривают с позиции *релятивистской механики*, на основе теории относительности и законов А. Эйнштейна.

3. Движение микрочастиц (электронов, ядер, атомов) рассматривает *квантовая механика*, основоположником которой является М. Планк (1900), авторы математического расчета—Э. Шредингер, В. Гейзенберг, Л. де Бройль, П. Дирак, М. Борн.

Принцип неопределенностей Гейзенберга. Одним из важнейших положений квантовой механики следует называть *соотношение неопределенностей* В. Гейзенберга, согласно которому невозможно с одинаковой точностью определить и координаты движущегося в атоме электрона, и его импульс ($p = mv$). Математическая запись этого соотношения имеет вид

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{h}{2\pi} \quad \text{или} \quad \Delta x \Delta v_x \geq \frac{h}{2\pi m_e}, \quad (18.1)$$

где Δx —неопределенность положения движущегося электрона вдоль оси x (неточность определения его координат); Δp_x —неопределенность проекции импульса электрона; Δv_x —неопределенность скорости электрона, движущегося вдоль оси x ; h —постоянная Планка; m_e —масса электрона.

Из соотношения неопределенностей следует, что чем точнее вычислен импульс ($\Delta p_x \rightarrow 0$) или скорость ($\Delta v_x \rightarrow 0$) электрона в атоме, тем неопределеннее становятся его координаты ($\Delta x \rightarrow \infty$). Таким образом, характеризуя орбитальный электрон в атоме точным значением энергии или импульса, мы вносим очень большую неопределенность в характеристику электронной орбиты, т. е. в данный момент времени можно говорить лишь о вероятности нахождения электрона в различных точках околоядерного пространства. Следует отметить, что из-за малого значения постоянной Планка h эффект, вытекающий из соотношения неопределенностей, выявлен только у микрообъектов (например, движущийся электрон). Что же касается макрообъектов, т. е. обычных, окружающих нас тел, то их

движение строго описывается законами классической механики.

Как отмечалось в гл. 17, электроны в атомах движутся со скоростями, составляющими заметную долю от скорости света. Следовательно, для описания атомных систем необходимым оказалось одновременное привлечение и квантовой механики, и теории относительности. Слияние двух важнейших разделов механики привело к рождению квантовой теории электромагнитного поля — *квантовой электродинамики*. Один из важнейших выводов квантовой электродинамики — *представление о двойственной природе быстро движущихся микрообъектов, которые проявляют себя и как частицы (корпускулы), и как волны*. Такая двойственная природа впервые была установлена для света. Разрабатывая теорию света, ученые первой половины XIX в. доказали, что он представляет собой электромагнитные колебания и проявлениями его волновой природы являются преломление, интерференция, дифракция и др. Однако с позиций волновой природы не удавалось объяснить открытый в 1889 г. А. Г. Столетовым *фотоэффект* (испускание металлом или полупроводником электронов под действием света). Считалось, что энергия электромагнитных колебаний накапливается постепенно, по мере поступления, между началом освещения и моментом вылета электрона должно проходить длительное время. Опыт же показывал, что фотоэффект можно наблюдать в момент освещения металла.

Для объяснения этого явления А. Эйнштейн (1905) предложил рассматривать свет не только как электромагнитные волны с энергией $E = h\nu$, но одновременно и как поток частиц, *фотонов*, движущихся со скоростью света (c) и обладающих массой m_f . Энергия фотонов может быть вычислена из соотношения

$$E = m_f c^2. \quad (18.2)$$

Особенность фотонов как частиц заключается в том, что они не имеют массы покоя и существуют лишь при движении со скоростью света.

Таким образом, движущийся по атомной орбите электрон, испытав столкновение с фотоном, приобретает энергию кванта

$$E = h\nu = m_f c^2,$$

и если этой энергии достаточно для полного отрыва его от атома — возникает фотоэффект.

Решая совместно уравнения (17.11) и (18.2), получаем выражение для массы фотона:

$$m_f = hv/c^2 \quad (18.3)$$

или

$$m_f = h/(c\lambda). \quad (18.4)$$

Например, для желтого участка видимого спектра ($\lambda = 6 \cdot 10^{-7}$ м или $\nu = 5 \cdot 10^{14}$ с⁻¹) масса фотона

$$m_f = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 5 \cdot 10^{14}}{9 \cdot 10^{16}} = 3,7 \cdot 10^{-36} \text{ кг},$$

т. е. масса движущегося со скоростью света фотона примерно в 10^5 раз меньше массы электрона.

Волны де Бройля. В 1924 г. Луи де Бройль сделал важное позже подтвердившееся предположение о двойственной, т. е. одновременно волновой и корпускулярной, природе любых движущихся вещественных частиц. Это означает, что если в соотношениях (18.3) и (18.4) символом m обозначить массу покоя любой частицы, а вместо скорости света поставить соответствующую ей скорость v , далекую от скорости света, то получится соотношение де Бройля

$$\lambda = h/(mv) \quad (18.5)$$

или

$$\frac{v}{\nu} = \frac{h}{mv}, \quad (18.6)$$

где ν и λ — частота и длина волны де Бройля; m и v — масса и скорость частицы.

Как было показано в гл. 17, скорость движения электрона в атоме водорода на самой близкой к ядру орбите равна $2,185 \cdot 10^6$ м/с, масса покояющегося электрона $9,109 \cdot 10^{-31}$ кг. Сделав подстановку этих величин в уравнение (18.5), получаем $\lambda = 0,332$ нм. Радиус первой бортовой орбиты r_1 в атоме водорода равен $0,0529$ нм, а длина этой орбиты $2\pi r_1 = 2 \cdot 3,14 \cdot 0,0529 = 0,332$ нм. Следовательно, в невозбужденном атоме водорода электронная волна λ в точности равна длине электронной орбиты.

Рассмотрим атом водорода в возбужденном состоянии. Для этого найдем длины возбужденных электронных орбит

$$2\pi r_1 n^2 = 0,332 n^2 \text{ нм} \quad (18.7)$$

и скорости электрона на них

$$v_n = \frac{v_1}{n} = \frac{2,185 \cdot 10^8}{n} \text{ м/с}$$

(здесь n — главное квантовое число). Используя последние соотношения и уравнение (18.5), находим длины электронных волн возбужденных орбит:

$$\lambda_1 n = \lambda_n = 0,332 n \text{ нм.} \quad (18.8)$$

Для того чтобы определить, сколько раз длина волны электрона уложится в длине электронной орбиты $2\pi r_1 n^2$, разделим уравнение (18.7) на (18.8):

$$\frac{2\pi r_1 n^2}{\lambda_1 n} = \frac{2\pi r_1}{\lambda_1} n = \frac{0,332}{0,332} n = n,$$

следовательно, длина электронной волны λ_n в общем случае n (целое число) раз укладывается в длине электронной орбиты $2\pi r_n$:

$$2\pi r_n = n\lambda_n. \quad (18.9)$$

Из курса физики (раздел колебания и волны) известно, что уравнение (18.9) выражает условие образования *стоячей волны*, которая при отсутствии сил трения является устойчивой формой колебательного движения, происходящего без рассеяния энергии. Следовательно, такие электронные орбиты должны быть неизменными во времени.

Если уравнения (18.5) и (18.9) решить совместно, исключив λ , то получим соотношение

$$mvr = n \frac{h}{2\pi},$$

являющееся математическим выражением основного постулата Н. Бора, утверждающего квантованность момента количества движения электрона в атоме водорода [см. (17.4)]. Таким образом, признание волн де Бройля (18.5), т. е. двойственной природы (волновой и корпускулярной) электрона в атоме, позволило отчасти обосновать планетарную модель атома Н. Бора, но главное перейти к новой, более строгой *квантово-механической*, или *волновой*, модели.

Следует отметить, что гипотеза де Бройля о двойственной природе движущегося электрона в 1927 г. была экспериментально подтверждена К. Девиссоном, Л. Джермером, а также Дж. Томсоном и П. С. Тартаковским. Они обнаружили дифракцию быстролетающих электронов

на кристаллической решетке металлов, которая похожа на дифракцию рентгеновского излучения. В настоящее время дифракцию на кристаллах и молекулах широко используют для научных целей, а промышленность выпускает серийный прибор—*электронограф*. Помимо электронов явление дифракции обнаружено на быстро-летящих нейтронах, атомах гелия, молекулах водорода, так что справедливость идеи де Бройля не вызывает сомнений, хотя следует все же отметить, что волны де Бройля не столько реальность, сколько хороший математический прием, описывающий движение микрочастиц. Следующим шагом в развитии волновой модели строения атома были исследования В. Гейзенберга и Э. Шредингера.

Уравнение Шредингера. Согласно квантово-механическим представлениям Шредингера, одной из основных характеристик движущихся микрочастиц является *волновая функция* ψ , по своей сущности отдаленно напоминающая амплитуду пространственного волнового движения, которое можно графически или аналитически разложить на три взаимно перпендикулярных направления x, y, z , т. е.

$$\psi = f(x, y, z).$$

В физике пространственное волновое движение описывают дифференциальным уравнением

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{4\pi^2 \nu^2}{v^2} \psi(x, y, z), \quad (18.10)$$

где $\psi(x, y, z)$ —амплитуда пространственной волны; $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$ и т. д.—вторые производные (т. е. производные производных) функции ψ по переменным x, y и z ; ν —частота колебаний; v —скорость распространения колебаний. Уравнение (18.10) для краткости обычно записывают в виде оператора Лапласа (∇):

$$\nabla^2 \psi = -\frac{4\pi^2 \nu^2}{v^2} \psi(x, y, z). \quad (18.11)$$

Если в уравнение (18.11) сделать подстановку выражения волны де Бройля (18.6), то получим новое соотношение

$$\nabla^2 \psi = -\frac{4\pi^2 m_e v^2}{h^2} \psi(x, y, z). \quad (18.12)$$

Кинетическая энергия электрона в атоме равна разности полной E и потенциальной $E_{\text{птн}}$ энергии:

$$E_{\text{кин}} = E - E_{\text{птн}} = \frac{m_e v^2}{2}$$

или

$$2m_e = (E - E_{\text{птн}}) = m_e^2 v^2. \quad (18.13)$$

(Подставив уравнение (18.13) в (18.12), получим

$$\nabla^2 \psi = \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E - E_{\text{птн}}) \psi(x, y, z). \quad (18.14)$$

Это и есть волновое уравнение Шредингера — основное уравнение квантовой механики, учитывающее двойственную природу движущегося электрона — корпускулярную и волновую.

Потенциальную энергию в атоме определяют электростатическим взаимодействием орбитальных электронов с ядром и между собой; для атома водорода, согласно закону Кулона, ее выражают простым соотношением

$$E_{\text{птн}} = -\frac{e^2}{r}, \quad (18.15)$$

где e — элементарный заряд; r — радиус орбиты по Бору. С учетом выражения (18.15), уравнение Шредингера (18.14) принимает вид

$$\nabla^2 \psi = \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi(x, y, z).$$

Для того чтобы вычислить энергию электрона в атоме водорода, необходимо найти вид функции $\psi = f(x, y, z)$, характеризующей амплитуду электронной волны, которая для первой круговой орбиты 1s-электрона в атоме водорода имеет следующий вид:

$$\psi_{1s} = \frac{e^{-\frac{r}{a}}}{\sqrt{\pi a^3}}, \quad (18.16)$$

где e — основание натуральных логарифмов; a — коэффициент, равный $\frac{h^2}{4\pi m_e e^2}$. Обычно уравнение Шредингера (18.14) преобразуют

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \nabla^2 \psi + E_{\text{птн}} \psi = E \psi$$

и записывают в краткой форме

$$H\psi = E \cdot \psi. \quad (18.17)$$

Поясним каждый из трех символов этого уравнения: H — так называемый *оператор Гамильтона*, указывающий

на определенную последовательность операций с ψ -функцией; ψ —волновая функция электрона, имеющая в первом приближении смысл амплитуды стоячей электронной волны (она может быть положительной, отрицательной, равной нулю и даже мнимой величиной); E —энергия взаимодействия ядра и электронов в атоме, значения которой находят решением уравнения $E = \frac{H\psi}{\psi}$. Однако эти решения возможны лишь в отношении ψ -функций, удовлетворяющих определенным условиям, а именно, ψ -функция должна быть конечной, однозначной и непрерывной во всем рассматриваемом пространстве. Реальные состояния электрона могут описывать только ψ -функции, удовлетворяющие этим требованиям.

Относительную плотность заряда электрона в каждой точке атомного объекта, точнее, интенсивность электронной волны в бесконечно малых объемах $dv = dx dy dz$ около ядерного пространства выражают квадратом волновой функции, умноженной на величину dv :

$$\psi^2 dv. \quad (18.18)$$

Более строгое название величины (18.18)—*плотность вероятности* нахождения электрона в микрообъеме dv стоячей электронной волны. Эффективный заряд электрона в каждом микрообъеме dv можно определить из произведения величины (18.18) на заряд электрона e :

$$e\psi^2 dv.$$

Формы орбиталей. Решение дифференциального уравнения Шредингера (18.17) осуществляют суммированием этих плотностей по бесконечному множеству бесконечно малых объемов dv , точнее, его интегрированием. Строгое решение (18.17) удалось осуществить только для атома водорода, перейдя от прямоугольной системы координат (x, y, z) к сферической $(\theta, \varphi, r$ —широта, долгота и радиус-вектор). Для расчета энергии более сложных атомов остальных элементов периодической системы используют различные методы приближений. В случае атома водорода интегрирование приводит к волновой функции вида

$$\psi_{n, l, m_l} = N f_{n, l}(r) f'_{l, m_l}(\theta, \varphi, r), \quad (18.19)$$

где n, l, m_l —главное, побочное и магнитное квантовые числа; θ, φ, r —координаты в сферической системе; N —нормировочный коэффициент, значение которого определяют из уравнения $\int \psi^2 dv = 1$, откуда также следует, что

$\int e\psi^2 dv = e$. Оба эти соотношения отражают тот очевидный факт, что вероятность нахождения электрона во всем околоядерном пространстве атома равна единице, т. е. в результате проявления волновых свойств электрон не исчезает, он только «размазывается» в виде волны по этому пространству. Причем в силу особенностей стоячих волн их «плотность», т. е. $\psi^2 dv$, на узловых участках равна нулю, а в областях пучностей становится максимальной. Таким образом, вместо строго определенной электронной орбиты наблюдается электронное облако, состоящее из сгущений и разрежений, определяющих понятие орбитали. Форма, размеры и пространственное расположение облака или орбитали определяют сомножителями $f_{n,l}(r)$ и $f'_{l,m}(\theta, \varphi, r)$ в уравнении (18.19), которые задают численные значения ψ для каждого микрообъема околоядерного пространства в атоме.

Решение уравнения Шредингера всегда содержит некоторые безразмерные параметры, принимающие значения натурального ряда чисел и представляющие собой квантовые числа n, l, m (главное, побочное, магнитное), значения которых определяют числом степеней свободы частицы-волны. Трехмерное пространство атома характеризуют тремя степенями свободы частицы-волны, которым соответствуют три только что упомянутых квантовых числа. Движение частицы вокруг собственной оси определяет четвертую степень свободы и требует введения четвертого, спинового квантового числа m_s . В уравнении (18.19) нижние индексы как раз и есть те параметры, т. е. квантовые числа.

Множитель $f_{n,l}(r)$ в уравнении (18.19) является *радиальной частью волновой функции* и определяет размер и сферическую форму электронного облака, а $[f_{n,l}(r)]^2$ определяет вероятность нахождения электрона (или плотность электронного облака) на расстоянии r от ядра. Радиальная часть волновой функции включает в себя два квантовых числа n и l . Значение квантового числа n определяют числом узловых поверхностей стоячей электронной волны, вдоль которых $\psi dv = 0$ и $\psi^2 dv = 0$. Значение квантового числа l определяют числом узловых поверхностей стоячей электронной волны, проходящих через ядро атома. Если, например, $n=1$, т. е. узловая поверхность волны одна, то она располагается бесконечно далеко от ядра атома. Тогда через ядро не проходит узловая поверхность, т. е. $l=0$. Из этого следует, что

максимальное значение l может быть равным $n-1$, а минимальное — нулю. Так, при $n=3$ квантовое число l может принимать значение 2, 1, 0.

Множитель $f_{l,m}(\theta, \varphi, r)$ представляет собой так называемую *угловую часть волновой функции*, с которой связаны побочное l и магнитное m_l квантовые числа. Магнитное квантовое число m_l , как и в теории Бора—Зоммерфельда, определяет возможные значения проекции момента количества движения электрона на ось z , характеризующую направление внешнего магнитного поля; оно может принимать значения от 0 до $\pm l$ и число таких значений равно $2l+1$.

Паспорт электронной орбитали. Каждая стоячая электронная волна, разрешаемая квантовой механикой и описываемая функцией $\psi_{n,l,m}$, характеризует понятие электронной орбитали.

Орбиталь полностью определена, если для нее известны значения главного квантового n (1, 2, 3, ... и т. д.), побочного квантового l (s, p, d, f) и магнитного квантового m_l чисел. Поэтому *паспортом электронной орбитали служит последовательная запись первых двух квантовых чисел* —

$$nl_{xyz}.$$

а нижний индекс указывает на характер пространственного расположения орбитали. Например, в атоме азота паспорт электронов внешнего, валентного слоя записывают

$$2s^2p_xp_y p_z.$$

Здесь верхний индекс у символа s указывает на то, что орбиталь $2s$ заселена двумя электронами. Если не отражать пространственного расположения орбиталей в атоме азота, то паспорт внешнего электронного слоя можно изобразить так:

$$2s^22p^3.$$

Плотность электронного облака в атоме определяется величиной $\psi^2 dv$, которая изменяется от $\psi^2 dv=0$ (на узловых участках) до некоторых наибольших, максимальных значений $\psi^2 dv=\max$. Если провести поверхность через точки максимальной плотности электронного облака, то получится пространственная фигура, называемая *формой электронной орбитали*. Рассмотрим в качестве примера форму электронных орбиталей основной ($n=1$) и возбужденных ($n>1$) в самом простом по структуре

атоме водорода. Для 1s-электрона в этом атоме плотность электронного облака можно вычислить из уравнения (18.16):

$$\psi_{1s}^3 = \frac{e^{-\frac{2r}{a}}}{\pi a^3}. \quad (18.20)$$

Если разделить все околоядерное пространство в атоме водорода на бесчисленное множество сфер, расстояния между которыми бесконечно малы (равны dr), то вероятность нахождения электрона в каждом сферическом слое, т. е. плотность электронного облака D в них, будет равна произведению ψ^2 на объем сферического слоя $4\pi r^2 dr$:

$$D = 4\pi r^2 \psi_{1s}^2 dr,$$

а если использовать уравнение (18.20), то

$$D = \frac{4}{a^3} r^2 e^{-\frac{2r}{a}} dr. \quad (18.21)$$

Анализируя уравнение (18.21), видим, что при некотором значении $r = r_0$ значение электронной плотности максимально, т. е. $D = D_{\max}$. Если в пространстве прямоугольных координат x , y и z через точки, удаленные от центра на r_0 , провести поверхность, то получится сфера (рис. 18.1). Таким образом, 1s-орбиталь в атоме водорода имеет сферическую форму.

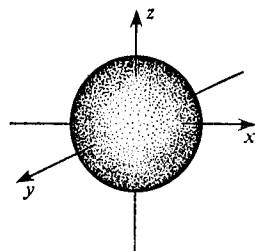


Рис. 18.1. Форма 1s-орбитали атома водорода

Волновые функции орбиталей атома водорода. Согласно известным квантово-механическим расчетам волновые функции возбужденных орбиталей электрона в атоме водорода для значения главного квантового числа $n = 2$ выражают уравнениями:

$$2s (m_l = 0); \psi_{2s} = \frac{\left(\frac{r}{a_0} - 2\right)}{\sqrt{32\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}} \quad (18.22)$$

и

$$2p_x (y \text{ или } z) (m_l = +1, 0, -1); \psi_{2p_x (y \text{ или } z)} = \frac{e^{-\frac{r}{2a_0}}}{\sqrt{32\pi a_0^3}} x (y, z). \quad (18.23)$$

Волновой функции ψ_{2s} (18.22) соответствует форма орбитали сфера в сфере. Каждой из волновых функций ψ_{2p_x} , ψ_{2p_y} , ψ_{2p_z} соответствует похожая на гантель форма, приведенная на рис. 18.2, а, б, в. Три p -орбитали каждого электронного слоя атома расположены в трех взаимно перпендикулярных направлениях, как это показано на

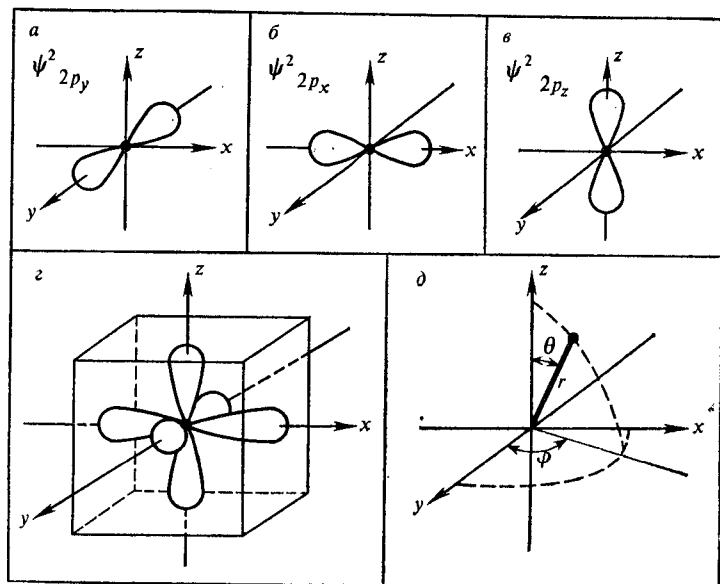


Рис. 18.2. Форма p -орбиталей возбужденного атома водорода (а, б, в, г, д); схема взаимосвязи прямоугольных (x, y, z) и сферических (φ, θ, r) координат (д)

рис. 18.2, г, что соответствует наименьшему взаимному электростатическому расталкиванию одноименно заряженных электронных облаков.

Для случая, когда главное квантовое число равно трем ($n=3$), электронное облако атома должно иметь одну $3s$ -орбиталь, три $3p$ -орбитали и пять $3d$ -орбиталей, волновые функции которых:

$3s$ -орбиталь ($l=0, m=0$)

$$\psi_{3s} = \frac{27 - 18 \frac{r}{a_0} + \frac{2r^2}{a_0^2}}{81 \sqrt{3\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{3a_0}},$$

$3p_x$ (y или z)-орбиталь ($l=1$, $m_l = \pm 1, 0$)

$$\Psi_{3p_x (y \text{ или } z)} = \frac{\sqrt{2} \left(6 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-\frac{r}{3a_0}}}{81 \sqrt{3\pi a_0^3}} x (y \text{ или } z);$$

$3d_{x^2-y^2}$ -орбиталь

$$\Psi_{3d_{(x^2-y^2)}} = \frac{2e^{-\frac{r}{3a_0}}}{81 \sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{x^2 - y^2}{2},$$

$3d_{z^2}$ -орбиталь

$$\Psi_{3d_{(z^2)}} = \frac{2e^{-\frac{r}{3a_0}}}{81 \sqrt{2\pi a_0^3}} \left[\frac{\sqrt{3}}{2} z^2 - \frac{\sqrt{3}}{6} \frac{r^2}{a_0^2} \right],$$

$3d_{xz}$ -орбиталь

$$\Psi_{3d_{(xz)}} = \frac{2e^{-\frac{r}{3a_0}}}{81 \sqrt{2\pi a_0^3}} (xy),$$

$3d_{yz}$ -орбиталь

$$\Psi_{3d_{(yz)}} = \frac{2e^{-\frac{r}{3a_0}}}{81 \sqrt{2\pi a_0^3}} (yz),$$

$3d_{xy}$ -орбиталь

$$\Psi_{3d_{(xy)}} = \frac{2e^{-\frac{r}{3a_0}}}{81 \sqrt{2\pi a_0^3}} (xy).$$

Здесь, в третьем электронном слое атома водорода, для $3s$ - и $3p$ -орбиталей характерны сферическая (три сферы одна в другой) и гантелеобразная (рис. 18.2) формы. Что касается $3d$ -орбиталей, то из приведенных выражений для волновых ψ -функций следует, что области максимальной плотности электронного $3d$ -облака располагаются не вдоль осей x , y и z , т. е. являются функциями не одной переменной x , y или z , а функциями двух переменных ($x^2 - y^2$, xz , yz , xy). Исключение составляет $3d_{z^2}$ -орбиталь, волновую функцию которой определяют аргументом z^2 .

Формы d -орбиталей возбужденного атома водорода приведены на рис. 18.3, где фрагменты a , b , $в$, $г$ и $д$ представляют собой графическое изображение отдельных d -орбиталей, а фрагмент $е$ —совокупность пяти $3d$ -орбиталей возбужденного атома водорода. В четвертом элект-

ронном слое такого атома ($n=4$; $l=0, 1, 2, 3$; $m_l = \pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$) побочному квантовому числу $l=3$ соответствует $2l+1=7$ f -орбиталей. Выражения ψ_{4f} для них еще более сложны, чем для $3d$ -орбиталей:

$$\psi_1 = A \left(z^3 - \frac{3}{5} z \frac{r^2}{a_0^2} \right),$$

$$\psi_2 = A \left(y^3 - \frac{3}{5} y \frac{r^2}{a_0^2} \right),$$

$$\psi_3 = A \left(x^3 - \frac{3}{5} x \frac{r^2}{a_0^2} \right),$$

$$\psi_4 = Az(x^2 - y^2),$$

$$\psi_5 = Ay(x^2 - z^2),$$

$$\psi_6 = Ax(z^2 - y^2),$$

$$\psi_7 = Axyz,$$

где A —выражение, подобное стоящему перед скобками в уравнениях (18.24). Каждая такая $4f$ -орбиталь про-

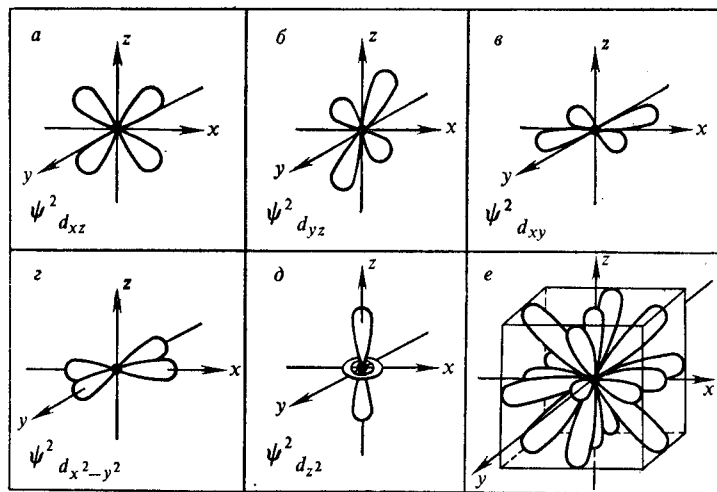


Рис. 18.3. Формы d -орбиталей возбужденного атома водорода (а, б, в, г, д) и заполнение ими околоядерного пространства (е)

странственная и имеет сложную конфигурацию. Соответственно этому совокупность семи f -орбиталей в атоме представляет еще более сложную картину. Как известно, в многоэлектронных атомах химических элементов запол-

нение электронами далее f -орбиталей не идет, поэтому рассматривать вид ψ -функций и формы g -орбиталей не имеет смысла.

Волновые функции многоэлектронных атомов. При переходе от атома водорода к атомам других элементов условимся, что формы s -, p -, d - и f -орбиталей, изображенные схематически на рис. 18.1—18.3, качественно остаются теми же. Поэтому при описании формы орбиталей атомов различных элементов считают их примерно такими же, как и в возбужденном атоме водорода. Следует также отметить, что точное решение уравнения Шредингера для многоэлектронных атомов

$$\sum_{k=1}^{k=n} \left[\nabla^2 \psi_k + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(\frac{e^2 z}{r_k} - U_k \right) \psi \right] + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \psi = 0$$

еще не осуществлено (в этой формуле r_k — расстояние от ядра до k -электрона, U_k — энергия взаимного расталкивания электронов). Даже для атома гелия, электронная оболочка которого содержит всего два электрона, аналогичное уравнение столь сложно, что абсолютно строгого решения найти пока не удалось.

Однако существует метод последовательных приближений (метод *самосогласованного поля* Д. Хартри и В. Фока), который позволяет получить волновую функцию k -электронного атома в виде произведения k -волновых функций отдельных электронов, похожих на волновые функции атома водорода. Именно это и дает возможность использовать орбитали атома водорода (см. рис. 18.1—18.3) для характеристики орбиталей многоэлектронных атомов. Как отмечалось выше, спиновое квантовое число может принимать только два значения ($\pm 1/2$) и характеризует четвертую степень свободы электрона. С учетом этой дополнительной, спиновой степени свободы все орбитали атома имеют максимальную емкость два электрона, каждый из которых по отношению ко второму обладает противоположным спином.

Последовательность заселения орбиталей электронами определяют *правилом Ф. Хунда*: при данном значении побочного квантового числа l суммарный спин электронов $\sum s$, заселяющих орбитали, должен быть максимален. Для иллюстрации этого правила условимся, что геометрическим символом каждой орбитали атома будет квадрат, а символом электронов, заселяющих эти орбитали,—

стрелки. Направление стрелок должно соответствовать знаку спинового квантового числа. Согласно этой модели распределение электронов по орбиталям атомов водорода, гелия и всех элементов второго периода принимают вид, приведенный на схеме:

		1s	2s	2p	
H	1s ¹				
He	1s ²				
Li	1s ² 2s ¹				
Be	1s ² 2s ²				6
B	1s ² 2s ² 2p ¹				
C	1s ² 2s ² 2p ²				
N	1s ² 2s ² 2p ³				
O	1s ² 2s ² 2p ⁴				
F	1s ² 2s ² 2p ⁵				
Ne	1s ² 2s ² 2p ⁶				

Построение периодической системы элементов Д. И. Менделеева с позиций волновой модели качественно то же, что и с позиций корпускулярной модели Бора. Однако волновая модель позволяет количественно охарактеризовать энергию атомных орбиталей и дает ключ к пониманию природы и энергетики химических связей.

Потенциалы ионизации и эффективные параметры атомов

Потенциалы ионизации и средство к электрону.
Эффективные квантовые числа и эффективные
заряды ядер. Радиусы атомов и ионов.

Потенциалы ионизации. Сложность уравнения Шредингера не дает возможности строго рассчитать энергию орбиталей многоэлектронных атомов. В связи с этим разработан ряд приближенных методов, которые требуют применения быстродействующих электронных счетных машин, однако погрешности получаемых результатов большие. Поэтому по точности теоретический расчет энергий атомных орбиталей не может пока конкурировать с экспериментальными способами. Наиболее разработанными и универсальными методами экспериментального определения энергий атомных орбиталей являются спектроскопические. Спектры атомов, как известно, представляют собой совокупности серий спектральных линий, причем каждая из таких серий отвечает переходам электронов с различных удаленных орбиталей (в том числе и из бесконечности) на одну из близлежащих к ядру. При этом самой коротковолновой границе спектральной серии, которая характеризует переход электрона из бесконечности на ближайшую к ядру незанятую орбиту (переход в основное состояние), будет соответствовать выделение энергии, численно равной энергии отрыва электрона, т. е. *энергии ионизации, или потенциалу ионизации*

$$E_{\text{осн}} - E_{\infty} = I,$$

где I — энергия ионизации; E_{∞} — энергия электрона, находящегося за пределами атома; $E_{\text{осн}}$ — энергия электрона, находящегося на ближайшей к ядру свободной орбитали (основное состояние).

Если коротковолновой границе такой спектральной серии соответствует частота электромагнитных колебаний ν_i , то энергия ионизации I_i может быть вычислена из уравнения Планка

$$I_i = h\nu_i.$$

В случае многоэлектронного атома этим путем можно получить энергию отрыва каждого из электронов, возбуж-

денного (выбиваемого с основной орбиты) в процессе облучения. Существуют и другие экспериментальные методы определения энергии ионизации атомов, например электронный удар, фотоионизация и др.

Величина энергии ионизации является важной характеристикой химических элементов, поскольку прочность удержания электронов на атомных орбиталях в значительной степени определяет химические свойства этих элементов; знание ее позволяет глубже понять особенности распределения плотности электронных облаков в молекулах химических соединений и кристаллических решетках. Значения энергии последовательного отрыва электронов от многоэлектронного атома существенно различаются между собой, хотя энергия притяжения к ядру каждого электрона данного подуровня одинакова (электростатическое взаимодействие ненасыщаемо). Причина этого заключается в том, что электроны не только притягиваются к ядру, но и расталкиваются между собой в силу одноименности зарядов. Поэтому *отрыв первого электрона требует наименьшей энергии, а каждого последующего — все более возрастающей*. Особенно резкого возрастания энергии ионизации следует ожидать при переходе от электронов более удаленного от ядра слоя к менее удаленному.

В табл. 19.1 приведены примеры значений ионизационных потенциалов для элементов I и II периодов периодической системы Д. И. Менделеева. Из таблицы видно, что отрыв даже первого, наиболее слабо удерживаемого электрона представляет трудную задачу, осуществимую в рамках химического эксперимента только для атомов щелочных металлов. Так, ионизация атомов водорода может стать заметной лишь при температурах порядка 10^3 К. Более же глубокая ионизация многоэлектронных атомов может быть осуществлена лишь в условиях горячей плазмы (10^5 — 10^6 К). Поэтому для расчета энергии химической связи существенны лишь первые ионизационные потенциалы, а все последующие имеют смысл меры стремления ядер удерживать около себя электронное облако.

Это заключение не противоречит тому известному факту, что атомы многих металлов могут в растворах, расплавах и кристаллических решетках существовать в виде ионов одно-, двух-, трех- и даже четырехзарядных (например, Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Th^{4+}). Однако эти ионы не индивидуальны, они либо гидратированы (сольватированы) полярными молекулами растворителя, либо в кристаллах

Т а б л и ц а 19.1. Ионизационные потенциалы элементов I и II периодов, эВ

Элемент	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5
H	13,595				
He	24,581	54,403			
Li	5,390	79,619	122,419		
Be	9,320	18,206	153,850	217,657	
B	8,296	25,149	37,920	259,298	340,127
C	11,256	24,376	47,871	64,48	392,00
N	14,540	29,60	47,426	77,45	97,86
O	13,614	35,15	54,93	77,39	113,87
F	18,418	34,98	62,65	87,23	114,21
Ne	21,559	41,07	63,5	97,16	126,4

Элемент	I_6	I_7	I_8	I_9	I_{10}
H					
He					
Li					
Be					
B					
C	489,84				
N	551,93	666,83			
O	138,08	739,11	871,12		
F	157,12	185,14	935,8	1101,8	
Ne	157,9	207,2	239,1	1195,4	1360,2

и расплавах окружены ионами противоположного знака. При этом экзoэргический эффект электростатического взаимодействия разноименно заряженных частиц с избытком перекрывает эндoэргический эффект ионизации атомов металлов. Это означает, что гидратированные ионы представляют собой сложные химические соединения.

Ионизационные потенциалы служат одной из количественных характеристик химических элементов, определяя место элемента в периодической системе, характер и свойства образуемых им соединений. На рис. 19.1 приводится взаимосвязь значений первого ионизационного потенциала с зарядом ядра, которая показывает, что ионизационные потенциалы являются периодической функцией заряда ядра. Так, в каждом периоде ионизационные потенциалы возрастают, подчиняясь некоторому сложному закону: *самые низкие значения I_1 характерны для щелоч-*

ных металлов, ядра атомов которых в пределах своих периодов имеют наименьший заряд и поэтому менее энергично притягивают единственный валентный электрон; самые высокие значения ионизационных потенциалов у элементов восьмой группы (благородные газы), имеющих наибольшие заряды ядер атомов в своих периодах.

Однако, как следует из рис. 19.1, монотонное возрастание потенциалов ионизации в периодах не соблюдается.

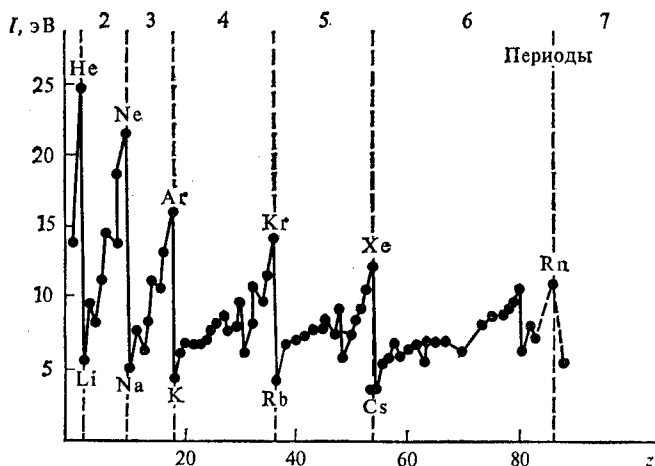
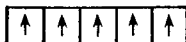


Рис. 19.1. Зависимость первого ионизационного потенциала элементов от заряда ядра

Так, во втором периоде вместо увеличения энергии ионизации убывает при переходе от бериллия к бору и от азота к кислороду. Причина этого в том, что после заселения электронами s -подуровня у атома бериллия начинается заселение более высокого по уровню энергии p -подуровня атома бора. После заполнения одиночными электронами p -подуровня атомов углерода и азота начинают формироваться электронные пары атомов кислорода, фтора и неона. Аналогичные нарушения монотонности имеют место и в последующих периодах. Резкие нарушения монотонности наблюдаются в середине каждого семейства d -элементов за счет перехода от заселения одиночными электронами d -подуровня

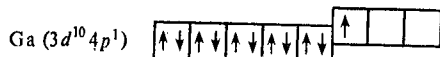
Mn ($3d^5$)



к электронным парам (образуется первая пара d -электронов)



Такие же изменения монотонности отмечены в конце каждой декады d -элементов на границах кадмий—индий, ртуть—таллий, цинк—галлий, например:



В шестом и седьмом периодах нарушения монотонности хода потенциалов ионизации наблюдаются в семействах лантанидов ($4f$ -элементы) и актинидов ($5f$ -элементы).

Интересным является различие хода потенциалов ионизации в главных и побочных подгруппах. Из графика, представленного на рис. 19.2, видно, что в каждой группе элементы по свойствам делятся на три ветви. Первая ветвь—это элементы II и III периодов, атомы которых не содержат d -электронов, в связи с этим они занимают в каждой из групп несколько обособленное положение. Две другие ветви характеризуют свойства элементов главной и побочной подгрупп. Существенно то, что имеет место закономерная тенденция в характере расположения линий при переходе от элементов одной группы к элементам другой. Так, в I и II группах значение энергии отрыва первого электрона I_1 для s -элементов главной подгруппы существенно ниже аналогичных значений для d -элементов побочной подгруппы, что объясняют значительно большим зарядом ядер элементов побочной подгруппы (очевидно, сравнивать можно только элементы одного и того же периода).

Поясним сказанное. Согласно теории Бора потенциалы ионизации атомов без учета сил взаимного расталкивания электронов выражают соотношением

$$I = \left[\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \right] \frac{Z^2}{n^2}, \quad (19.1)$$

где Z —заряд ядра атома; n —главное квантовое число (номер периода); m и e —масса и заряд электрона; h —постоянная Планка. В этой формуле выражение в скобках представляет постоянную величину, второй сомножитель—переменную, разную для каждого из эле-

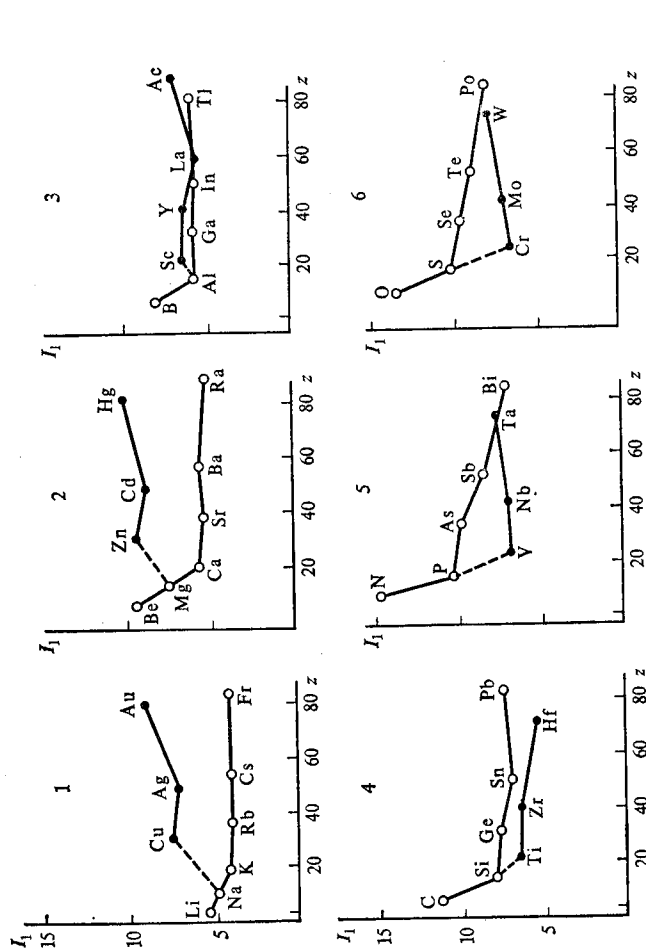


Рис. 19.2. Связь первого ионизационного потенциала I_1^+ с атомным номером (зарядом ядра) элементов главных и побочных подгрупп

ментов. Используя это соотношение, можно сравнить потенциалы ионизации двух элементов IV периода — калия и меди:

$$\frac{I_{\text{Cu}}}{I_{\text{K}}} \approx \frac{Z_{\text{Cu}}^2}{Z_{\text{K}}^2} = \frac{29^2}{19^2} = 2,33.$$

Фактическое соотношение этих потенциалов несколько меньше из-за различия во взаимном расталкивании электронов каждого атома:

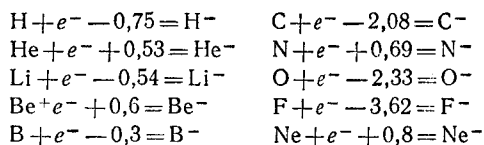
$$\frac{I_{\text{Cu}}}{I_{\text{K}}} = \frac{7,724}{4,339} = 1,8.$$

По той же причине при переходе к элементам II, III и других групп подобный расчет менее верный, поскольку в данной последовательности энергия взаимного отталкивания электронов в атомах элементов главной и побочной подгрупп становится все более разной. Такая тенденция определяет увеличение различия в строении оболочек атомов элементов главной и побочной подгрупп. Действительно, в I и II группах все электронные слои в атомах, кроме внешнего валентного, полностью заселены, и строение внешнего электронного слоя одинаково, например K (2, 8, 8, 1) и Cu (2, 8, 18, 1). В III группе и в последующих группах как глубинные, так и внешние электронные слои имеют разную степень заселенности [например, Ge (2, 8, 18, 4) и Ti (2, 8, 10, 2)]. В связи с этим результаты расчета отношений потенциалов ионизации по уравнению (19.1) должны все больше расходиться с экспериментальными данными. Эта тенденция приводит к тому, что в III группе (см. рис. 19.2) потенциалы ионизации элементов главной и побочной подгрупп оказываются близкими по значениям, а в IV и последующих главных подгруппах больше, чем в дополнительных. В результате имеет место серьезное различие в соотношении свойств элементов главной и дополнительной подгрупп по левую и правую сторону от III группы, что нашло свое отражение в построении периодической системы.

Процессы ионизации атомов химических элементов не могут быть сведены только к отрыву электронов и образованию заряженных ионов. Возможен и другой вариант — присоединение одного или нескольких дополнительных электронов к нейтральным атомам с образованием отрицательно заряженных ионов. Поскольку электростатические силы ненасыщаемы, то подобный акт

принципиально возможен во всех без исключения случаях. Однако вводимый в нейтральный атом электрон будет не только притягиваться к ядру, но и отталкиваться от всех уже имеющихся электронов. Если сила отталкивания сильнее притяжения, то образующийся ион энергетически будет неустойчив. Если же притяжение дополнительного электрона к ядру сильнее отталкивания от электронной оболочки, то получившийся ион будет устойчив.

Рассмотрим энергетику образования отрицательно заряженных ионов (эВ) на примере элементов I и II периодов:



Энергетический эффект образования отрицательно заряженного иона получил название *средства к электрону*.

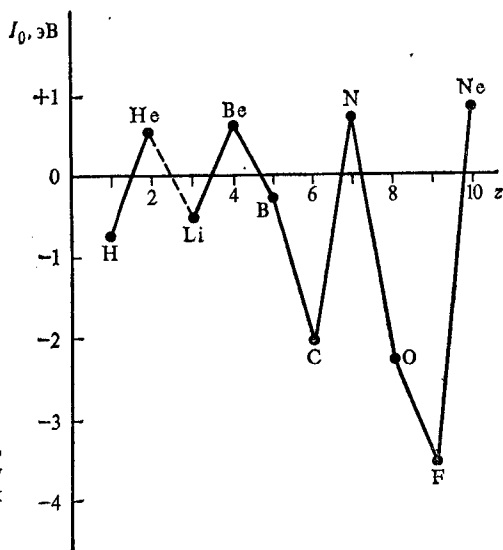
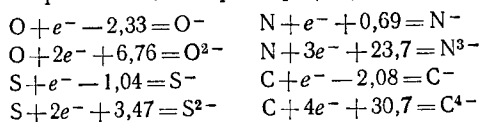


Рис. 19.3. Зависимость средства к электрону I_0 , атомов химических элементов от заряда ядра

На рис. 19.3 построен график зависимости средства к электрону от заряда ядра, из которого видно, что в отличие от эндотермического эффекта ионизации средство к электрону E может иметь разные знаки. Так, атомы He, Be, N и Ne присоединяют электроны эндотермически,

что объясняют высокой симметрией и заселенностью их электронных орбиталей. В атомах гелия и неона полнотью заселены $1s^2$ - и $2s^2p^6$ -вакансии и лишний электрон может найти себе место только в следующем слое, удаленном и заэкранированном от ядра плотным электронным облаком. В атоме бериллия лишний электрон может занять место только на $2p$ -орбитали, также более удаленной от ядра, чем заселенная $2s$ -орбиталь; в атоме азота электроны образуют очень симметричное электронное облако из одной s - и трех p -орбиталей и присоединение нового электрона должно существенно нарушить эту симметрию, что и вызывает дополнительную затрату энергии.

Напротив, атомы кислорода присоединяют электроны экзотермически, причем выгодность этого процесса возрастает в последовательности увеличения ионизационного потенциала. Атом неона имеет завершенную электронную оболочку и потому сродство его к электрону положительно. Присоединение более чем одного электрона, т. е. образование многозарядных ионов, является эндотермическим процессом, например (эВ):



Из этого примера следует, что образование двукратно отрицательно заряженных ионов кислорода и серы, трехзарядного иона азота и четырехзарядного иона углерода энергетически невыгодно, и они в химических реакциях либо совсем не образуются, либо образуются в ничтожных концентрациях.

Эффективные квантовые числа и заряды ядер. Выше отмечалось, что теория Бора дает возможность вычислить приближенные значения потенциалов ионизации многоэлектронных атомов по уравнению (19.1) без учета энергии взаимного расталкивания электронов. Однако энергия такого расталкивания очень велика и пренебрежение ею приводит к большим ошибкам, которые делают расчет бессмысленным. Для устранения этой трудности были введены представления об эффективных значениях главного квантового числа n^* и заряда ядра Z^* .

Эффективный заряд Z^ — часть фактического заряда ядра, которую воспринимает один внешний электрон (или посторонний атом) через слой экранирующей его*

электронной оболочки атома. Рассмотрим в качестве примера атом лития, электронная оболочка которого состоит из трех электронов. Истинный заряд ядра атома лития равен $3+$. Однако внешний валентный электрон, помимо притяжения к ядру, испытывает отталкивание от двух и более глубоко лежащих, но «размазанных» по околоядерному пространству электронов, заряд которых равен 2—. Результирующий, или эффективный, заряд ядра, действующий на внешний электрон, складывают сложным путем из зарядов противоположного знака и получают равным 1,26 вместо 3. С увеличением числа электронов в атоме эффект экранирования заряда ядра возрастает, что приводит к относительному уменьшению эффективного заряда ядра. Например, Z^* атома ртути получают равным 3,68, в то время как истинный заряд ядра равен 80. В табл. 19.2 приведены истинные и эффективные заряды ядер некоторых элементов периодической системы.

Таблица 19.2. Истинные и эффективные заряды ядер атомов некоторых элементов

Эле- менты	$Z_{\text{ист}}$	$Z^*_{\text{эфф}}$	Эле- менты	$Z_{\text{ист}}$	$Z^*_{\text{эфф}}$	Эле- менты	$Z_{\text{ист}}$	$Z^*_{\text{эфф}}$
H	1	1	Si	14	2,32	Fe	26	2,82
Li	3	1,26	P	15	2,64	Co	27	2,81
Be	4	1,66	S	16	2,62	Ni	28	2,77
B	5	1,56	Cl	17	2,93	Cu	29	2,79
C	6	1,82	K	19	2,09	Zn	30	3,08
N	7	2,07	Ca	20	2,48	Ga	31	2,46
O	8	2,00	Sc	21	2,57	Ge	32	2,82
F	9	2,26	Ti	22	2,62	As	33	3,14
Na	11	1,84	V	23	2,61	Se	34	3,13
Mg	12	2,25	Cr	24	2,61	Br	35	3,45
Al	13	1,99	Mn	25	2,74	Rb	37	2,22

Необходимость введения n^* связана с тем, что реальные многоэлектронные атомы и ионы требуют для расчета энергии использования всех четырех квантовых чисел и всего аппарата квантовой механики, поэтому главное квантовое число n в уравнении (19.1) может быть заменено на эффективное его значение n^* , разность

$$n - n^* = q$$

получила название *квантового дефекта*. Дж. Слетер предложил следующие значения n^* , отвечающие соответствующим

щим значениям главного квантового числа:

$n \dots$	1	2	3	4	5	6
$n^* \dots$	1,0	2,0	3,0	3,7	4,0	4,2
$q \dots$	0	0	0	0,3	1,0	1,8

С учетом введенных эффективных характеристик Z^* и n^* уравнение (19.1) для расчета ионизационных потенциалов атомов принимает вид

$$I = \left[\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \right] \left[\frac{Z^*}{n^*} \right]^2. \quad (19.2)$$

Используя это соотношение, можно вычислять фактические значения ионизационных потенциалов атомов, учитывая не только притяжение данного электрона к ядру, но и отталкивание его от всех остальных электронов. Выражение в первых квадратных скобках уравнения (19.2) представляет собой ионизационный потенциал атома водорода

$$\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} = I_H = 13,595 \text{ эВ},$$

отсюда

$$I = I_H \left(\frac{z^*}{n^*} \right)^2.$$

Следует отметить, что знание эффективных характеристик Z^* и n^* важно при расчете волновых функций ψ электронных орбиталей атомов химических элементов по формуле, предложенной Слетером (1930):

$$\psi = r^{n^*-1} e^{-\frac{Z^*}{r n^*}} f_{l, m}(\theta, \varphi, r), \quad (19.3)$$

где $f_{l, m}(\theta, \varphi, r)$ — угловая часть волновой функции.

Кроме того, эффективный заряд ядер и эффективное квантовое число широко используют для расчета поляризуемости атомов и ионов, их радиусов, а также электроотрицательности элементов. Рассмотрим в качестве примера вопросы, связанные с представлениями об атомных и ионных радиусах, а также способы их расчета

Радиусы атомов и ионов. Само понятие размера атома или иона с точки зрения учения о строении неопределенно, поскольку электронная оболочка атома представляет собой диффузное «электронное облако», не имеющее четких границ.

Согласно одному из определений *радиус атома* — это расстояние от ядра до наиболее удаленного максимума

электронной плотности. Если продифференцировать волновую функцию Слетера (19.3) и найти области максимальной плотности электронного облака, то получим соотношение

$$r_{\max} = \text{const} \frac{(n^*)^2}{Z^*},$$

где $r_{\max}$ и есть искомое расстояние от ядра до максимума электронной плотности. В табл. 19.3 приведены вычисленные значения $r_{\max}$ для атомов некоторых элементов периодической системы.

Графическая зависимость радиус атома—заряд ядра представлена на рис. 19.4, где показана периодичность изменения атомных радиусов. Относительно самые большие размеры атомов характерны для щелочных металлов, которые в своих периодах имеют наименьший заряд ядра. Наименьшие размеры свойственны атомам элементов

Таблица 19.3. Радиусы нейтральных атомов, нм

Атом	Орби- таль	$r_{\max}$	Атом	Орби- таль	$r_{\max}$	Атом	Орби- таль	$r_{\max}$
H	1s	0,053	Na	3s	0,171	Sr	4s	0,157
He	1s	0,029	Mg	3s	0,128	Ti	4d	0,148
Li	2s	0,159	Al	3p	0,131	V	4d	0,140
Be	2s	0,104	Si	3p	0,107	Cr	4d	0,145
B	2p	0,078	P	3p	0,092	Mn	4d	0,129
C	2p	0,060	S	3p	0,081	Fe	4d	0,123
N	2p	0,049	Cl	3p	0,073	Co	4d	0,118
O	2p	0,041	Ar	3p	0,066	Ni	4d	0,114
F	2p	0,036	K	4s	0,216	Cu	4d	0,119
Ne	2p	0,032	Ca	4s	0,169	Zn	4d	0,107

благородных газов, имеющих в своих периодах наибольшие заряды ядер. Из графика (19.4) отчетливо видно, что в каждом периоде более резко уменьшаются радиусы s -элементов, менее— p -элементов и постепенно—радиусы d -элементов (дополнительных подгрупп). Наиболее полным является ход значений радиусов f -элементов V периода, что можно объяснить следующим образом. Электронные оболочки f -элементов характеризуются заполнением третьего электронного слоя, т. е. слоя глубинного, близко расположенного к ядру. В результате они испытывают такое большое электростатическое притяжение к ядру, что изменение заряда ядра уже не в состоянии существенно изменить их размеры; для d -элементов характерно

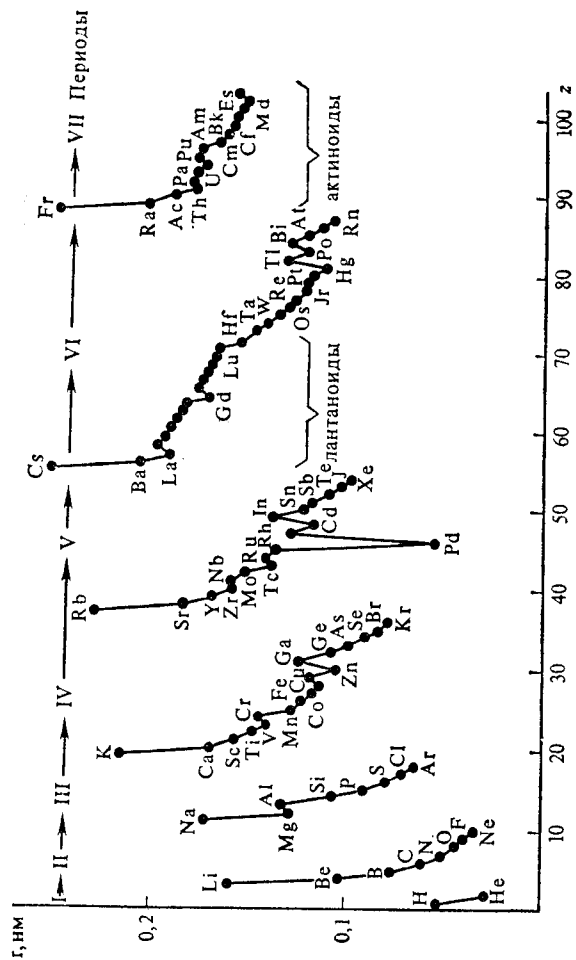


Рис. 19.4. Зависимость радиусов атомов от заряда ядра

заполнение второго сверху электронного слоя, более удаленного от ядра, менее плотного и потому способного к более заметным деформациям при изменении заряда ядра; для s - и p -элементов характерно заполнение внешних «рыхлых» электронных орбиталей, еще более удаленных от ядра, способных сильно деформироваться при изменении заряда ядра. Различие «хода» радиусов s - и p -элементов объясняют различием формы орбиталей (s — сферическая, а p — гантелеобразная).

Существует и другое определение атомного радиуса, за который принимается расстояние от ядра до некоторого малого значения плотности электронного облака внешней оболочки атома. Такому определению соответствует расчет радиусов атомов по опытным данным. Слетер предложил измерять расстояние от ядра до такой области периферии атома, где волновая функция ψ будет составлять примерно 10% от значения ее максимума, т. е.

$$\psi^2 = \frac{\psi_{\max}^2}{10}.$$

Для этого предлагается умножить $r_{\max}$ на 3,38 при $n^*=1$; на 2,49 при $n^*=2$; на 2,25 при $n^*=3$; на 2,01 при $n^*=3,7$; на 1,96 при $n^*=4,0$.

Совершенно независимый способ расчета атомных радиусов основан на использовании данных по междужерным расстояниям в гомосоединениях различных элементов. В случае атомов металлов для этой цели используют данные по плотности соответствующих металлов. Если разделить атомную массу меди A на ее плотность D , то получится значение объема одного моля меди:

$$v_{\text{Cu}} = \frac{A_{\text{Cu}}}{D_{\text{Cu}}} = \frac{63,46}{8,93 \cdot 10^6} = 7,1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3.$$

В одном моле содержится $6,023 \cdot 10^{23}$ атомов меди. Если предположить, что атомы в кристалле упакованы плотно, без пустот, то объем отдельного атома можно найти из соотношения

$$\frac{v_{\text{Cu}}}{N_A} = \frac{7,1 \cdot 10^{-6}}{6,023 \cdot 10^{23}} = 11,78 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3.$$

Здесь предполагается, что каждый атом имеет форму куба, поэтому расстояние от центра такого куба до его грани r_{Cu} получают равным

$$r_{\text{Cu}} = \frac{1}{2} \sqrt[3]{v_{\text{Cu}}/N_A} = \frac{1}{2} \sqrt[3]{1,178 \cdot 10^{-29}} = 1,14 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

Если же предположить, что атомы имеют форму шара и между ними в решетке металла есть пустоты, то объем отдельного атома может быть вычислен из соотношения

$$\frac{v_{\text{Cu}}}{N_{\text{A}}} = \frac{4}{3}\pi r_{\text{Cu}}^3,$$

откуда радиус атома

$$r_{\text{Cu}} = \sqrt[3]{\frac{3v_{\text{Cu}}}{4N_{\text{A}}\pi}} = 1,14 \cdot 10^{-10} \sqrt[3]{\frac{3}{4 \cdot 3,14}} = 0,71 \cdot 10^{-10} \text{ м.}$$

Атомные радиусы неметаллов вычисляют аналогичным образом, как половину межатомного расстояния в молекулах или кристаллах простых веществ.

Из сравнения табл. 19.3 и 19.4 видно, что приведенные в них численные значения атомных радиусов достаточно близки, но не совпадают, что свидетельствует как о недостатках методов расчета, так и о неопределенности понятия радиуса атома. Несмотря на это, величины атомных радиусов позволяют успешно решать многие сравнительные задачи по определению самых различных свойств химических элементов и их соединений, т. е. служат *коррелятивным параметром*.

Таблица 19.4. Радиусы атомов, вычисленные из межатомных расстояний в простых веществах, нм

Элемент	$r_{\text{ат}}$	Элемент	$r_{\text{ат}}$	Элемент	$r_{\text{ат}}$
H	0,037	Na	0,189	Ca	0,197
Li	0,155	Mg	0,160	Sc	0,164
Be	0,113	Al	0,143	Ti	0,146
B	0,080	Si	0,118	V	0,134
C	0,077	P	0,095	Cr	0,127
N	0,055	S	0,102	Mn	0,130
O	0,060	Cl	0,099	Fe	0,126
F	0,071	K	0,236	Co	0,125

Кроме радиусов нейтральных атомов большое значение в химии приобрели *ионные радиусы*, т. е. радиусы положительно заряженных катионов $r_{\text{к}}$ и отрицательно заряженных анионов $r_{\text{а}}$, хотя они, как и атомные, являются условностью, коррелятивным параметром. Ионные радиусы в первом приближении могут быть вычислены, если известны расстояния R между ядрами атомов в химических соединениях ионной структуры. И действительно,

если принять, что межъядерные расстояния равны сумме радиусов аниона и катиона

$$R = r_K + r_A, \quad (19.4)$$

то, определив независимым методом радиусы ионов одного или двух наиболее характерных для ионных соединений элементов, можно вычислить значения всех остальных. Так, используя данные оптических методов, были определены радиусы анионов F^- ($r=0,136$ нм) и O^{2-} ($r=0,132$ нм). С помощью этих величин, а также межъядерных расстояний в кристаллических решетках различных соединений были вычислены ионные радиусы всех остальных элементов. Например, в кристаллах NaF расстояние между ядрами Na и F было найдено равным 0,231 нм. Зная радиус иона F^- и используя уравнение (19.4), находим радиус иона Na^+ : $r_{Na^+} = R_{NaF} - r_{F^-} = (0,231 - 0,133) = 0,098$ нм. Этот прием позволяет вычислить значения формальных ионных радиусов и для элементов, которые не образуют ионных соединений, например для гипотетических ионов O^{+} ($r=0,009$ нм) и Cl^{7+} ($r=0,026$ нм). Формальные ионные радиусы, как и отвечающие им заряды, хотя и не имеют строгого физического смысла, однако полезны как коррелятивные параметры. В табл. 19.5 и

Таблица 19.5. Радиусы положительно заряженных ионов элементов, найденные эмпирически, нм

Ион	r	Ион	r	Ион	r	Ион	r
Li^+	0,068	B^{3+}	0,021	Sn^{2+}	0,102	S^{6+}	0,030
Na^+	0,095	Al^{3+}	0,057	Pb^{4+}	0,076	Se^{6+}	0,069
K^+	0,133	Ga^{3+}	0,062	Pb^{2+}	0,126	Se^{3+}	0,083
Rb^+	0,149	In^+	0,130	N^{5+}	0,015	Ti^{4+}	0,064
Cs^+	0,165	In^{3+}	0,092	P^{5+}	0,035	V^{5+}	0,059
Fr^+	0,175	Tl^+	0,136	As^{5+}	0,047	Cr^{6+}	0,052
Be^{2+}	0,034	Tl^{3+}	0,105	As^{3+}	0,069	Mn^{7+}	0,046
Mg^{2+}	0,074	C^{4+}	0,020	Sb^{5+}	0,062	Fe^{3+}	0,073
Ca^{2+}	0,104	Si^{4+}	0,039	Sb^{3+}	0,090	Co^{3+}	0,072
Sr^{2+}	0,120	Ge^{4+}	0,044	Bi^{5+}	0,074	Ni^{3+}	0,072
Ba^{2+}	0,138	Ge^{2+}	0,065	Bi^{3+}	0,120	Cu^{2+}	0,080
Ra^{2+}	0,144	Sn^{4+}	0,067	O^{6+}	0,009	Zn^{2+}	0,083

19.6 приведены значения ионных радиусов многих элементов периодической системы (кроме лантанидов и актинидов), вычисленные из экспериментальных данных по межатомным расстояниям в гетеросоединениях.

Таблица 19.6. Радиусы отрицательно заряженных ионов элементов (эмпирические, нм)

Ион	<i>r</i>	Ион	<i>r</i>
C ⁴⁻	0,260	Se ²⁻	0,198
N ³⁻	0,148	Te ²⁻	0,222
P ³⁻	0,186	H ⁻	0,136
As ³⁻	0,191	F ⁻	0,133
Sb ³⁻	0,208	Cl ⁻	0,181
O ²⁻	0,136	Br ⁻	0,196
S ²⁻	0,186	I ⁻	0,220

Как следует из табл. 19.7, взаимосвязь заряда и радиуса такова, что с ростом положительного заряда иона его радиус уменьшается. Такой характер изменения размеров иона в зависимости от его заряда можно объяснить уменьшением сил взаимного расталкивания электронов по мере ионизации атомов. При движении в подгруппах сверху вниз размеры ионов возрастают, что объясняют увеличением в атомах числа электронных слоев. В каждом периоде при движении слева направо размеры ионов уменьшаются, как это имело место и в случае атомных радиусов.

Таблица 19.7. Радиусы атомов и ионов, имеющих различный заряд, нм

Элемент	Заряд атома	Радиус, нм	Элемент	Заряд атома	Радиус, нм
O	6+	0,009	Na	1+	0,098
	0	0,060		0	0,189
	2-	0,136	Ca	2+	0,104
S	6+	0,030		0	0,197
	4+	0,037	Mn	7+	0,046
	0	0,102		4+	0,060
	2-	0,186		2+	0,080
Cl	7+	0,007		0	0,130
	5+	0,034	Zn	2+	0,093
	0	0,099		0	0,131

Теоретический расчет ионных радиусов, подобный использованному при вычислении атомных радиусов, оказался возможным на основе квантово-механической теории. Впервые этот расчет был выполнен в 1965 г. И. Уабером и Д. Кромером, которые считали радиусом иона расстояние от ядра до максимума плотности электронного облака, отвечающего данной степени ионизации. Результаты расчета приведены в табл. 19.8, из которой видно, что радиусы отрицательно заряженных ионов близки к радиусам атомов.

Таблица 19.8. Радиусы атомов и ионов, вычисленные методом Уабера и Кромера, нм

Элемент	Заряд	r	Элемент	Заряд	r
F	0	0,036	O	0	0,041
	1—	0,037		2—	0,046
Cl	0	0,073	S	0	0,081
	1—	0,074		2—	0,083

Это объясняют тем, что электроны, присоединяющиеся к нейтральному атому, занимают места на уже частично заселенной орбитали. Поскольку новая орбиталь при этом не возникает, а возможное отталкивание присоединенного электрона невелико, существенного изменения радиуса атома от прибавления лишнего электрона не должно быть. Этот факт противоречит большой разнице радиусов анио-

Таблица 19.9. Сравнительные размеры ионных и атомных радиусов элементов II периода, нм

Элемент	$r_{\text{атома}}$		Заряд иона	$r_{\text{иона}}$	
	теоретический	эмпирический		теоретический	эмпирический
Li	0,159	0,155	1+	0,019	0,063
Be	0,104	0,113	2+	0,014	0,034
B	0,078	0,080	3+	0,011	0,021
C	0,060	0,077	4+	0,009	0,020
N	0,049	0,055	5+	0,008	0,015
O	0,041	0,060	6+	—	0,009
F	0,036	0,071	7+	—	0,007

нов и нейтральных атомов, вычисленных из межатомных расстояний. Различие между размерами атомов и положительно заряженными ионами сохраняется, но приобретает качественно иной характер, как это видно из табл. 19.9 на примере элементов второго периода. В приведенном примере у лития теоретический радиус больше эмпирического, но уже у бериллия и бора картина становится обратной, а к концу периода эмпирические радиусы атомов оказываются больше теоретических. Ионные эмпирические радиусы во всех случаях много больше теоретических, причем это различие наибольшее в начале периода.

Таким образом, теоретически вычисленные и эмпирически полученные радиусы атомов и ионов различаются не только количественно, но и качественно, что подтверждает тезис о неопределенности понятия радиуса. Однако каждый из способов дает качественно однотипную картину изменения свойств химических элементов в последовательности возрастания заряда их ядер, позволяет судить о строении различных соединений и в отдельных случаях решать практические задачи.

Глава 20

Теория валентных связей (ВС)

Представления о молекулах. Квантово-механическая модель молекулы водорода. Сигма-связь. Валентность и предел насыщения.

Представления о молекулах. Молекула — наименьшая частица вещества, обладающая его основными химическими свойствами и способная к самостоятельному существованию. Атомы, образующие молекулы, связаны между собой теми или иными видами химической связи, более прочными, чем межмолекулярные. По числу атомов молекулы различаются в чрезвычайно широких пределах: от двух до многих тысяч (макромолекулы). Наиболее четко молекулярная структура проявлена в газах, где связь между молекулами практически отсутствует. Примерами могут служить газообразные H_2 , NH_3 , CO_2 , CH_4 , суммарная энергия связей в которых равна 431, 1046, 1406, 1431 кДж/моль соответственно. В молекулярных жидкостях и кристаллах прочность межмолекулярных связей

хотя и не равна нулю, но остается небольшой и обязательно существенно меньшей, чем прочность связей внутри молекул. Например, прочность каждой из четырех связей

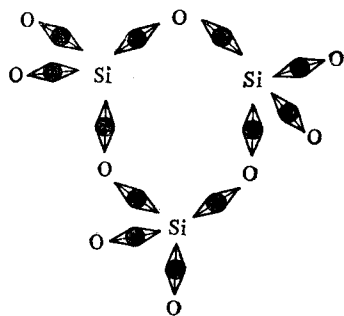


Рис. 20.1. Пространственное чередование атомов кремния и кислорода в кристаллах кварца

чередующиеся внутримолекулярные и межмолекулярные зоны. Например, в кристаллах кварца SiO_2 каждый атом кремния симметрично окружен четырьмя атомами кислорода и это пространственное чередование атомов кремния и кислорода (рис. 20.1) строго периодически. Все связи $\text{Si}-\text{O}$ одинаковы по прочности и равны 431 кДж, так что выделить какие-то группы атомов и назвать их молекулами невозможно. Точно так же в ионных кристаллах NaCl каждый атом натрия окружен шестью атомами хлора, а каждый атом хлора—шестью атомами натрия. И здесь невозможно выделить какие-то обособленные группы связанных между собой атомов, отвечающих понятию молекулы.

Близкое к современному представление о молекулах сложилось еще в начале XIX в. и впервые было сформулировано А. Авогадро. Важным этапом развития учения о химической связи в молекулах была теория строения А. М. Бутлерова, согласно которой в соединениях имеет место строгая закономерность расположения атомов, а химическая связь ответственна за различия в свойствах соединения и сумму образующих его атомов. Далее следует отметить развитие А. Вернером в конце XIX в. представлений о координационных соединениях и их структурах.

Фундаментом учения о строении вещества явилось открытие Д. И. Менделеевым периодического закона, пользуясь которым можно описать свойства соединений, в том числе и молекулярных, основываясь на свойствах образующих их атомов. Первые варианты теории химической связи, основанные на представлениях об электронной природе атомов, принадлежат В. Косселю и Дж. Льюису. В теории

в молекулах CCl_4 составляет 234 кДж/моль, а прочность межмолекулярных связей в жидком четыреххлористом углероде—32,6; прочность связей в молекулах иода I_2 —151, тогда как энергия молекулярного взаимодействия в кристаллах иода—61,9 кДж/моль.

Такой диапазон значений энергии связей отличает молекулярные среды от ионных и атомных кристаллов или расплавов, в которых нельзя выделить какие-либо

Косселя химическая связь объяснена ионным взаимодействием. В эту модель Льюис внес уточнение, полагая, что образующие связь электронные пары могут не только полностью переходить на орбиталь одного из атомов в соединении (ионная или электровалентная связь), но и оставаться в промежуточном положении, т. е. принадлежать сразу обоим взаимодействующим атомам (ковалентная или гомеоплярная связь).

В 1925 г. был заложен фундамент квантовой механики и с этого времени начался период интенсивного развития учения о химической связи. А в 1927 г. В. Гейтлер и Ф. Лондон, используя квантово-механическую теорию, вычислили энергию связи в молекуле водорода и равновесное расстояние атомов в ней. Это событие можно считать датой рождения нового раздела знания — *квантовой химии*. В процессе развития этого учения была создана квантово-механическая теория строения, объяснены направленность, причины возникновения кратных (двойных, тройных) связей и другие их особенности. Однако появились и разочарования. Оказалось невозможным дать точное решение задачи об энергии связей в молекуле более сложной, чем H_2 , а приближенные методы приводили к результатам, существенно отличающимся от экспериментальных. И тем не менее стало ясно, что теоретическая химия находится на верном пути и количественное решение проблемы химической связи является реальной целью будущего.

Согласно современным воззрениям химические связи между атомами возникают в результате взаимодействия электронов и ядер, образующих эти атомы. На рис. 20.2

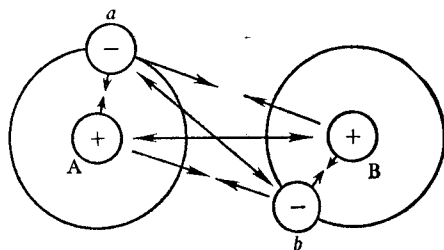


Рис. 20.2. Схема взаимодействия двух атомов водорода ($\leftarrow \rightarrow$ отталкивание, $\rightarrow \leftarrow$ притяжение)

изображен как бы моментальный снимок двух сблизившихся атомов и стрелками указано электростатическое взаимодействие ядер и орбитальных электронов. При этом взаимодействие одноименно заряженных частиц носит характер отталкивания, а взаимодействие разноименно заряженных частиц — характер притяжения. Согласно закону Кулона энергию электростатического взаимодействия заряженных частиц выражают соотношением

$$E = \pm \frac{e^2}{R},$$

где e — величина элементарного заряда; R — расстояние между частицами; знак (+) или (—) определяет оттал-

кивание или притяжение соответственно. Тогда суммарную энергию взаимодействия атомов, изображенных на рис. 20.1, можно выразить следующим образом:

$$E = E_{AB} + E_{ab} - E_{aB} - E_{Ab} - E_{Aa} - E_{Bb} =$$

$$= \underbrace{\left[\frac{e^2}{R} \right]_{AB} + \left[\frac{e^2}{R} \right]_{ab}}_{E_1 - \text{отталкивание}} + \underbrace{\left[\frac{e^2}{R} \right]_{Ab} - \left[\frac{e^2}{R} \right]_{aB} - \left[\frac{e^2}{R} \right]_{Aa} - \left[\frac{e^2}{R} \right]_{Bb}}_{E_2 - \text{притяжение}} \quad (20.1)$$

Из уравнения (20.1) видно, что при условии $E_1 < E_2$ атомы будут притягиваться, в результате чего между ними возникнет химическая связь. Анализ множества химических соединений показывает, что соотношение (20.1) отражает факт всеобщей тенденции атомов к химическому взаимодействию, расчет по этому уравнению произвести нельзя, поскольку значения R во времени быстро изменяются, так как электроны атомов постоянно находятся в движении, природа которого волновая и описывается уравнением Шредингера. Это означает, что движение электронов в атомах и их энергия могут быть описаны только на основе квантовой механики, с учетом их двойственной (корпускулярной и волновой) природы.

Квантово-механическая модель молекулы водорода. Точное значение энергии молекулы, состоящей из N атомов и n электронов в них, может быть определено лишь путем решения уравнения Шредингера (18.17). Однако, как уже отмечалось, возможность такого решения резко убывает с увеличением числа частиц (электронов и ядер), образующих соединение. Применив метод квантовой механики, Гейтлер и Лондон нашли приближенное решение уравнения Шредингера для молекулы H_2 , причем приближенную волновую функцию электронов в молекуле $\psi_{\text{ВО}}$ получили из 1s-функций изолированных ψ_a - и ψ_b -атомов водорода

$$\psi_{\text{ВО}} = C_1 \psi'_a \psi''_b, \quad (20.2)$$

где a и b — индексы ядер атомов, штрихи (') и (") — индексы электронов в них; ВО — валентная орбиталь; C — постоянный коэффициент. Поскольку электроны и ядра в атомах водорода совершенно одинаковы, возможен эквивалентный обмен атомов своими электронами:

$$\psi_{\text{ВО}} = C_2 \psi''_a \psi'_b. \quad (20.3)$$

Истинная волновая функция молекулы водорода должна учитывать оба варианта движения электронов в молекуле, т. е. она должна быть линейной комбинацией уравнений (20.3) и (20.2)

$$\psi_{\text{BO}}^{\text{S}} = C_1 \psi_a' \psi_b'' + C_2 \psi_b' \psi_a'' \quad (20.4)$$

$$\psi_{\text{BO}}^{\text{A}} = C_3 \psi_a' \psi_b'' - C_4 \psi_b' \psi_a'' \quad (20.5)$$

Функция $\psi_{\text{BO}}^{\text{S}}$ получила название *симметричной*. Знак (+) в правой части уравнения (20.4) указывает на то, что при перемене мест ядер атомов или электронов волновая функция ВО останется неизменной. Функция $\psi_{\text{BO}}^{\text{A}}$ со знаком (—) в правой части уравнения (20.5) получила название *антисимметричной*, так как при перемене мест ядер атомов или электронов знак волновой функции ВО изменится на обратный. Симметричная волновая функция $\psi_{\text{BO}}^{\text{S}}$ характеризует такую систему орбиталей атомов водорода (молекул H_2), в которой электроны имеют противоположные, т. е. антипараллельные, спины. Антисимметричная волновая функция $\psi_{\text{BO}}^{\text{A}}$ характеризует систему атомов водорода с электронами, спины которых параллельны, т. е. одинаково направлены.

Ранее приведена сокращенная форма уравнения Шредингера:

$$H\psi = E\psi. \quad (20.6)$$

Умножив правую и левую части уравнения (20.6) на величину ψdv (здесь dv — бесконечно малый элемент объема внутримолекулярного пространства), получим выражение

$$\psi H\psi dv = E\psi^2 dv,$$

проинтегрировав которое по всему объему молекулы, получим уравнение для расчета энергии молекулы

$$\int \psi H\psi dv = E \int \psi^2 dv. \quad (20.7)$$

Множитель $\int \psi^2 dv$ в правой части уравнения (20.7) характеризует вероятность нахождения электрона в объеме молекулы. Очевидно, что такая вероятность равна 1, т. е. при

$$\int \psi^2 dv = 1 \quad (20.8)$$

электрон обязательно должен находиться где-то в пределах границ данной молекулы водорода. Это условие получило название *условия нормировки*, оно определяет выбор в качестве единицы той суммарной плотности электронного

облака в молекуле, различие в концентрации которого на различных внутримолекулярных участках и определяет наличие химической связи.

После подстановки уравнения (20.8) в (20.7) получаем выражение для энергии молекулы

$$E = \int \psi H \psi dv, \quad (20.9)$$

где ψ -функция характеризует валентную орбиталь, поэтому возможна подстановка уравнений (20.4) и (20.5) в (20.9), в результате получаем

$$E_S = \int (\psi'_a \psi''_b + \psi'_b \psi''_a) H (\psi'_a \psi''_b + \psi'_b \psi''_a) dv,$$

$$E_A = \int (\psi'_a \psi''_b - \psi'_b \psi''_a) H (\psi'_a \psi''_b - \psi'_b \psi''_a) dv.$$

Произведем в правых частях этих уравнений почленное умножение:

$$E_S = \int \psi'_a \psi''_b H \psi'_a \psi''_b dv + \int \psi'_b \psi''_a H \psi'_b \psi''_a dv + \\ + \int \psi'_a \psi''_b H \psi'_b \psi''_a dv + \int \psi'_b \psi''_a H \psi'_a \psi''_b dv, \quad (20.10)$$

$$E_A = \int \psi'_a \psi''_b H \psi'_a \psi''_b dv + \int \psi'_b \psi''_a H \psi'_b \psi''_a dv - \\ - \int \psi'_a \psi''_b H \psi'_b \psi''_a dv - \int \psi'_b \psi''_a H \psi'_a \psi''_b dv.$$

Первые два интеграла в каждом из уравнений (20.10) тождественны, они описывают энергию зарядового взаимодействия электронов со своими ядрами, это так называемые *кулоновские интегралы* (I) каждого из атомов водорода. Вторые два интеграла в каждом из уравнений характеризуют энергию взаимодействия каждого электрона с обоими ядрами, т. е. движение каждого электрона около обоих ядер (обмен электронами), их называют *обменными интегралами* (K). Таким образом, уравнения (20.10) в краткой форме можно записать

$$E_S = I + K, \quad E_A = I - K. \quad (20.11)$$

Кулоновский интеграл I в первом приближении характеризует энергию изолированных атомов водорода, а обменный интеграл K — энергию химической связи между ними.

Из сравнения уравнений (20.11) видно, что в случае симметричной волновой функции $\psi_{\text{В}0}^S$ (т. е. когда электроны в молекуле обладают антипараллельными противоположными спинами), знак обменного интеграла соответствует стяжению атомов и образованию прочной молекулы. В случае же антисимметричной волновой функции $\psi_{\text{В}0}^A$ (т. е. при параллельных спинах электронов обоих атомов) знак обменного интеграла соответствует отсутствию химической связи между атомами водорода. На рис. 20.3 в виде схемы представлено взаимодействие двух атомов водорода.

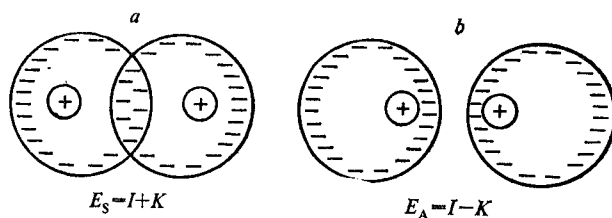


Рис. 20.3. Схема перекрывания электронных орбиталей двух атомов водорода с антипараллельными (а) и параллельными (б) спинами

Следует отметить, что выражения (20.11) в приведенной форме записи не точны, более строгий расчет приводит к выражениям

$$E_S = \frac{I + K}{1 + S^2}, \quad E_A = \frac{I - K}{1 - S^2},$$

где S — так называемый *интеграл перекрывания*, который показывает степень перекрывания электронных облаков атомов водорода при образовании молекулы. Если сделать допущение, что два атома водорода полностью совместились, это соответствовало бы условию $S = 1$. Для двух полностью изолированных, не взаимодействующих атомов $S = 0$. Для молекулы H_2 вычисленное значение $S = 0,75$.

Валентность и предел насыщения. Используя рассмотренный выше квантово-механический способ расчета, Гейтлер и Лондон вычислили значения энергии химической связи и равновесного расстояния между ядрами атомов в молекуле водорода: $E_{\text{Н-Н}}^\circ = 302,5$ кДж; $r_0 = 0,090$ нм. Экспериментально определенные значения $E_{\text{Н-Н}}^\circ = 457,3$ кДж и $r_0 = 0,074116$ нм хотя и отличаются

от расчетных, однако близки к ним в пределах той приближенности, которая была заложена в модель. Более точный расчет, осуществленный Колосом и Рутаном (1960), позволил получить значения $E_{\text{H-H}}^{\circ}$ и r_0 , практически совпадающие с экспериментом.

При расстояниях между атомами водорода, отличных от равновесного r_0 , энергия связи $E_{\text{H-H}}^{\circ}$ принимает различные значения, которые также вычисляют квантово-механическим методом. На рис. 20.4 приведен вид зависимости $E_{\text{H-H}} - f(r)$, где пунктирная кривая соответствует

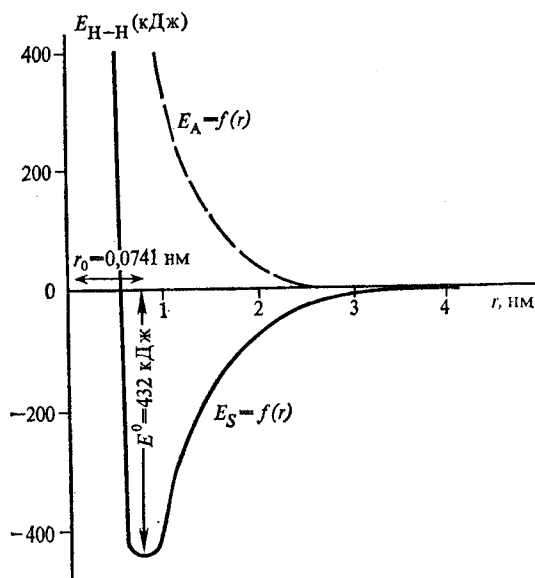


Рис. 20.4. Кривые потенциальной энергии взаимодействия двух атомов водорода:

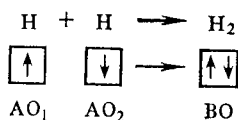
E_A — с параллельными спинами электронов; E_S — с анти-параллельными спинами электронов

антисимметричной функции ψ_{BO}^A , а сплошная линия — симметричной функции ψ_{BO}^S . Уменьшение потенциальной энергии при сближении атомов водорода соответствует упрочнению химической связи между ними, наибольшая прочность последней достигается на равновесном расстоянии между ядрами r_0 . Кривая, полученная при использовании антисимметричной функции ψ_{BO}^A , соответствует увеличению потенциальной энергии при сближении атомов водорода, спины электронов которых параллельны. Следо-

вательно, между такими атомами химическая связь возникнуть не может.

Квантово-механическая модель молекулы получила количественное подтверждение в экспериментальной химии, что позволило использовать *метод валентных связей* (ВС), или *электронных пар*, для описания строения и энергетики более сложных молекул, образованных из атомов различных элементов периодической системы. Проведя расчет энергии химической связи в молекуле H_2 , Гейтлер и Лондон сделали попытку вычислить энергию присоединения к ней третьего атома водорода: $(H_2) + (H) \rightarrow (H_3)$. Расчет показал, что этот процесс невозможен. Отсюда был сделан вывод о том, что химическая связь, возникающая в молекулах за счет появления общей пары электронов, имеет предел насыщения. Двухэлектронная химическая связь получила название *ковалентной*.

Одиночные (или неспаренные) электроны в электронных оболочках атомов, за счет спаривания которых возникает химическая связь в молекулах, называют *валентными*. Число общих электронных пар, образующихся при взаимодействии атомов химических элементов, определяет их валентность. Так, два атома водорода, имеющие по одному неспаренному, т. е. валентному, электрону, при соединении в молекулу H_2 образуют одну общую пару электронов, т. е. проявляют валентность, равную единице. Схематически образование молекулы H_2 из двух атомов водорода можно представить следующим образом:



(АО—внешняя электронная орбиталь изолированного атома $1s^1$).

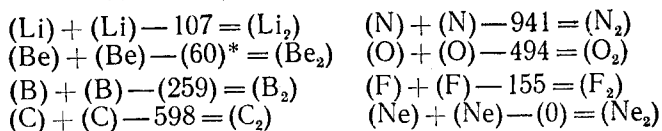
Такая связь, которая определена образованием области повышенной электронной плотности в промежутке между ядрами атомов, т. е. располагается вдоль линии, соединяющей эти ядра, получила название *сигма-связи* (σ -связи).

Атомы следующего за водородом элемента—гелия имеют строение $1s^2$. Отсутствие неспаренных электронов в его атомах свидетельствует о том, что валентность гелия равна нулю (соединений не существует).

Молекулы с кратными связями и гибридными орбиталями

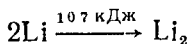
Строение молекул гомо- и гетеросоединений с ординарными σ - и кратными π -связями. Промотирование валентного состояния. Гибридизация орбиталей. Соединения с сопряженными связями, π -комплексы. Строение кристаллов графита.

Строение молекул гомосоединений. Рассмотрим процессы образования из свободных атомов двухатомных молекул гомосоединений элементов второго периода системы Д. И. Менделеева (значения энергии в кДж):



(энергетические эффекты образования Be_2 и Ne_2 условны, поскольку эти молекулы не синтезированы). Используя квантово-механическую модель, можно представить формы электронных орбиталей атомов этих элементов. На рис. 21.1 показано, что сферические орбитали атомов лития и бериллия одинаковы, их различает только заселенность электронами $2s$ -подуровня ($\text{Li } 2s^1$, $\text{Be } 2s^2$). В атомах бора, углерода и азота электроны (по одному) последовательно заполняют гантелеобразные p -орбитали. Формы орбиталей атомов кислорода, фтора, неона аналогичны атомам азота, но отличны заселенностью (одноэлектронные p -орбитали переходят в двухэлектронные).

Рассмотрим механизм образования химических связей в двухатомных молекулах этих элементов. Два атома лития соединяются в молекулу по схеме, представленной на рис. 21.2. Поскольку атомы лития имеют по одному неспаренному электрону, при их взаимодействии возникает общая пара электронов. Электронные орбитали атомов лития перекрываются так, что в промежутке между их ядрами возрастает плотность электронного «облака» и образуется единичная (ординарная) химическая σ -связь:



Атомы бериллия, не имеющие неспаренных электронов, химически связываться в молекулу Be_2 не должны. Однако

если сообщить атому бериллия энергию, то можно перевести его в возбужденное состояние (двухвалентное)



и тогда атомы с двумя парами неспаренных s - и p -электронов экзотермически соединяются между собой, образуя молекулу, как это показано на рис. 21.3. *Химическая*

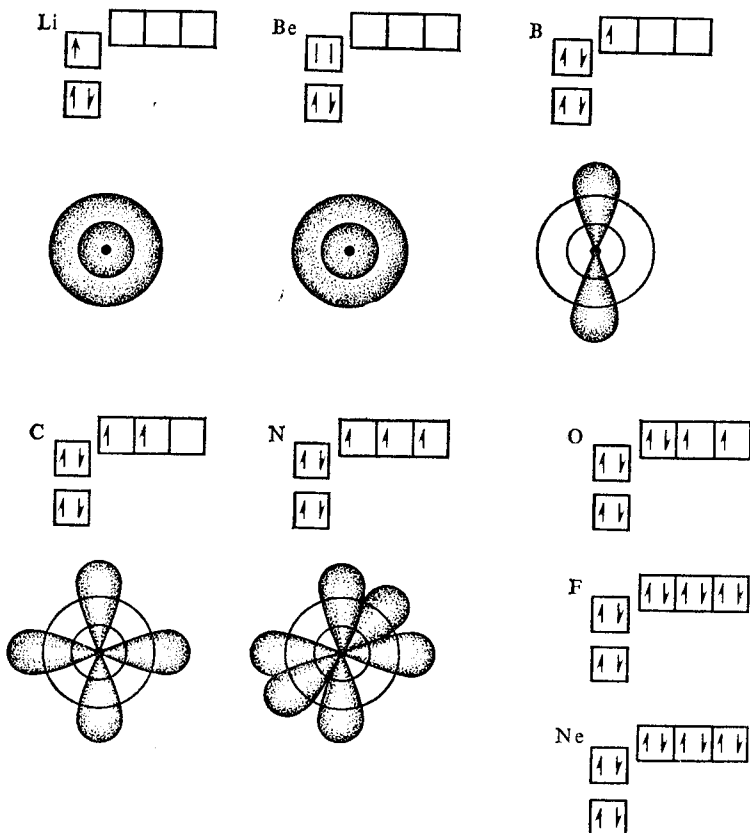


Рис. 21.1. Модели электронных орбиталей атомов элементов второго периода

связь, образованная за счет перекрывания двух p_z (или p_y)-орбиталей не по линии, соединяющей ядра атомов, а на периферии от нее, получила название π -связи (π -связи) (перекрывание двух p_x -орбиталей вдоль оси x дает σ -связь). На возбуждение валентного состояния двух атомов берил-

для требуется энергия 518 кДж; энергия σ - и π -связей двух таких возбужденных атомов составляет ≈ 578 кДж. Следовательно, результирующая энергия связи в молекуле Be_2 должна составлять около 60 кДж. Молекула Be_2 с такой небольшой прочностью уже при температурах

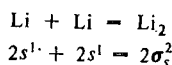
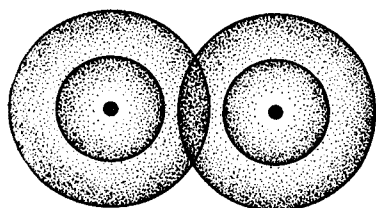


Рис. 21.2. Схема связи в молекуле Li_2

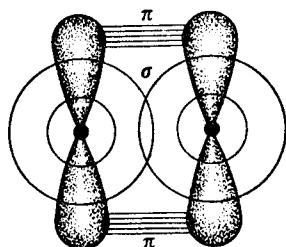


Рис. 21.3. Схема связей в гипотетической молекуле Be_2

порядка 500—700 °С не должна существовать, тогда как давление пара кристаллического бериллия на пределе чувствительности современных приборов (например, масс-спектрометров) можно заметить лишь выше 900 °С. Поэтому неудивительно, что молекула Be_2 до сих пор экспериментально не обнаружена и не изучена.

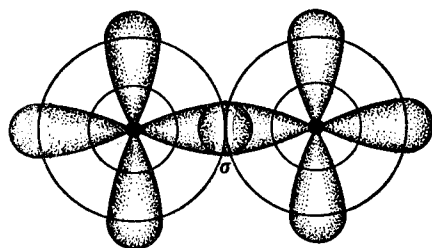
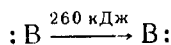


Рис. 21.4. Схема связей в молекуле B_2

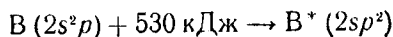
Атомы следующего за бериллием элемента — бора имеют по одному неспаренному p -электрону. Применение мето-

да ВС дает упрощенную модель молекулы B_2 , образованной за счет перекрывания p -орбиталей с образованием одной двухэлектронной σ_{p-p} -связи (рис. 21.4):

В $\xrightarrow{260 \text{ кДж}}$ В:



Возможен и второй вариант, когда имеет место предварительное возбуждение одного из $2s^2$ -электронов каждого атома бора и переход его на свободную p -орбиталь:



Для возбуждения, или *промотирования*, трехвалентного состояния атомов бора потребуется 1060 кДж энергии (на молекулу B_2), в результате чего в каждом атоме появляется по три неспаренных электрона, которые принимают участие в образовании связей в молекуле B_2 . Перекрывание p -орбиталей вне линии, соединяющей ядра атомов, соответствует образованию π -связи. Таким образом, в результате взаимодействия возбужденных атомов бора образуются одна σ -связь и две π -связи. Суммарная энергия их составляет 1320 кДж. Отсюда результирующую прочность связи в молекуле B_2 находят из разности

$$E_{B=B} = 1320 - 1060 = 260 \text{ кДж.}$$

Модель с тройной связью в этой молекуле отчасти объясняет более высокую энергию связи между атомами бора (260 кДж), чем в молекуле Li_2 (энергия связи 107 кДж).

Однако обе модели молекулы B_2 не объясняют наличия у нее магнитных свойств, называемого *парамагнетизмом*, установленного экспериментально, и поэтому не могут считаться строгими.

Атомы углерода имеют в основном состоянии электронную структуру $C(2s^2p^2)$, т. е. два неспаренных электрона. За счет этих электронов атомы углерода образуют молекулу

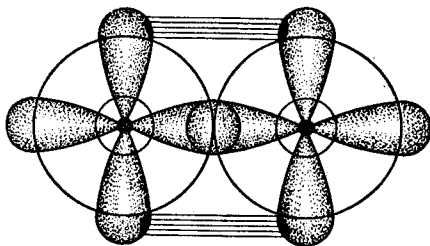
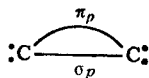


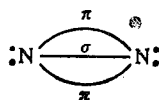
Рис. 21.5. Схема связей в молекуле C_2

C_2 , строение которой схематически изображено на рис. 21.5. В результате перекрывания наполовину заселенных одноэлектронных p -орбиталей двух атомов углерода образуются две двухэлектронные связи с энергией 600 кДж (средняя энергия единичной связи 300 кДж). Исходя из этого, штриховая модель молекулы C_2 может быть изображена следующим образом:



Для азота характерна электронная конфигурация атомов — $2s^2p^3$, т. е. наличие в основном состоянии трех неспаренных электронов (трех одноэлектронных p -орбиталей). За счет перекрывания этих орбиталей образуется

молекула N_2 , строение которой показано на рис. 21.6, при этом образуются одна σ -связь и две π -связи:



Сумма всех трех связей в этой самой прочной из всех двухатомных молекул элементов II периода равна 941 кДж,

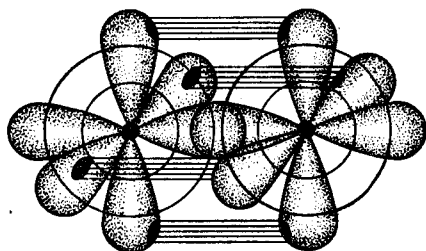


Рис. 21.6. Схема связей в молекуле N_2

средняя энергия единичной связи в молекуле N_2 341 кДж. Это упрочнение единичной связи происходит за счет уменьшения межъядерного расстояния в молекуле азота по сравнению с двухатомной молекулой углерода в 1,2 раза и возросшим перекрыванием электронных орбиталей.

За азотом в семействе элементов II периода следует кислород. Строение его внешнего электронного слоя описывают конфигурацией $2s^2p^4$. Это означает, что из

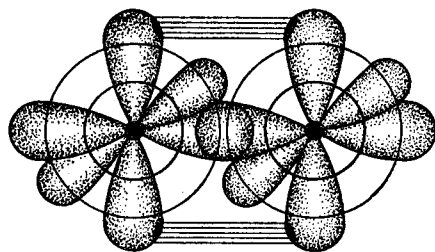
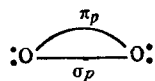


Рис. 21.7. Схема связей в молекуле O_2

шести электронов два являются неспаренными, т. е. *определяющими валентность* атомов кислорода. Два таких атома образуют молекулу O_2 , строение которой схематически показано на рис. 21.7. В соответствии с представлениями метода ВС четыре неспаренных электрона (по два от каждого атома) должны давать одну

σ -связь и одну π -связь:



Суммарная энергия связи составляет 493 кДж, а единичная—247 кДж, т. е. существенно меньше, чем в молекуле азота. Межъядерное расстояние в молекуле кислорода

больше, чем в молекуле азота, в 1,1 раза, что и определяет меньшую степень перекрывания его электронных p -орбиталей и снижение энергии единичной связи. Этому же способствуют и орбитали спаренных электронов, которые взаимно расталкиваются, ослабляя связь. Следует отметить, что изображенная на рис. 21.7 схема строения молекулы O_2 не строга.

Опытным путем было установлено, что молекулы кислорода, как и молекулы B_2 , обладают ярко выраженными парамагнитными свойствами, т. е. в этих молекулах должны быть неспаренные электроны, которые теорией ВС не описываются.

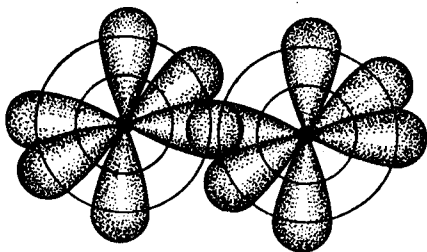
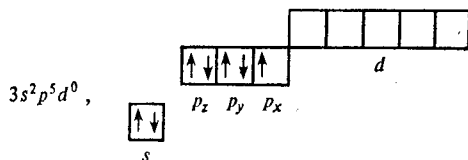


Рис. 21.8. Схема связей в молекуле F_2

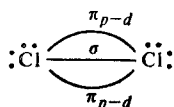
Атомы фтора характеризуются конфигурацией второго электронного слоя $2s^2 2p^5$. Это означает, что из семи электронов внешнего слоя только один остается неспаренным и определяет валентные возможности фтора. Два атома фтора за счет образования общей электронной пары соединяются в молекулу, схема которой изображена на рис. 21.8. Прочность единственной σ -связи в этой молекуле 155 кДж. Поскольку все остальные орбитали атомов полностью заселены парами электронов, никаких дополнительных возможностей для упрочнения связи в молекуле нет.

Следует отметить, что аналог фтора — хлор образует двухатомные молекулы Cl_2 с прочностью связи 239 кДж, такое увеличение прочности (по сравнению с F_2) объясняют кратностью связи в этой молекуле. В отличие от фтора атомы хлора имеют свободные d -орбитали:



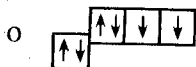
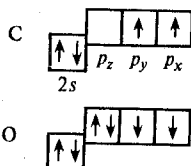
В связи с этим химическая связь в молекуле Cl_2 возникает не только за счет образования σ_{p-p} -связи из двух неспаренных $3p_x$ -орбиталей, но и в отличие от молекулы F_2 за счет двухэлектронной $3p_y$ -орбитали одного атома хлора

и свободной $3d$ -орбитали другого атома хлора, образуя

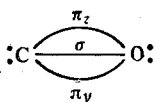


две дополнительные π -связи что и объясняет факт упрочнения.

Строение молекул гетеросоединений. Дадим краткую характеристику валентных связей в молекулах гетеросоединений. В молекуле CO суммарная прочность связи составляет 1072 кДж, молекула имеет строение

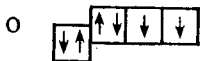
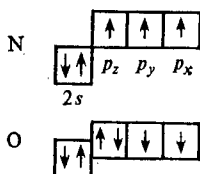


За счет двух неспаренных $2p_x$ - и $2p_y$ -электронов каждого из атомов в молекуле CO образуются по одной σ_{p-p} - и π_{p-p} -связи. Кроме этого, двухэлектронная p_z -орбиталь атома кислорода и свободная p_z -орбиталь атома углерода за счет *донорно-акцепторного взаимодействия* образуют третью, так называемую *ковалентную $p-p$ -связь*. В связи с этим структуру молекулы CO можно изобразить следующим образом:

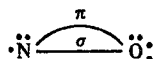


В результате общее число электронов, участвующих в образовании тройной связи в молекуле CO, такое же, как и в молекуле N_2 . Подобные молекулы называют *изоэлектронными*.

Рассмотрим строение двухатомной молекулы оксида азота NO, имеющей прочность связи 627 кДж. Электронные орбитали атомов азота и кислорода имеют строение



В результате перекрывания атомных одноэлектронных p_x - и p_y -орбиталей образуются валентные σ_{p-p} - и π_{p-p} -связи:



При этом на орбитали p_z атома азота остается один неспаренный электрон, наличие которого объясняет химическую активность оксида азота. Так, например, кислородом воздуха NO окисляется до NO_2 при обычной температуре без участия катализаторов.

Основываясь на кратком анализе энергетики и электронной структуры некоторых двухатомных молекул, напомним основные положения метода ВС или электронных пар Гейтлера и Лондона.

1. Химическая связь между атомами возникает за счет *спин-валентного* взаимодействия одноэлектронных атомных орбиталей, число которых определяет валентность элемента в соединении. Если два таких электрона с противоположными спинами (по одному от каждого атома) объединяются в пару, т. е. образуют *валентную орбиталь*, общую для этих атомов, то получится единичная (или ординарная) химическая связь. Таких электронных пар (связевых орбиталей) между двумя атомами может быть и более одной. В этом случае образуются так называемые кратные (двойные, тройные) связи.

2. Помимо спин-валентного взаимодействия неспаренных электронов, приводящего к образованию связевых электронных пар, возможно *донорно-акцепторное* взаимодействие электронной пары одного атома с вакантной орбиталью другого. При этом образуется *координационная химическая связь*.

3. Образование химической связи сопровождается интерференцией электронных волн (перекрыванием орбиталей), т. е. образованием между атомами зон с повышенной плотностью электронного «облака». Такая связь имеет пространственную направленность, определяемую формой и пространственным положением орбиталей взаимодействующих атомов.

4. Прочность химической связи зависит от степени перекрывания атомных орбиталей, плотности электронного облака (плотности вероятности $\psi^2 dv$), а также эффективных значений заряда и радиуса атома.

Одно из важных достоинств метода ВС — обоснование явления направленности химических связей в моле-

кулах. На рис. 21.9 приведены структуры нескольких неорганических молекул. Эти структуры резко отличны и как бы не связаны никакой общей закономерностью. Действительно, из двух трехатомных молекул H_2O и CO_2 первая имеет угловую, а вторая — линейную структуру, у четырехатомной молекулы NH_3 структура пирамиды,

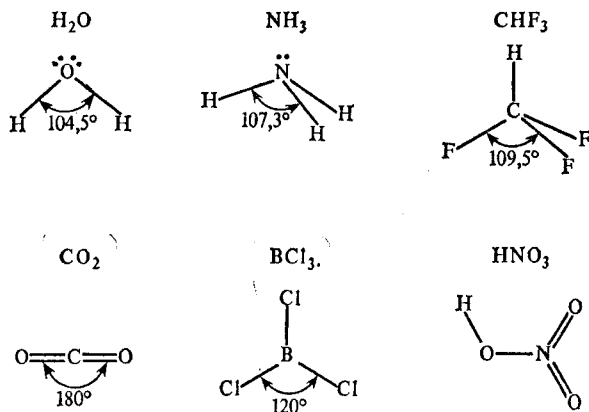


Рис. 21.9. Графические формулы и формы некоторых неорганических молекул

а у BCl_3 — плоского треугольника; пятиатомная молекула CHF_3 имеет структуру тетраэдра, а HNO_3 — сложную фигуру, напоминающую скорпиона. Отсюда возникает естественный вопрос: можно ли с позиций метода ВС объяснить такое разнообразие форм молекул? Современная теория дает на этот вопрос положительный ответ, суть которого заключается в раскрытии смысла направленной валентности.

Рассмотрим в качестве примера структуру молекулы H_2Se , которая схематически изображена на рис. 21.10. Внешний, четвертый, электронный слой атома селена ($4s^2p^4$) содержит два неспаренных электрона на одноэлектронных p_x - и p_z -орбиталях. Два атома водорода имеют по одному неспаренному $1s^1$ -электрону, которые перекрываются p_x - и p_z -орбиталями селена. В результате теоретически должна получиться молекула с углом HSeH , равным 90° , в действительности в молекуле H_2Se угол равен 91° . Аналогичным образом в молекуле SbH_3 атом сурьмы имеет в пятом электронном слое ($5s^2p^3$) три взаимно перпендикулярные одноэлектронные p -орбитали, поэтому все три угла HSbH

должны быть равными 90° и молекула должна иметь вид тригональной пирамиды. Опыт подтверждает такую структуру, внося лишь небольшую поправку на угол $91,3^\circ$. Таким образом, если за счет p -орбиталей образуются две или три σ -связи, то эти связи должны располагаться между собой под углом, близким к 90° .

Однако из рис. 21.9 видно, что во многих случаях это условие по каким-то причинам не выполняется. В молекуле аммиака NH_3 вместо ожидаемых углов HNH , равных 90° , опыт дает угол $107,3^\circ$. Точно так же и в молекуле воды H_2O валентный угол получают равным $104,5^\circ$. Эти

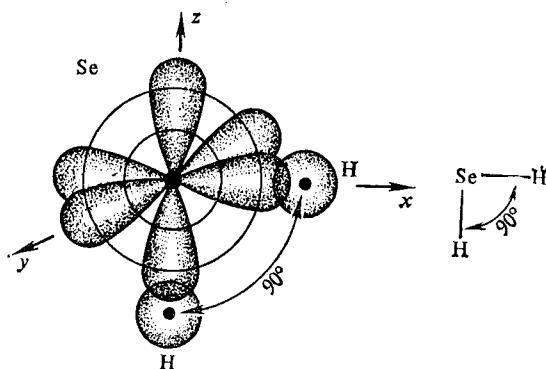


Рис. 21.10. Схема связей в молекуле H_2Se

примеры свидетельствуют о том, что в рассматриваемых молекулах имеет место иная симметрия, чем это определяется строением электронных оболочек центральных атомов.

Рассмотрим более подробно молекулу BCl_3 , суммарная энергия связей которой 1343 кДж. Многочисленные исследования показывают, что все атомы хлора в этой молекуле равноправны, располагаются в одной плоскости и одинаково удалены от атома бора. Следовательно, энергия каждой из трех связей равна 448 кДж. Строение электронной оболочки нейтрального возбужденного атома бора с тремя одиночными электронами, т. е. трехвалентного, таково, что из трех неспаренных электронов ($2sp^2$) один образует s -орбиталь, а два остальных — p -орбитали, пересекающиеся под прямым углом. Если три атома хлора присоединяются к такому атому бора, то два из них, p -орбитали которых перекрываются с p -орбиталями атома

бора, образуют связевой угол Cl—B—Cl, равный 90°. Третий же атом хлора, *p*-орбиталь которого перекрывается со сферической *s*-орбиталью атома бора, займет на ней неопределенное положение. Энергии и длины таких связей должны быть разными, что противоречит эксперименту, т. е. плоской, симметричной молекуле с тремя совершенно одинаковыми связями. Аналогично этому опыт приводит к линейной, а не к уголковой молекуле хлористого бериллия и строго тетраэдрической молекуле метана.

Гибридизация орбиталей. Для устранения противоречия между теорией и экспериментом американские ученые Дж. Слестер и Л. Полинг предложили модель особым образом возбужденного центрального атома в молекуле. Согласно этой модели электронные орбитали такого атома различны по энергии, а следовательно, по форме и пространственному расположению до возбуждения, но могут быть равными по уровням энергии после возбуждения. Такие орбитали получили название *гибридных*, а сам эффект — *гибридизации орбиталей*. Однако следует отметить, что гибридизация не физическое явление, это всего лишь внутренне непротиворечивая модель, математический прием, который позволяет количественно описать реальные структуры молекул, их энергетику.

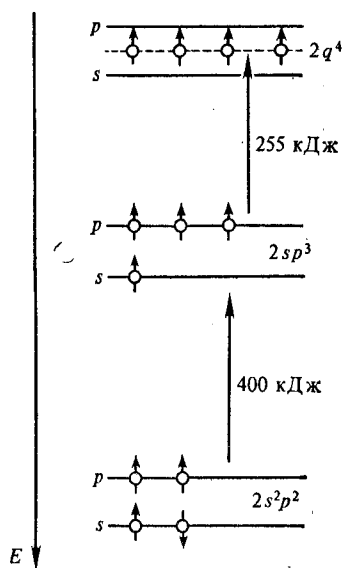


Рис. 21.11. Схема возбуждения гибридного состояния орбиталей в атоме углерода

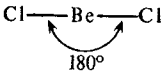
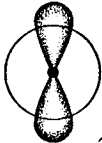
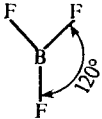
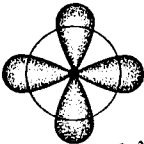
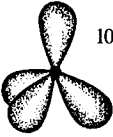
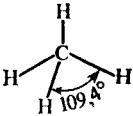
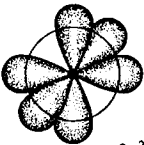
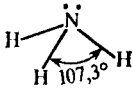
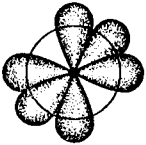
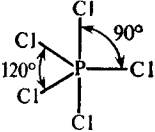
На рис. 21.11 приведена схема возбуждения четырехвалентного состояния у атома углерода (400 кДж) и перехода возбужденных орбиталей в гибридное состояние (255 кДж), обозначаемое символом *q*. Эти две энергетические ступени возбуждения, требующие для осуществления 655 кДж, могут быть реализованы только при условии, если последующий экзотермический эффект образования химических связей с избытком перекроет их. И действительно, взаимодействие атома углерода, имеющего гибридные орбитали, с четырьмя атомами водорода сопровож-

дается экзоэффектом

$$C_{\text{гипр}} + 4H = CH_4, \Delta H^\circ = -2317 \text{ кДж}$$

избыток которого над эндоэффектом гибридизации составляет $-2317 + 655 = -1662 \text{ кДж}$ или на каждую связь

Таблица 21.1. Форма невозбужденных и гибридных орбиталей в некоторых многоатомных молекулах.

Э	Основное состояние атома	Гибридное состояние атома	Молекула с гибридными связями	Структурная формула молекулы
Be	 $2s^2p^0$	 $q^2 = sp$	$BeCl_2$	
B	 $2s^2p^1$	 $q^3 = sp^2$	BF_3	
C	 $2s^2p^2$	 $q^4 = sp^3$	CH_4	
N	 $2s^2p^3$	 $q^4 = sp^3$	NH_3	
P	 $3s^2p^3d^0$	 $q^5 = dsp^3$	PCl_5	

C—H —416 кДж. Этот энергетический выигрыш и стабилизирует гибридное состояние орбиталей, в результате чего образуется прочная симметричная, тетраэдрическая молекула CH_4 .

Важным условием гибридизации орбиталей является близость между энергетическими уровнями исходных атомных орбиталей. Если различие в уровнях энергии (негибридных орбиталей) велико, то энергия гибридизации (возбуждения) будет столь большой, что окажется невозможным перекрыть ее энергией образовавшейся химической связи.

В табл. 21.1 приведены схемы невозбужденных и гибридных орбиталей атомов некоторых элементов в образуемых ими соединениях.

Из таблицы следует, что гибридные орбитали центрального атома должны отвечать требованию наибольшего перекрытия орбиталей соединяющихся атомов. Поэтому гибридные орбитали атомов в молекулах обеспечивают наиболее прочные связи, как это видно из табл. 21.2.

Таблица 21.2. Сравнение прочности гибридных и негибридных молекул и радикалов

Соединение	Связь	Характер связи	Энергия связи, кДж	Упрочнение, кДж
CH	C—H	Простая	347	—
CH_2	C—H	Гибридная	431	84
CH_3	C—H	»	410	63
CH_4	C—H	»	414	67
NH	N—H	Простая	356	—
NH_2	N—H	Гибридная	368	12
NH_3	N—H	»	389	33
OH	O—H	Простая	423	—
OH_2	O—H	Гибридная	462	39

У атомов, заряд ядра которых мал и, следовательно, валентные электроны занимают близкие к ядру орбитали, для гибридизации в основном используются лишь *s*- и *p*-орбитали (различие в энергии *s*- и *d*-орбиталей слишком велико). У атомов с большим зарядом ядра валентные электроны занимают далекие от него орбитали, поэтому разница в энергии *s*-, *p*- и *d*-орбиталей уменьшается и они могут принимать участие в гибридизации. Так, в молекуле BeCl_2 имеет место *sp*-гибридизация орбиталей атома бериллия. Результирующие волновые функции этих

гибридных q -орбиталей:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_s + \psi_{p_x}),$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_s - \psi_{p_x}).$$

Эти две функции являются зеркальным отражением друг друга. Отвечающие им орбитали пространственно располагаются так, как показано в табл.

21.1.

В молекуле CH_4 у атома углерода имеет место sp^3 -гибридизация. Результирующие волновые функции при этом имеют вид:

$$\psi_1 = \frac{1}{2} (\psi_s + \psi_{p_x} + \psi_{p_y} + \psi_{p_z}),$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2} (\psi_s + \psi_{p_x} - \psi_{p_y} - \psi_{p_z}),$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2} (\psi_s - \psi_{p_x} + \psi_{p_y} - \psi_{p_z}),$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2} (\psi_s - \psi_{p_x} - \psi_{p_y} + \psi_{p_z}).$$

Эти гибридные sp^3 -орбитали направлены пространственно в вершины тетраэдра.

Включение d -орбиталей в процесс образования химических связей делает возможным осуществление плоской квадратной конфигурации расположения гибридных орбиталей, в ионе AuCl_4^- четыре гибридные волновые функции имеют вид:

$$\psi_1 = \frac{1}{2} \psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_x} + \frac{1}{2} \psi_{d_{x^2-y^2}},$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2} \psi_s - \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_x} + \frac{1}{2} \psi_{d_{x^2-y^2}},$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2} \psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_x} - \frac{1}{2} \psi_{d_{x^2-y^2}},$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2} \psi_s - \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_x} - \frac{1}{2} \psi_{d_{x^2-y^2}}.$$

(здесь нижний индекс $x^2 - y^2$ указывает на то, что d -орбиталь располагается в плоскости xy вдоль осей координат). С участием d -орбиталей возможна и более сложная комбинация гибридных орбиталей, как это имеет место, на-

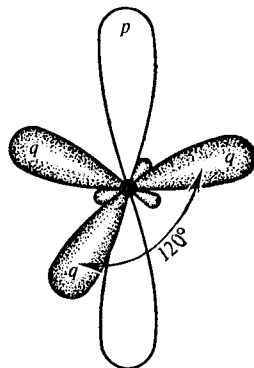


Рис. 21.12. Схема гибридных sp^2 -орбиталей в атоме углерода в молекулах с сопряженными связями

пример, в ионах PtCl_6^{2-} (d^2sp^3 -гибридизация) и $[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-}$ (d^4sp^3 -гибридизация). В первом случае гибридизация орбиталей приводит к образованию октаэдрической структуры, во втором — к образованию додекаэдрической структуры иона. В табл. 21.3 приведены типы симметрий и форм молекул (ионов), отвечающих различным видам гибридизации.

Таблица 21.3. Типы симметрии молекул (ионов)

Вид гибридизации	Симметрия молекулы (иона)	Примеры
sp -	Линейная	BeCl_2 , HgCl_2 , CO_2
sp^2 -	Плоская треугольная	BF_3 , NO_2^-
sp^3 -	Тетраэдрическая	CCl_4 , NH_4^+ , PO_4^{3-} , BF_4^-
dsp^2 -	Плоская	AuCl_4^- , $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$
dsp^3 -	Тригонально-бипирамидальная	PCl_5 , NbCl_5 , MoCl_5
d^2sp^3 -	Октаэдрическая	PtCl_6^{2-} , $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$
d^4sp^3 -	Додекаэдрическая	$\text{Mo}(\text{CN})_6^{4-}$

Модель гибридизации электронных орбиталей не обязательно распространяют на все орбитали атома. Известны случаи, когда модель требует считать часть орбиталей гибридными, т. е. усредненными по энергиям и дополнительно симметризованными по расположению в пространстве, а часть орбиталей — негибридными. Рассмотрим подобный случай на примере некоторых производных углерода. Известно, что строение таких соединений, как этилен C_2H_4 и фосген COCl_2 , объясняют одинаковым характером гибридизации орбиталей атомов углерода в этих молекулах. Из четырех одноэлектронных орбиталей атома углерода (одной s и трех p) три орбитали считают гибридными, они образуют своим расположением фигуру правильной трехлучевой звезды (sp^2 -гибридизация), а одна p -орбиталь остается негибридной. Она располагается перпендикулярно к плоскости звезды, как показано на рис. 21.12. За счет гибридных sp^2 -орбиталей атом углерода образует три σ -связи (две — с атомами других элементов и одну — с соседним углеродным атомом, имеющим аналогично расположенную p -орбиталь).

Схемы структур молекул этилена и фосгена приведены на рис. 21.13, из которых видно, что кроме σ -связи между атомами углерода в молекуле этилена образуется также

одна π -связь. В результате два атома углерода в этилене, а также атомы углерода и кислорода в фосгене, оказываются связанными двойными связями и при этом атомы водорода в этилене располагаются в одной плоскости.

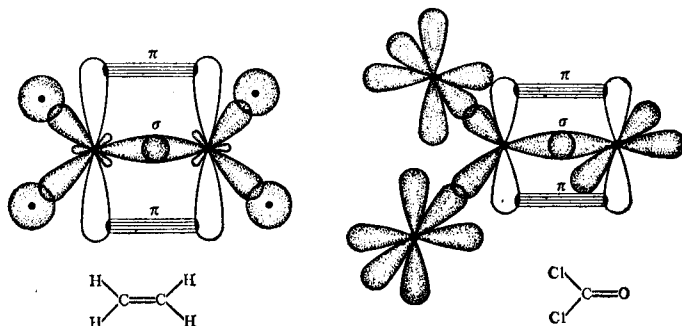


Рис. 21.13. Схема молекул с σ - и π -связями при наличии sp^2 -гибридизации орбиталей атома углерода

Энергия в молекуле этилена распределена по связям так, что ординарная связь $C-H$ (414 кДж) получается примерно в 1,5 раза менее прочной, чем двойная $C=C$ (595 кДж): дополнительная π -связь существенно упрочняет молекулу этилена. Напротив, в молекуле этана C_2H_6 , где для орбиталей атомов углерода характерна sp^3 -гибридизация и отсутствие π -связи, прочность связи $C-C$ (347 кДж) меньше прочности связи $C-H$ (413 кДж).

Таким образом, особенность sp^2 -гибридизации и участие негибридной p -орбитали в образовании связи создают эффект упрочнения связи углерод—углерод в молекуле C_2H_4 и увеличивают ее кратность (связь становится двойной). Из рис. 21.13 видно, что аналогичным образом атом углерода в молекуле фосгена $COCl_2$ образует с атомами хлора непрочные ординарные σ -связи, а с атомом кислорода—прочную двойную (одну σ - и одну π -связь).

Соединения с сопряженными связями. Перейдем к рассмотрению соединений, содержащих цепи атомов углерода, орбитали которых характеризуются sp^2 -гибридизацией. Такие атомы могут соединяться между собой не только по два (как в молекуле C_2H_4), но и более, образуя цепи, как, например, в молекуле C_6H_6 . Как показано на рис. 21.14, каждый атом углерода в этой молекуле имеет три гибридные sp^2 -орбитали, за счет которых между атомами образуются σ -связи. Негибридные p -орбитали всех

атомов углерода одинаково ориентированные в пространстве, перекрываясь друг с другом, образуют непрерывную π -орбиталь по всей длине молекулы C_6H_8 , которая получила название *нелокализованной (делокализованной)* или *сопряженной связи*. Эффект сопряжения p -орбиталей приводит к образованию единой для всех объединенных этой связью атомов углерода π -орбитали, с непрерывной во всех ее частях плотностью электронного облака (эффект *делокализации электронов*).

Если в рассмотренной выше молекуле C_6H_8 каким-либо способом оторвать по одному атому водорода и освободившиеся связевые орбитали замкнуть между собой, то

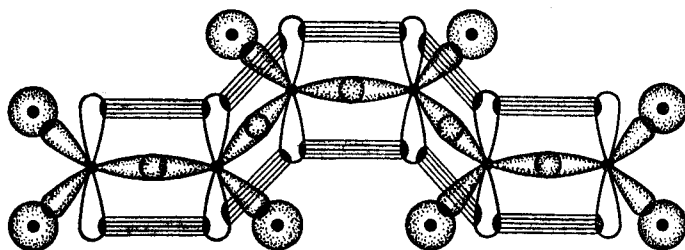
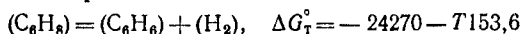


Рис. 21.14. Схема σ - и сопряженных π -связей в молекуле C_6H_8

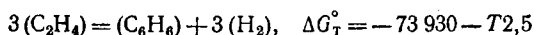
получится циклическая плоская, шестичленная молекула бензола C_6H_6 , схематически изображенная на рис. 21.15, а. Здесь имеет место система сопряженных связей, равномерно распределенных вдоль всего бензольного кольца и придающих ему повышенную прочность. Отсюда экзоэргичность реакции



Точно так же чрезвычайно экзоэргична реакция образования бензола из трех молекул ацетилена C_2H_2 с прочными тройными связями

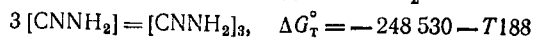


а также из трех молекул этилена C_2H_4



Примером неорганического соединения с сопряженными двойными (*конъюгированными*) связями может служить меламина $C_3N_3(NH_2)_3$, структура которого изображена на рис. 21.15, б, в. Это соединение экзотермически получают

полимеризацией цианамида CNNH_2 :



В образовавшейся циклической молекуле чередуются атомы углерода и азота, которые, как и атомы углерода

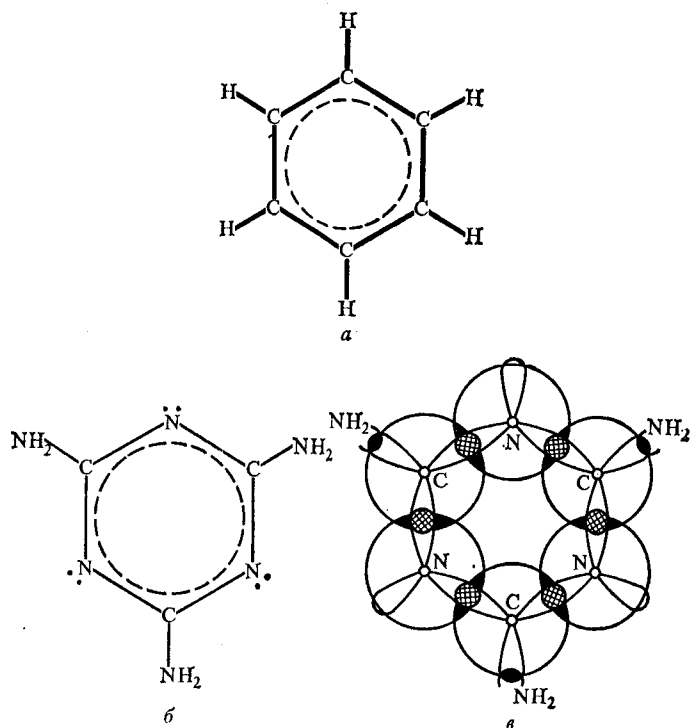


Рис. 21.15. Схема сопряженных связей в молекулах бензола и меламина $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3$

в молекуле бензола, связаны сопряженными или конъюгированными связями. Из приведенного выше уравнения следует, что и в этом случае энергетически выгодно образование в молекуле делокализованной π -связи, т. е. молекула меламина стабилизирована эффектом сопряжения связей.

Подобные циклические молекулы с делокализованной сопряженной π -орбиталью описаны и в органической, и в неорганической химии, они получили название *ароматических*. Исторически это название возникло в отношении

производных бензола, многие из которых обладают приятным запахом. Позже к ароматическим стали относить производные нафталина, антрацена, фенантрена и др., молекулы которых содержат сочлененные по граням бен-

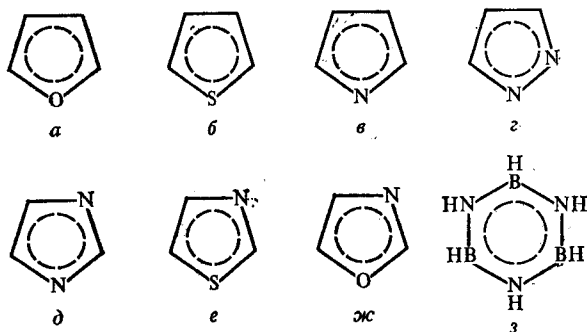


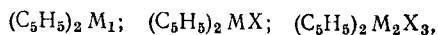
Рис. 21.16. Структуры гетероциклических соединений:
 а—фуран; б—тиофен; в—пиррол; г—пиразол; д—пиридин;
 е—катион тропилия; ж—катион циклопропенилия; з—боразол

зольные кольца. Было установлено, что образование сопряженных π -связей энергетически упрочняет их. Так, в бензоле это упрочнение составляет 167 кДж/моль, в нафталине—314, в антрацене—440 кДж/моль.

По мере синтеза и изучения соединений с сопряженными связями понятие ароматичности было перенесено на многочисленные гетероциклические соединения, часть которых схематически изображена на рис. 21.16 (1—7). В этих молекулах, как и в молекуле бензола, образуется сопряженная система из шести π -электронов, хотя в вершинах и располагается только пять атомов. Здесь в образовании делокализованной π -орбитали принимают участие четыре p -электрона атомов углерода и два p -электрона атома кислорода (серы, азота). Энергия сопряжения в этих молекулах также достаточно велика, хотя и несколько меньше, чем в бензоле. Например, в молекуле тиофена эта энергия равна 130 кДж/моль, в молекулах пиррола и фурана—около 96 кДж/моль.

π -Комплексы. К неорганическим ароматическим соединениям относится боразол, а к металлоорганическим—ферроцен (рис. 21.17, а). Ферроцен $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ является комплексным соединением иона металла и двух ароматических ионов. Такие соединения получили название *металлоценовых π -комплексов*, в них делокализованная

π -орбиталь выполняет роль носителя отрицательного заряда (донора электрона). Другими примерами подобных соединений могут служить



где M_1 —Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni; M_2 —Nb, Mo, Ta, W; X—галогены, а также соединения с бензолом, например $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}$.

Молекулы всех этих соединений построены по одному типу: делокализованная, кольцеобразная π -орбиталь циклических молекул C_6H_6 или ионов C_5H_5 , как бы венком накрывает d -орбитали центрального атома или иона, образуя химическую связь. Две такие циклические молекулы, «надетые» с двух сторон на металлический атом, образуют структуру, внешне похожую на бутерброд (сэндвич). Отсюда и название этих π -комплексных соединений — *сэндвичевые*.

Соединения типа π -комплексов могут также образовываться при участии ароматических молекул, не имеющих циклического строения. Так, например, молекула бутадиена $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ образует устойчивое соединение с молекулой карбонила железа, структура которого показана на рис. 21.17, в.

Соединения типа π -комплексов, как правило, образующие молекулярную кристаллическую решетку, плавятся и испаряются при низких температурах. Например, ферроцен плавится при 173°C , легко возгорается при 100°C , при нагревании выше 470°C ферроцен разлагается с образованием металлического железа (ион железа в ферроцене обычными методами химического анализа не обнаруживается). Этот путь разложения характерен для большинства π -комплексов.

Явление делокализации p -орбиталей в химических соединениях представлено достаточно широко и показано не только в отдельных многоатомных молекулах. Харак-

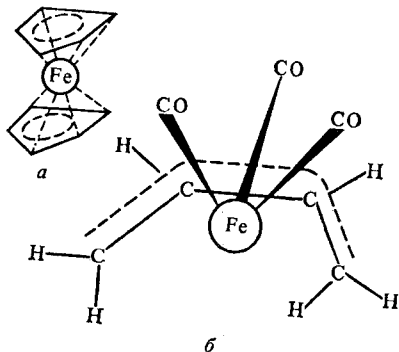


Рис. 21.17. Схемы π -комплексных молекул:

а — $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$; б — $(\text{C}_4\text{H}_6)_2\text{Fe}(\text{CO})_3$

терный эффект сопряжения p -орбиталей и связанная с этим делокализация электронов имеет место в графите. Кристалл графита построен из атомов углерода, образующих совокупность плоских сеток (рис. 21.18). Каждый атом углерода в такой сетке связан с тремя другими углеродными атомами sp^2 -гибридными связями. Четвертый же электрон каждого атома углерода образует p -орбиталь,

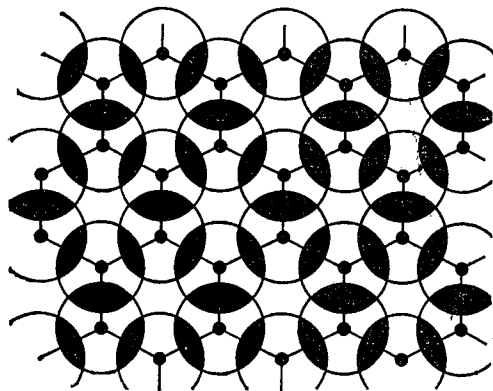


Рис. 21.18. Схема делокализованных p -орбиталей (π -связей) в решетке графита

перпендикулярную к плоскости рисунка (окружности на рисунке — проекции этих p -орбиталей). В результате все sp^2 -гибридные связи в каждой структурной ячейке графита упрочнены за счет дополнительных π -связей (на рисунке области перекрывания p -орбиталей). Это, с одной стороны, приводит к упрочнению и укорочению связей (в алмазе межъядерное расстояние равно 0,154 нм, в графите, в плоскости сетки — 0,142 нм), а с другой — к появлению эффекта делокализации p -электронов, которая ответственна за электронную проводимость графита. Расстояние между такими сетками велико — 0,335 нм, что определяет «чешуйчатую» структуру графита и легкость расщепления его кристаллов по плоскостям спайности на тончайшие пластинки. Энергия разрыва связей графита между атомами углерода в плоскости каждой сетки составляет 715 кДж, а между сетками — всего 17 кДж. Сопряжение p -орбиталей приводит к образованию эффекта делокализации электронов. В результате такой делокализации (т. е. равномерного распределения) электронов в молекуле теряет смысл чередования ординарных и двойных связей, которые становятся равнонапряженными во всех частях и потому более прочными.

Весь рассмотренный выше материал по теории химических процессов и теории строения является базой для анализа представлений о валентности атомов в химических соединениях. В естественно-философском смысле валентность является, как известно, *количественной мерой способности атомов к образованию химической связи*. Это фундаментальное, но не однозначное понятие прошло долгий путь эволюции, пополняясь различным содержанием по мере накопления фактического материала. И каждый раз, когда экспериментаторы открывали новый класс соединений с необычными структурами и свойствами, понятие валентности существенно изменялось и дополнялось. Поэтому, чтобы ответить на поставленный вопрос, необходимо вспомнить историю.

Первый этап развития представлений о валентности обычно называют формальным. В начале XIX в. Дальтон сформулировал закон кратных отношений, который позже был распространен также на отдельные атомы и молекулы. Именно способность атомов связывать или замещать определенное число других частиц в соединениях и получила название валентности, которую измеряли целыми числами. При этом первоначально в качестве стандарта (шкалы валентностей) был выбран водород с валентностью, равной единице, а позже — кислород с валентностью, равной двум.

Во второй половине XIX в. был сформулирован принцип четырехвалентности углерода, ставший фундаментом органической химии. В таком виде понятие валентности вошло в теорию строения А. М. Бутлерова (1861), согласно которой каждую химическую связь считали направленной и строго локализованной между двумя атомами. Молекулы при этом изображали в виде структурных формул, в которых штрих отождествлял единицу валентности. Периодический закон Д. И. Менделеева расширил понятие валентности, связав его с положением элементов в группах. Однако с рождением химии комплексных соединений представления о строго определенной валентности атомов оказались недостаточными.

Начало XX в. ознаменовалось большими успехами атомной и молекулярной физики. Этот период характеризуется переходом от формальных представлений о валентности к электронной теории Льюиса и Косселя (1916—1917), согласно которой каждому валентному штриху в структурной формуле соответствует связевая электронная пара и *понятие валентности было отождествлено с числом неспаренных электронов внешней оболочки атомов*. Эта теория объяснила насыщенность ковалентных химических связей и ненасыщенность ионных, а также привела к пониманию зависимости валентности не только от природы атома, но и от его окружения. Однако и электронная теория оказалась недостаточно строгой, поскольку она не могла объяснить валентность без дополнительных данных о геометрической структуре соединений.

Выход из создавшегося тупика был открыт квантово-механической моделью валентности (1927), когда В. Гейтлер и Ф. Лондон впервые описали строение молекулы водорода с позиций квантовой механики. Основным выводом из результатов этого приближенного расчета появилась уверенность в том, что химическая связь может быть однозначно определена на основе законов квантовой механики. Дальнейшее развитие этих идей и распространение их на многоатомные молекулы привело к созданию *теории валентных, или локализованных, связей*. Согласно этой теории *все связи в молекуле независимы друг от друга и строго локализованы в межатомных промежутках. Каждая такая связь образована двумя электронами с антипараллельными*

спинами, а валентность атомов определяется не только числом неспаренных электронов, но и состоянием их на атомных орбиталях.

Теория валентных связей сыграла большую роль в развитии представлений о химической связи, однако ей не хватило внутренней согласованности, ее математический аппарат оказался слишком громоздким и не позволил провести расчеты достаточно сложных молекул. Кроме того, стали известны соединения, строение которых принципиально не согласуется с теорией валентных связей. Например, в молекуле диборана B_2H_6 число межатомных промежутков $B-H$ (8) больше числа электронных пар (6); в циклопентадиениле железа $Fe(C_5H_5)_2$ атом железа связан с 10 атомами углерода, хотя у них и нет 10 электронных пар, необходимых для образования таких связей. Точно так же с точки зрения метода локализованных пар не могли быть описаны соединения, содержащие связи металл—металл (кластеры типа Re_3Cl_9), соединения нульвалентных металлов (карбины типа $Cr(CO)_6$) и т. д.

В поисках объяснения подобных фактов была разработана теория молекулярных орбиталей (МО), согласно которой любая молекула характеризуется набором МО, делокализованных между парами атомов и охватывающих всю молекулу в целом. Поскольку в рамках этой теории отпадает необходимость соответствия числа электронных пар числу межатомных промежутков, с его помощью стало возможным объяснить и количественно описать строение любых, самых необычных молекул.

Развитие метода МО и использование его в теории строения привело к существенному сдвигу в представлениях о валентности, которая утратила предметную четкость и самостоятельность. В результате в настоящее время существуют несколько отличных друг от друга понятий валентности: мера реакционной способности свободных атомов, структурная характеристика атомов в соединении, индивидуальная единица сродства связанного атома.

Эволюция представлений о валентности еще не завершена. В настоящее время трудно предсказать, каков будет дальнейший путь развития этого важного, но сложного естественно-философского понятия.

Глава 22

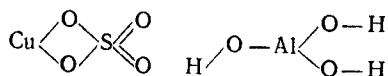
Комплексные соединения и координационный тип химической связи

Донорно-акцепторный механизм взаимодействия. Комплексные соединения в растворах электролитов. Координационный тип химической связи. Теория кристаллического поля. Влияние природы лигандов на расщепление энергетических уровней d -орбиталей центрального атома-комплексообразователя.

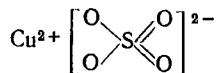
Донорно-акцепторный механизм взаимодействия. Бинарные соединения типа H_2O , NH_3 , SO_3 , $SiCl_4$ и т. д. называют *соединениями первого порядка*. Более сложные

вещества, полученные взаимодействием соединений первого порядка, но не путем простого замещения в них одних компонентов на другие, называют *соединениями высшего порядка*. К соединениям высшего порядка относятся гидроксиды, соли, аммиакаты и кристаллогидраты солей, продукты присоединения органических молекул к неорганическим, двойные соли.

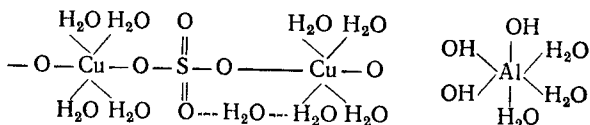
Графическое изображение простейших структур гидроксидов и солей кислородных кислот должно подчиняться правилу, основанному на представлениях о степени окисления атомов химических элементов. Так, графические формулы сульфата меди и гидроксида алюминия, изображенные в соответствии со степенями окисления (формальными зарядами) элементов



отражают структуры этих соединений в свете представлений о формальной валентности. Структуру сульфата меди как соли можно изобразить в ионной форме



Однако опыт показывает, что эти валентно-насыщенные соединения способны дополнительно присоединять молекулы воды, образуя новые, более сложные химические соединения определенного состава — $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:

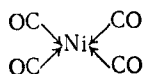


Эти соединения высшего порядка называют *комплексными*, они имеют в своем составе устойчивые, не укладывающиеся в рамки формальной валентности комплексные группы (комплексный катион $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и комплексный анион $[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}$), которые обладают специфическими химическими свойствами и во многих химических реакциях переходят из соединения в соединение, не изменяясь.

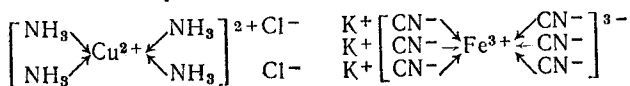
Напротив, группировка (ион) SO_4^{2-} , хотя по форме и похожа на комплексную группу, отличается от последней тем, что структуру ее можно определить из представ-

лений о формальных степенях окисления составляющих ее атомов (формальной валентности). Эта группировка названа *радикалом*. Примерами других радикалов могут служить PO_4^{3-} и NO_3^- . Как правило, радикалы в виде ионов в кристаллах и расплавах или в виде гидратированных ионов в водных и неводных растворах обладают высокой устойчивостью. Например, процессы образования из простых веществ ионов $\{\text{SO}_4^{2-}\}_{\text{aq}}$ и $\{\text{NO}_3^-\}_{\text{aq}}$ характеризуются большими экзотермическими эффектами (кДж): $-907,6$; $-206,6$ соответственно. Структура таких ионов в разбавленных растворах пространственно симметричная. Так, ионы SO_4^{2-} и MnO_4^- представляют собой тетраэдры, в центрах которых находятся атомы серы и марганца, а в вершинах — атомы кислорода; ионы NO_3^- представляют собой плоский равносторонний треугольник, в центре которого находится атом азота, а в вершинах — атомы кислорода; ион NO_2^- имеет уголковую форму.

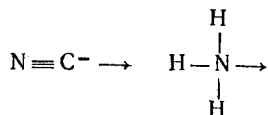
Комплексные соединения образуются *донорно-акцепторным способом* за счет присоединения комплексообразователем определенного числа других ионов, молекул или радикалов, именуемых *лигандами*. Наиболее распространенными следует считать следующие лиганды: анионы — Cl^- , CN^- , SO_4^{2-} , OH^- , O^{2-} , NH_2^- , NH^{2-} , SCN^- ; нейтральные — H_2O , NH_3 , CO , NO . В качестве атомов-комплексообразователей могут быть нейтральные и заряженные частицы. Нейтральными комплексообразователями служат атомы многих элементов побочных подгрупп V, VI, VII, VIII групп периодической системы. Так построены, например, молекулы карбониллов металлов $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$. В этих соединениях нейтральные атомы металлов связаны с атомами углерода карбонильных групп CO за счет неподеленной пары электронов атомов углерода и вакантных орбиталей никеля, образуя структуру типа



Примерами соединений с заряженными атомами-комплексообразователями — могут служить $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, строение которых графически изображено следующим образом (стрелка — валентная пара электронов, возникшая донорно-акцепторным путем):



Здесь в качестве лигандов используются нейтральная молекула NH_3 и ион CN^- , которые входят в координационную сферу комплексообразователей за счет свободных электронных пар атомов азота и углерода:



Таким образом, образование комплексов из соединений первого порядка не связано с возникновением новых электронных пар.

Различные виды комплексных соединений получили специфические названия. Так, продукты, содержащие в составе комплексных ионов молекулы воды, называются *кристаллогидратами* или *аквакомплексам* ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$); продукты присоединения аммиака — *аммиакатами* ($\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$); продукты взаимодействия двух солей, которые в воде диссоциируют на простые ионы, — *двойными солями* (например, карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); вещества, которые при взаимодействии с водой образуют комплексные ионы, а в качестве второго продукта диссоциации ионы водорода, гидроксиды или металлы, получили название *ацидокомплексных соединений* (например, HBF_4 в водном растворе распадается на ионы H^+ и BF_4^-).

Число, показывающее, сколько лигандов может координировать около себя данный центральный атом или комплексообразователь, называется *координационным числом* (КЧ). Наибольшее число лигандов, способное присоединиться к центральному атому, определяет максимальное координационное число. Соединения, в которых использовано максимальное координационное число, называют *координационно-насыщенными*. Так, CaCl_2 с аммиаком образуют четыре комплексных соединения, из которых $\text{CaCl}_2 \cdot \text{NH}_3$ содержит ион $\text{Ca}(\text{NH}_3)^{2+}$; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ — линейный ион $\text{Ca}(\text{NH}_3)_2^{2+}$; $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ — ион, в котором молекулы NH_3 располагаются в вершинах тетраэдра, а Ca^{2+} — в центре; $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ — ион, в котором молекулы NH_3 располагаются в вершинах куба, а Ca^{2+} — в центре. Из приведенного примера видно, что один и тот же комплексообразователь может образовывать несколько координационных соединений. При этом координационно-насыщенным является только октааммикат хлорида кальция.

Комплексные соединения, центральный атом которых имеет КЧ, равное 2, встречаются достаточно редко; эти

комплексы чаще имеют линейную структуру; $KЧ = 3$ можно наблюдать только у легких элементов. $KЧ = 4$ соответствуют три конфигурации: тетраэдрическая, плоская квадратная и седловидная (рис. 22.1, 1, 2, 3). Из них наиболее распространена тетраэдрическая; плоская квадратная и седловидная встречаются реже, их можно наблюдать в соединениях элементов VIII группы, а также у меди и золота. Пространственными фигурами при $KЧ = 5$ могут быть тригональная бипирамида и квадратная пирамида

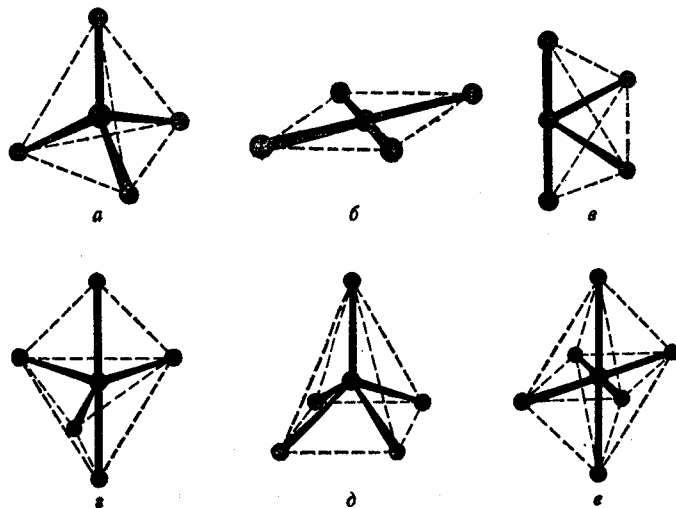


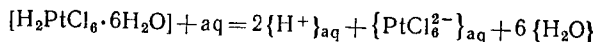
Рис. 22.1. Наиболее характерные формы расположения лигандов около атома (иона)-комплексобразователя:

a – тетраэдрическая; *б* – плоскочватратная; *в* – седловидная; *г* – тригонально-бипирамидальная; *д* – тетрагонально-пирамидальная; *е* – октаэдрическая

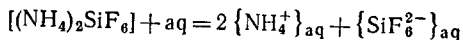
(рис. 22.1, 4, 5). Комплексные соединения, центральный атом которых имеет $KЧ = 6$, многочисленны, пространственная конфигурация расположения лигандов в этих соединениях отвечает фигуре октаэдра (рис. 22.1, 6), примерами могут служить Na_2SiF_6 , K_2PtCl_6 , $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$. $KЧ > 6$ характерно для элементов V, VI и VII периодов (переходных, лантаноидов, актиноидов), т. е. элементов с большими размерами ионов и сложным профилем электронных оболочек. Примерами соединений с $KЧ > 6$ служат ионы UF_7^{3-} , ZrF_8^{3-} , TaF_8^{3-} , $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$, ReH_9^{3-} и др.

Комплексные соединения в растворе электролитов. Изомерия. Комплексные соединения подразделяют на *электролиты* и *неэлектролиты*. Электролиты при растворении в воде (или ином растворителе) взаимодействуют с ней, диссоциируя на ионы. Неэлектролиты электролитической диссоциации не подвергаются.

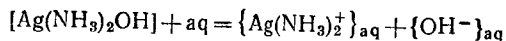
Комплексные соединения — электролиты, по специфике диссоциации делятся на кислоты, основания и соли. Например, растворение в воде кристаллического комплексного гидрата $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ описывают схемой



Эта реакция идет с образованием ионов водорода, следовательно, раствор этого гидрата представляет собой комплексную кислоту. Растворение в воде кристаллического $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ описывают схемой



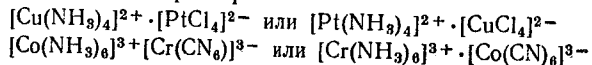
согласно которой $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ — комплексная соль. Комплексное соединение $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ взаимодействуют с водой по схеме



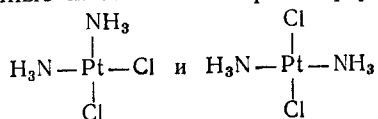
т. е. раствор обогащен ионами гидроксила и приобретает основные свойства, следовательно, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ — основание.

Поскольку комплексные соединения, как правило, сложны по составу и структуре, важным и распространенным свойством их становится *изомерия*, т. е. *существование соединений с одинаковым химическим составом, но с различным строением и свойствами*. Известны два основных типа изомерии: *структурная* и *пространственная*.

Для структурной изомерии характерно различие расположения атомов или их группировок в комплексном соединении. Среди комплексных соединений отмечают два варианта структурной изомерии: а) *ионную изомерию* с различным распределением ионов между частями комплексного соединения (например, соединение состава $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ существует в различных структурных композициях): $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; б) *координационную изомерию* с различным распределением лигандов между комплексообразователями, например:



Для пространственной изомерии характерно различное чередование атомов или атомных групп в пространственной модели соединения при одинаковой геометрической структуре, что может быть проиллюстрировано комплексным соединением $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, которое образует две различные плоские изомерные формы



Один из вариантов пространственной изомерии — *зеркальная изомерия*, в этом случае изомеры соотносятся между собой, как предмет со своим зеркальным изображением.

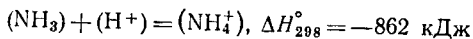
Учение о координационных и комплексных соединениях возникло в конце XIX в. В 1893 г. А. Вернер сформулировал основной постулат координационной теории: «Даже тогда, когда согласно учению о валентности связующая способность определенных атомов уже исчерпана, атомы эти все же обладают еще способностью участвовать в дальнейшем построении комплексных молекул с образованием совершенно определенных атомных сочетаний. Причина этой способности атомов к дальнейшему присоединению заключается в том, что в них, кроме главных валентных сил, имеются еще силы — силы побочной валентности».

Некоторую определенность в представлении о природе главных и побочных валентных сил внесла теория электронных пар Льюиса, которая качественно объясняла образование комплексных соединений с нейтральными молекулами (аммиак, вода).

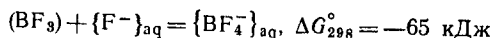
Теория, объясняющая образование комплексных соединений с позиций электростатического взаимодействия ионов, была разработана Косселем (1916—1922). Согласно модели, лежащей в основе этой теории, ионы лигандов и комплексообразователя представляют собой абсолютно твердые сферы с зарядом, сосредоточенным в центре. Используя эти представления, а также закон Кулона, можно вычислить энергию связи в любом комплексном ионе. Однако ионная модель, качественно правильно описывая строение комплексных соединений, не дает количественного совпадения экспериментальных и теоретически вычисленных значений энергии связи. Наибольшее расхождение имеет место в тех случаях, когда лиганды являются не ионами, а нейтральными молекулами. Расчеты Косселя показали также, что при увеличении числа лигандов силы взаимного расталкивания их возрастают, в связи с чем уменьшается прочность связей между лигандами и центральным атомом.

Дальнейшая разработка теории координационной связи была осуществлена Н. Сиджвиком (1927), развившем представления о донорно-акцепторном взаимодействии центрального атома с лигандами в комплексных соединениях. Квантово-механическая трактовка химической связи в комплексных соединениях в своей основе также содержит донорно-акцепторный механизм образования комплексов и метод валентных связей для описания их структур и свойств. Применение метода валентных связей оказалось весьма плодотворным для качественного описания свойств многих комплексных соединений, но не позволило провести количественных расчетов.

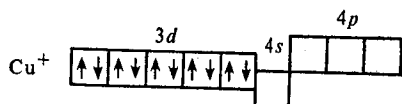
Рассмотрим применение метода ВС для описания структуры и некоторых свойств координационных (комплексных) соединений, простейшим примером которых является ион аммония NH_4^+ , который образуется, если к молекуле NH_3 экзотермически присоединяется катион водорода H^+ :



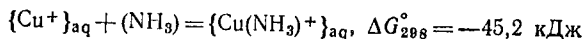
Катион водорода не имеет электронов, в процессе присоединения он использует гибридную парноэлектродную орбиталь NH_3 . Выигрыш энергии при образовании NH_4^+ достигается за счет того, что в молекуле NH_3 имеется некоторый избыток электронов (в связях с тремя атомами водорода используются восемь электронов), что разупрочняет молекулу. Напротив, в ионе аммония NH_4^+ те же восемь электронов приходятся на четыре атома водорода, что более соответствует условию оптимальной плотности связевого электронного облака для элементов второго периода. Структура иона аммония NH_4^+ строго тетраэдрическая. Точно так же при взаимодействии молекулы BF_3 (атом бора — акцептор) с ионом F^- (донор электронной пары) энергетически выгодно образуется координационный ион BF_4^- :



Перейдем к комплексным соединениям *d*-элементов. Среди них в качестве примера активным комплексообразователем можно назвать однозарядный ион меди



имеющий свободные орбитали для донорно-акцепторного взаимодействия с неподеленными электронными парами молекул-доноров, например молекул аммиака. Присоединение первой молекулы происходит сравнительно с небольшим энергетическим эффектом



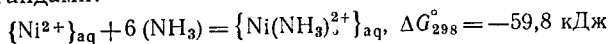
поскольку при одном лиганде у центрального иона нет гибридизации орбиталей и симметрия иона низка. Однако присоединение двух лигандов



делает процесс более выгодным, поскольку в этом случае

образуются sp -гибридные орбитали и ион $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ приобретает высокую симметрию.

Еще существенней эффект комплексобразования проявляется в случае, когда при образовании связей используется большое число d -орбиталей. Рассмотрим в качестве примера процесс образования комплексного иона с шестью лигандами:

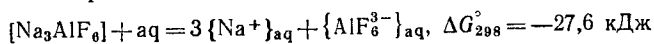


Электронная оболочка никеля в комплексном ионе $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ имеет строение



Согласно теории ВС здесь имеет место sp^3d^2 -гибридизация за счет орбиталей четвертого электронного слоя. В результате образуется ион с октаэдрическим расположением лигандов, причем на $3d$ -подуровне остаются два неспаренных электрона, что сообщает этому валентно-ненасыщенному соединению высокую химическую активность.

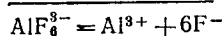
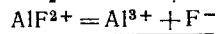
Рассмотрим вопрос о солеобразных комплексных соединениях в водных растворах на примере фторалюмината натрия. Первая ступень растворения имеет характер обычной электролитической диссоциации сильного электролита:



Используя численное значение ΔG_{298}° процесса, вычислим в первом приближении растворимость соли (концентрацию ионов AlF_6^{3-}):

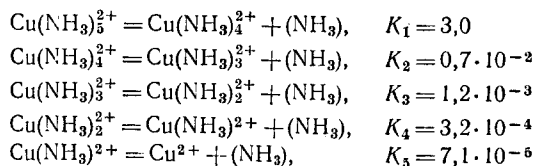
$$c_{\text{AlF}_6^{3-}} = \sqrt[4]{\frac{1}{27} 10^{\frac{27600}{19,14 \cdot 298}}} = 7 \text{ кмоль/м}^3.$$

Дальнейший процесс диссоциации комплексного аниона осуществляется ступенчато:



(22.1)

Суммарному процессу соответствует большой эндоэргический эффект $\Delta G_{298}^\circ = 103,8$ кДж, что указывает на небольшую глубину диссоциации. Константы равновесия каждой из ступеней процесса (22.1) получили названия *констант нестойкости* $K_{\text{нест.}}$. Значения констант нестойкости ступенчатой диссоциации комплексного иона в последовательности отрыва лигандов, как правило, монотонно уменьшаются, например:



Теория кристаллического поля. Высокая симметрия комплексных соединений, их повышенная термодинамическая устойчивость и особенности химического поведения требовали более строгого теоретического объяснения. В результате была разработана *теория кристаллического поля*, основные положения которой были сформулированы Х. Бете (1929). Эту теорию используют и в настоящее время. В случае электростатического взаимодействия центрального иона или атома комплекса с лигандами она позволяет достаточно полно охарактеризовать свойства соединений. Однако, когда это взаимодействие носит ковалентный характер, ионная модель соединения становится недостаточной, в этом случае используют *теорию поля лигандов*, являющуюся более высокой ступенью развития теории кристаллического поля.

Теория кристаллического поля описывает воздействие лигандов на *d*-орбитали иона-комплексобразователя. Основные положения этой теории можно сформулировать следующим образом.

1. Комплексные соединения устойчиво существуют за счет электростатического взаимодействия центрального иона с лигандами. (Это положение перенесено из теории Косселя и сохранило свою значимость.)

2. Центральный ион рассматривают с учетом его электронного строения и тех изменений, которые вносят лиганды своим электростатическим воздействием. При этом лиганды рассматриваются только как носители определенного заряда, их собственную электронную структуру не учитывают.

3. Взаимодействие между центральным атомом и лиган-

дами количественно описывают законами и математическим аппаратом квантовой механики.

Таким образом, теория кристаллического поля рассматривает комплексное соединение в качестве устойчивой системы с электростатическим стяжением центральным ионом симметрично расположенных вокруг него лигандов. Эти лиганды, как точечные отрицательные заряды, взаимодействуют с центральным ионом, притягиваясь к его ядру и отталкиваясь от его электронных орбиталей. Такой эффект отталкивания возбуждающе действует на орбитали центрального иона, изменяя их энергию. При этом в соответствии с законом Кулона ближайшие к лиганду орбитали будут испытывать большее отталкивание (с этим связано наибольшее их возбуждение), удаленные — меньшее, и этому будет соответствовать меньшее изменение энергии.

В нейтральном атоме любого элемента внешние валентные электроны относят, как правило, к s - и p -подуровням. Если же этих валентных электронов нет, т. е. атом превращен в ион, то внешними станут более глубокие орбитали, доступные для взаимодействия с лигандами. Если данный атом принадлежит к семейству d -элементов, то при его ионизации такими внешними будут d -орбитали. Именно эти d -орбитали и перекрываются с орбиталями лигандов при образовании комплексных соединений.

Форма d -орбиталей изображена на рис. 18.3, причем фрагменты a , b , $в$, $г$, $д$ дают представление об отдельных d -орбиталях, а фрагмент e — о совокупности их в атоме. Из теории строения следует, что в невозбужденном атоме или ионе орбитали каждого подуровня, в том числе и d -орбитали, наделены одинаковыми значениями энергии. В сложной совокупности d -орбиталей имеет место эффект их сопряжения (орбитали пространственно делокализованы). За счет перекрывания d -орбиталей с орбиталями лигандов образуется комплексный ион. При этом, помимо притяжения лигандов к ядру, между электронами центрального иона и лигандов должно иметь место отталкивание. Пусть энергия этого отталкивания равна E_0 .

Если бы суммарный заряд лигандов был равномерно «размазан» вокруг центрального иона (сферическое поле), то энергия каждой d -орбитали центрального иона возросла бы на величину E_0 . Однако лиганды занимают строго определенные места в пространстве вокруг центрального иона, поэтому наиболее сильно должны возбуждаться близлежащие к ним d -орбитали и слабее — удаленные.

Под действием силового поля лигандов ранее единый, вырожденный, энергетический уровень всех пяти d -орбиталей центрального иона (его называют терм) расщепляется на два различных уровня энергии, как это показано на рис. 22.2. Наиболее сильному возбуждению должны подвергнуться орбитали $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} , а наименьшему — орбитали d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} .

При этом характер расщепления исходных вырожденных термов определен геометрией расположения лигандов около центрального атома: d -орбитали, располагающиеся далеко от лигандов, мало меняют свой энергетический уровень, а d -орбитали, оказывающиеся в тесном контакте с лигандами, — существенно.

Рассмотрим в качестве примера расщепление уровней энергии (термов) d -орбиталей при октаэдрическом расположении лигандов. Схема октаэдрического расположения лигандов вокруг центрального иона приведена на рис. 22.3.

Без эффекта расщепления Δ энергетических уровней (термов) d -орбиталей энергия связи центрального иона с лигандами определялась бы выражением

$$E_{\text{сф}} = -E_1 + E_0,$$

где E_1 — потенциальная энергия стяжения центрального атома и лигандов; E_0 — энергия расталкивания лигандов в гипотетическом сферическом слое; $E_{\text{сф}}$ — результирующая энергия взаимодействия центрального атома со сферическим полем лигандов (см. рис. 22.2). При наличии эффекта расщепления, а также при условии октаэдрического окру-

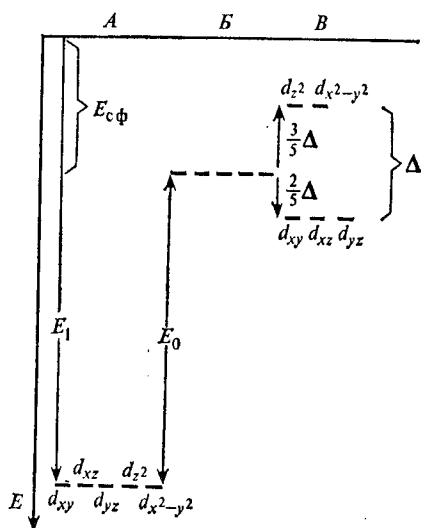


Рис. 22.2. Схема расщепления уровня энергии d -орбиталей центрального атома под действием электростатического поля лигандов (октаэдрического); А — при отсутствии лигандов; Б — при наличии внешнего поля, равномерно распределенного по сфере; В — в поле лигандов

жения центрального иона лигандами энергия связи равна

$$E^* = -E_{\text{сф}} - n\Delta,$$

где n — числовой коэффициент, характеризующий долю энергии расщепления каждой d -орбитали. Величина E^* должна включать в себя дополнительные эффекты: экзотермические (по сравнению с уровнем сферического поля) — за счет использования орбиталей d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} и эндотермические — за счет использования орбиталей d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$. Вклад каждой из пяти d -орбиталей в эффект расщепления Δ находят из соотношения

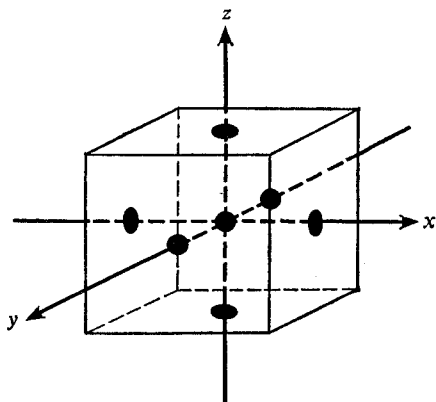


Рис. 22.3. Октаэдрическое расположение лигандов около центрального иона

расщепления. Это означает, что вклад d -орбиталей xy , xz , yz в величину Δ составляет $2/5\Delta$, а d -орбиталей z^2 и x^2-y^2 — $3/5\Delta$.

Энергию связи, в образовании которой принимают участие различные d -орбитали центрального иона при октаэдрическом окружении, рассчитывают из соотношений:

$$E^* = \begin{cases} d_{xy} & -E_{\text{сф}} - 2/5\Delta \\ d_{xy} + d_{xz} & -E_{\text{сф}} - 4/5\Delta \\ d_{xy} + d_{xz} + d_{yz} & -E_{\text{сф}} - 6/5\Delta \\ d_{xy} + d_{xz} + d_{yz} + d_{z^2} & -E_{\text{сф}} - 3/5\Delta \\ d_{xy} + d_{xz} + d_{yz} + d_{z^2} + d_{x^2-y^2} & -E_{\text{сф}} - 0 \end{cases}$$

Из схемы видно, что по мере заселения электронами d -орбиталей центрального иона энергия связи его с лигандами будет сначала возрастать, а затем уменьшаться. Как уже неоднократно отмечалось в предыдущих главах, каждая орбиталь может заселяться двумя электронами (с противоположными спинами), и, согласно правилу Хунда, заселение осуществляется сначала по одному электрону на каждую орбиталь. Такой характер заселения реали-

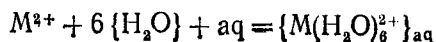
$$\frac{2\bar{x}}{5} - \frac{3\bar{y}}{5} = 0,$$

где $\bar{x}$ — составляющая вклада орбиталей d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ в эндотермический эффект расщепления; $\bar{y}$ — то же, но орбиталей d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} в экзотермический эффект

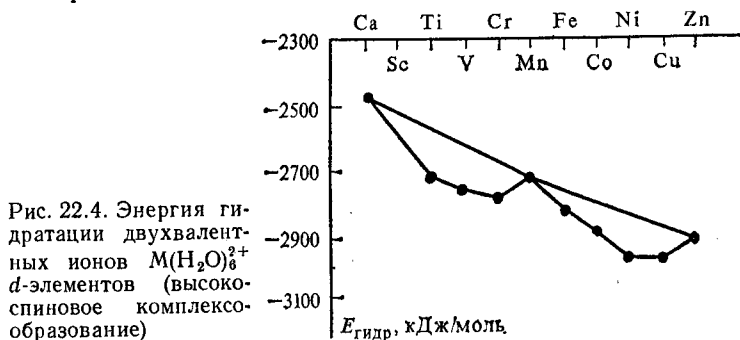
зается либо при отсутствии внешнего силового поля, либо в слабом поле, когда энергия межэлектронного отталкивания больше энергии расщепления Δ (*высокоспиновый* порядок заполнения орбиталей). При этом в каждой декаде d -элементов прохождение через минимум энергии связи E^* будет повторяться дважды—в первой пятёрке элементов и во второй. Рассмотрим в качестве примера характер изменения энергии связи двухвалентных ионов d -элементов первой декады с учетом октаэдрического окружения их лигандами:

Ион M^{2+}	3d-орбитали (слабое поле)					
	xy	xz	yz	z^2	x^2-y^2	
Ca						$E = -E_1 + E_0$
Sc	↑					$E = -E_1 + E_0 - 2/5 \Delta$
Ti	↑	↑				$E = -E_1 + E_0 - 4/5 \Delta$
V	↑	↑	↑			$E = -E_1 + E_0 - 6/5 \Delta$
Cr	↑	↑	↑	↑		$E = -E_1 + E_0 - 3/5 \Delta$
Mn	↑	↑	↑	↑	↑	$E = -E_1 + E_0$
Fe	↑↓	↑	↑	↑	↑	$E = -E_1 + E_0 - 2/5 \Delta$
Co	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	$E = -E_1 + E_0 - 4/5 \Delta$
Ni	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	$E = -E_1 + E_0 - 6/5 \Delta$
Cu	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	$E = -E_1 + E_0 - 3/5 \Delta$
Zn	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	$E = -E_1 + E_0$

При сферическом распределении заряда лигандов вокруг центрального иона $E_{сф}$ должна монотонно, почти линейно, изменяться в этом ряду элементов пропорционально увеличению заряда ядер атомов. Относительно уровня энергии $E_1 + E_0$ комплексные катионы с КЧ=6 будут наименее прочными в случае Ca^{2+} , Mn^{2+} и Zn^{2+} , $n\Delta$ которых равна 0. Наиболее же прочными должны быть комплексные катионы у V^{3+} , которые имеют наибольшее абсолютное значение $n\Delta$. Этот вывод полностью подтверждает эксперимент. В качестве иллюстрации рассмотрим характер ионов $\{M(H_2O)_6\}^{2+}_{aq}$ тех же элементов первой декады периодической системы. Для этой цели на рис. 22.4 приведены значения энергии процесса для элементов первой вставной декады от Sc до Zn:



которые находятся в полном соответствии с теорией. В минимумах кривых располагаются относительно наиболее устойчивые ионы $V(H_2O)_6^{2+}$ и $Ni(H_2O)_6^{2+}$, а точки, отвечающие относительно наименее устойчивым ионам $Ca(H_2O)_6^{2+}$, $Mn(H_2O)_6^{2+}$ и $Zn(H_2O)_6^{2+}$, располагаются почти на прямой линии, лежащей выше всех остальных точек.



Наряду с высокоспиновым комплексобразованием возможно и *низкоспиновое*, которое становится возможным, если энергия расщепления d-термов Δ превышает энергию межэлектронного отталкивания. В этом случае, т. е. в сильном поле лигандов, заполнение d-орбиталей иона-комплексобразователя электронами будет проходить в следующем порядке (октаэдрическое поле лигандов):

Ион M^{2+}	3d-орбитали (сильное поле)	
Ca		$E = E_{сф}$
Sc	↑	$E = E_{сф} - 2/5 \Delta$
Ti	↑ ↑	$E = E_{сф} - 4/5 \Delta$
V	↑ ↑ ↑	$E = E_{сф} - 6/5 \Delta$
Cr	↑↓ ↑ ↑	$E = E_{сф} - 8/5 \Delta$
Mn	↑↓ ↑↓ ↑	$E = E_{сф} - 10/5 \Delta$
Fe	↑↓ ↑↓ ↑↓	$E = E_{сф} - 15/5 \Delta$
Co	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑	$E = E_{сф} - 9/5 \Delta$
Ni	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	$E = E_{сф} - 6/5 \Delta$
Cu	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑	$E = E_{сф} - 3/5 \Delta$
Zn	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	$E = E_{сф}$

Из приведенной схемы видно, что в случае сильного поля и низкоспинового варианта заполнения d-орбиталей элект-

ронами характер изменения энергии принимает вид, приведенный на рис. 22.5, из которого следует, что в случае низкоспинового комплексообразователя в рассматриваемом семействе d -элементов наблюдают только один экстремум стабилизации (у железа) и величина стабилизации комплексного соединения за счет расщепления d -термов существенно возрастает. Так, например, для высокоспинового комплекса CoF_6^{3-} значение Δ равно 202,7 кДж, а для низкоспинового комплекса $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 270,2 кДж.

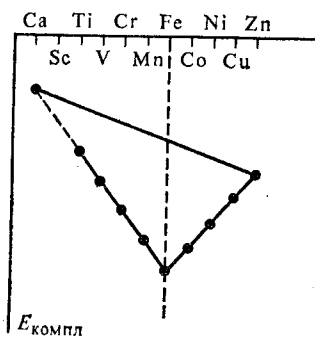


Рис. 22.5. Энергия комплексообразования ионов d -элементов в сильном поле (низкоспиновое комплексообразование)

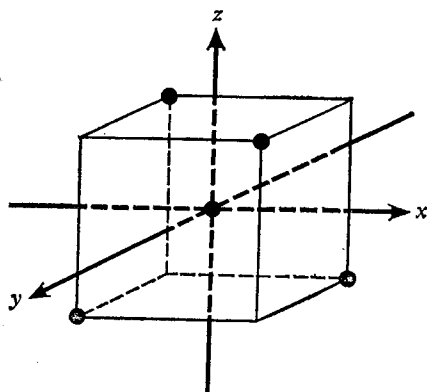


Рис. 22.6. Тетраэдрическое расположение лигандов около центрального иона

Кроме рассмотренного выше октаэдрического окружения лигандами центрального иона в координационных соединениях имеют место также случаи тетраэдрического, плоскочватратного, кубического и других видов окружения. Остановимся на комплексных соединениях с тетраэдрическим окружением лигандами центрального иона, схема которого приведена на рис. 22.6. Сравнивая рис. 18.3 и 22.6, можно заметить, что при таком расположении лигандов наиболее сильному возбуждению подвергнутся d_{xy} -, d_{xz} - и d_{yz} -орбитали центрального иона и наименьшему — $d_{x^2-y^2}$ - и d_{z^2} -орбитали. Кроме того, ни один из лигандов не попадает прямо на d -орбиталь, а лишь в промежутки между ними. Поэтому возбуждение d -орбиталей и связанное с этим расщепление d -термов центрального иона будет меньше, чем в случае октаэдрического окружения. Характер расщепления энергетических

уровней d -орбиталей в слабом тетраэдрическом поле лигандов схематически изображен на рис. 22.7, а выражения для энергии связи между центральным ионом и лигандами при тетраэдрическом расположении имеют следующий вид:

$$E^* = \begin{cases} -E_{сф} - \frac{3}{5}\Delta \\ -E_{сф} - \frac{6}{5}\Delta \\ -E_{сф} - \frac{4}{5}\Delta \\ -E_{сф} - \frac{2}{5}\Delta \\ -E_{сф} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} & d_{z^2} \\ & d_{z^2} + d_{x^2-y^2} \\ & d_{xy} + d_{z^2} + d_{x^2-y^2} \\ & d_{xy} + d_{xz} + d_{z^2} + d_{x^2-y^2} \\ & d_{xy} + d_{xz} + d_{yz} + d_{z^2} + d_{x^2-y^2} \end{aligned}$$

Из этой схемы видно, что расщепление d -термов центрального иона в тетраэдрическом поле лигандов качественно сходно с октаэдрическим. Однако видно и различие: относительно наиболее прочные комплексы при тетраэдрическом окружении должны образовывать второй и седьмой

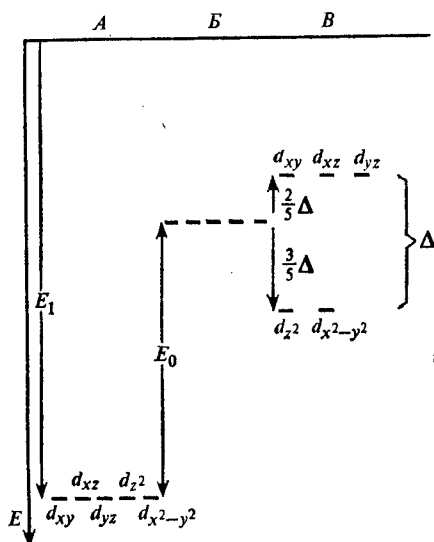


Рис. 22.7. Схема расщепления уровней энергии d -орбиталей центрального иона в тетраэдрическом поле лигандов:

А — отсутствие лигандов; Б — наличие внешнего поля, равномерно распределенного по сфере; В — при тетраэдрическом расположении лигандов

элементы (Ti и Co), но не третий и восьмой (V и Ni), как при октаэдрическом окружении. Сравнивая значения энергии расщепления Δ в высокоспиновых октаэдрических и тетраэдрических комплексах, следует иметь в виду, что при одинаковых катионах и анионах, а также при равенстве межатомных расстояний анион — катион имеет место следующее соотношение между ними: $\Delta_{тетр} = \frac{4}{9}\Delta_{окт}$. Поэтому картина, подобная рис. 22.4 и 22.5, для тетраэдрических комплексов будет не столь отчетливой.

Четыре лиганда в координационной сфере центрального иона могут своим расположением описать не толь-

ко фигуру тетраэдра, но и плоского квадрата. Такая плоскоквадратная конфигурация наблюдается, например,

в некоторых соединениях двухзарядной меди. В ионе Cu^{2+} имеется 9d-электронов, так что в октаэдрическом окружении на орбитали находится только один электрон. В результате отрицательный заряд этой орбитали будет меньше, чем у других орбиталей. Поэтому четыре отрицательно заряженных иона лигандов, располагаясь в углах плоского квадрата (рис. 22.8), будут сильно притягиваться к ядру иона меди, т. е. в плоскости этого квадрата химическая связь будет прочнее. Два других лиганда, которые располагаются по линии орбитали d_{z^2} , будут, напротив, взаимодействовать с ядром иона слабее (эта орбиталь заселена двумя электронами) и могут легко отщепляться в процессе химических реакций, что и определяет $\text{КЧ} = 4$

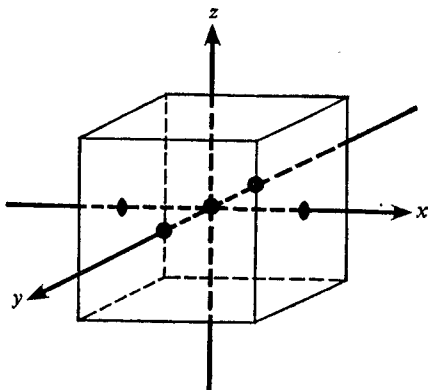


Рис. 22.8. Плоскочувственное расположение лигандов около центрального иона

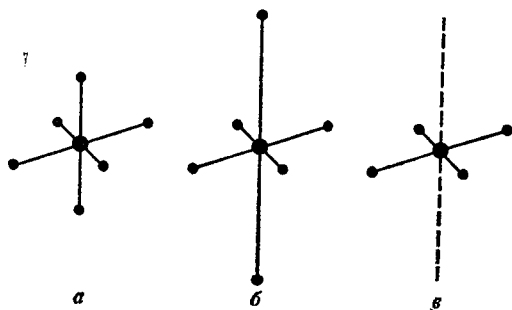
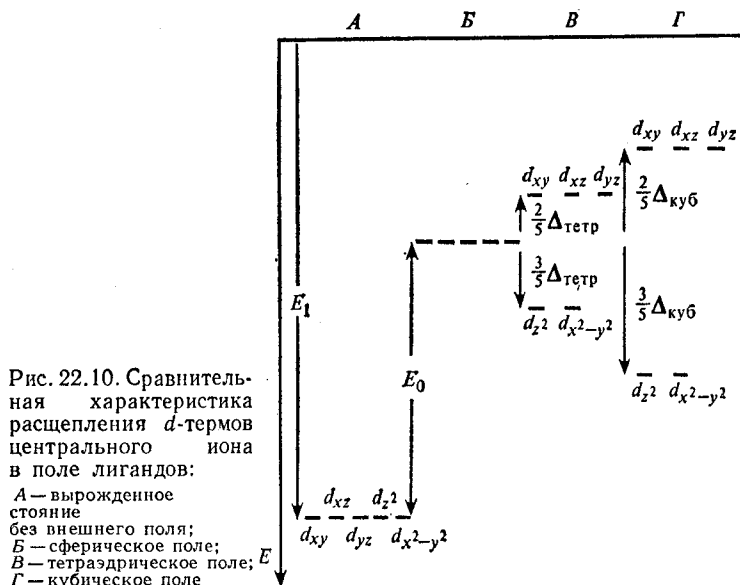


Рис. 22.9. Переход от октаэдрического (а) к плоскочувственному (в) расположению лигандов вокруг иона с полностью заселенными (а, б) и частично заселенными (в) d-орбиталями

и плоское строение комплексов иона Cu^{2+} . Этот пример показывает, что симметрия плоского квадрата и симметрия октаэдра в комплексах связаны между собой. Если все шесть связей в комплексе одинаковы, получается октаэдрическое окружение иона лигандами ($\text{КЧ} = 6$); если четыре

связи в основании бипирамиды существенно прочнее двух других, сохраняется симметрия квадрата ($KЧ = 4$); если же эти связи не одинаковы, но прочности их различаются не очень сильно, то комплекс приобретает форму вытянутого, деформированного октаэдра, как это показано на рис. 22.9.

Перейдем к характеристике расщепления d -термов центрального иона в кубическом поле восьми лигандов



(т. е. в комплексах с $KЧ = 8$). Такое расщепление схематически изображено на рис. 22.10. Для сравнения на этом рисунке приведена также схема расщепления d -термов в тетраэдрическом поле лигандов (В). Из схемы видно, что характер расщепления в кубическом поле полностью аналогичен расщеплению в тетраэдрическом поле, только численное значение расщепления в первом больше, чем во втором:

$$\Delta_{\text{куб}} > \Delta_{\text{тетр}}.$$

Причина этого заключается в том, что кубическая симметрия размещения лигандов является предельным случаем тетраэдрической (см. рис. 22.8), поэтому увеличение числа лигандов при переходе от тетраэдра к кубу (от

$KЧ = 4$ к $KЧ = 8$) лишь усиливает уже имеющийся эффект расщепления.

Подводя итог, необходимо отметить следующее.

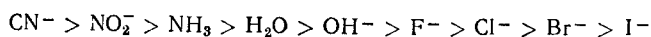
1. При сближении лигандов (ионов, полярных молекул) с центральным ионом d -орбитали последнего возбуждаются. Таким образом, ранее пятикратно вырожденный d -терм изолированного иона расщепляется (вырождение снимается) под действием поля лигандов на величину энергии Δ .

2. Под действием лигандов энергетические уровни d -орбиталей центрального иона расщепляются так, что часть их стабилизируется.

3. Энергия стабилизации в поле лигандов (т. е. разница в энергии комплексного иона, вычисленная с учетом и без учета расщепления d -термов) для двух- и трехзарядных центральных ионов составляет примерно 100 — 200 кДж. Эта величина сравнима с тепловым эффектом тех химических реакций, в которых участвуют соединения d -элементов. Следовательно, энергия стабилизации в поле лигандов оказывает существенное влияние на химические и физические свойства комплексных соединений.

4. Энергия расщепления d -термов Δ зависит от природы центрального иона и лигандов (их электронной структуры, зарядов и т. д.), от координационного числа центрального иона и от пространственного расположения лигандов вокруг него.

Способность различных лигандов вызывать расщепление убывает в следующем порядке:



Это означает, что CN^- вызывает наибольшее расщепление d -термов, I^- — наименьшее, а H_2O — промежуточное. Промежуточное положение воды в этом ряду имеет большое значение для химии процессов комплексообразования в водных растворах, поскольку ионы металлов в водных растворах обязательно гидратированы, т. е. представляют собой аквакомплексы. При образовании комплекса в таком растворе молекулы воды гидратированного иона замещаются другими лигандами в соответствии с положением их в ряду. Лиганды, расположенные в этом ряду правее воды, будут иметь меньшую возможность вытеснить ее из аквакомплекса, а лиганды, расположенные левее, — большую. Однако это не означает, что комплексы с лигандами, расположенными в ряду слева, будут обязательно прочнее комплексов, образованных лигандами правой стороны этого ряда. Речь идет лишь о величине дополни-

тельного упрочнения, связанного с расщеплением d -термов центрального иона.

В заключение остановимся на вопросе о границах применимости теории кристаллического поля. Как отмечалось в начале этой главы, в основе теории заложено представление о строго ионном взаимодействии центрального иона и лигандов, причем электронную структуру лигандов не принимают во внимание—лиганды рассматривают как точечные заряды. Отсюда принципиальная невозможность учитывать природу связи «центральный ион—лиганды», а также особенности распределения электронных облаков в координационных соединениях; невозможность строгого количественного расчета энергетических и других характеристик, особенно в тех случаях, когда необходимо учитывать образование π -связи ион—лиганд.

Усовершенствованным вариантом теории кристаллического поля стала *теория поля лигандов*, в которой учтено электронное строение лигандов и особенности перекрывания орбиталей лигандов и центрального атома (т. е. ковалентность связей). Однако по своему содержанию модифицированная таким образом теория кристаллического поля становится неотличимой от широко используемой и хорошо разработанной в квантовой химии теории МО, которая достаточно строга и применима к любым многоатомным системам.

Глава 23

Теория молекулярных орбиталей (МО)

Недостатки метода ВС. Приближение МО ЛКАО,
Строение молекулярного иона H_2^+ и молекулы H_2 .
Строение многоэлектронных двухатомных молекул
гомосоединений элементов второго периода.

Современный квантово-механический этап развития теории строения исторически создавался на базе двух разных подходов, двух разных теоретических методов приближенного решения уравнения Шредингера. Это теория ВС, разрабатываемая в 30-е годы XX в. Л. Полингом, Дж. Слетером и др., и практически одновременно возникшая теория *молекулярных орбиталей (МО)*, основные положения которой сформулированы в трудах Р. Маллика, Ф. Хунда, Г. Герцберга, В. Хюккеля и др. Обе

теории в своих высших приближениях дают достаточно верные результаты. В первом приближении каждая из этих теорий имеет свои преимущества при описании одних сторон строения и недостатки в описании других.

Теория ВС чрезвычайно удобна для объяснения насыщенности химической связи, направленной валентности, энергии активации химических реакций и др. Однако оказалось невозможным использовать эту теорию для количественного описания строения соединений с сопряженными связями, с нечетным числом электронов (например, молекулярные радикалы), а также для расчета количественных значений молекулярных характеристик и строгого описания спектров молекул.

Простейшим примером молекул, строение которых не может быть описано методом ВС, является газообразный молекулярный ион H_2^+ , имеющий два ядра и один электрон. Ион H_2^+ реально существует (он был открыт Дж. Томсоном в конце XIX в.) и легко получается при бомбардировке молекул водорода электронами. Из сравнения характеристик нейтральной молекулы H_2 и иона H_2^+

$$(H_2) = 2(H), \quad \Delta H_{298}^\circ = 436,0 \text{ кДж}$$

$$(H_2^+) = (H) + (H^+), \quad \Delta H_{298}^\circ = 262,8 \text{ кДж}$$

видно, что ион H_2^+ имеет достаточно прочную связь, хотя и меньшую, чем в нейтральной молекуле H_2 .

Это не единственный пример соединения с неспаренным электроном, участвующим в образовании химической связи. Так, на основании изучения магнитных свойств молекулярного кислорода было установлено, что молекулы O_2 парамагнитны, т. е. заметно притягиваются магнитом. Это свойство присуще только веществам, в состав которых входят атомы с неспаренными электронами. Следовательно, возможность образования двойной связи в структуре молекулы O_2 за счет спаривания двух пар одиночных электронов, согласно методу ВС, следует считать ошибочной. Аналогичное противоречие имеет место и при описании связей в молекулах $\dot{Cl}O_2$, $\dot{N}O_2$, $\dot{N}O$ и в большом семействе так называемых *свободных радикалов* — частиц содержащих неспаренные электроны и обладающих высокой реакционной способностью: $\dot{C}H_3$, $\dot{N}H_2$, $\dot{O}H$, $\dot{C}H$, $\dot{C}N$ и др.

Решение подобных задач выходит за пределы возможностей метода ВС, в связи с чем была разработана теория МО.

Приближение МО ЛКАО. С позиций теории МО молекулу рассматривают в качестве сложного, многоядерного «атома», к которому приложимы все квантово-механические законы. Каждый энергетический молекулярный уровень имеет определенный набор квантовых ячеек, как и в обычном одноядерном атоме. Это означает, что валентный слой молекулы может быть представлен либо одной связывающей квантовой ячейкой с максимальной емкостью 2 электрона (H_2), либо четырьмя ячейками с максимальной емкостью 8 электронов (CF_4), либо девятью ячейками с максимальной емкостью 18 электронов [$Cr(CO)_6$]. Если сумма электронов, образующих молекулу атомов, больше указанной емкости молекулярных орбиталей, все «лишние» электроны переходят на разрыхляющие орбитали, т. е. на более высокие уровни или подуровни энергии. Поэтому электроны, число которых не превышает указанной предельной емкости, участвуют в образовании химической связи, их называют *связывающими*; электроны, число которых превышает указанную предельную емкость, — *разрыхляющими*, они переходят на более высокие уровни энергии и разупрочняют связь в молекуле (так же названы и соответствующие орбитали).

Точный расчет волновых функций МО в настоящее время невозможен, поэтому *приближенно МО рассматривают в качестве линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО)*. Понимать это следует так. Когда электрон в молекуле находится вблизи одного из атомов, его молекулярная волновая функция ψ_{MO} близка к атомной волновой функции ψ_{AO} именно этого атома. Таким образом, в первом приближении молекулярная орбиталь ψ_{MO} может считаться линейной функцией атомных орбиталей ψ_{AO} :

$$\psi_{MO} = \sum C_i \psi_{AO_i},$$

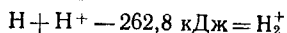
где C — нормирующий множитель. Например, в молекуле водорода H_2 волновая функция каждой электронной орбитали имеет вид

$$\psi_{MO} = C [\psi_{AO_1} \mp \psi_{AO_2}],$$

где знаки $(+)$ и $(-)$ соответствуют ψ_{MO} и ψ_{MO}^* — связывающей и разрыхляющей орбиталям соответственно.

Строение молекулярного иона H_2^+ и молекулы H_2 . Рассмотрим характер МО в наиболее простом соединении, содержащем один электрон — в молекулярном ионе H_2^+ . Положим, что это соединение образуется из атома водо-

рода и протона по схеме



Волновую функцию молекулярной орбитали можно записать в двух вариантах:

$$\psi_{\text{МО}} = C (\psi_{\text{АО}_1} + \psi_{\text{АО}_2}), \quad (23.1)$$

$$\psi_{\text{МО}}^* = C^* (\psi_{\text{АО}_1} - \psi_{\text{АО}_2}). \quad (23.2)$$

В данном случае единственный электрон может быть в поле каждого из ядер и в равной степени принадлежать им. Поэтому $\psi_{\text{АО}_1}$ и $\psi_{\text{АО}_2}$ являются волновыми функциями электрона, находящегося в поле первого или второго протона. Решим в общем виде задачу об энергии молекулярного иона H_2^+ , используя уравнение Шредингера

$$E = \int \psi H \psi \, dv. \quad (23.3)$$

Подставив уравнения (23.1) и (23.2) в (23.3), находим

$$E = C^2 \left[\int \psi_{\text{АО}_2} H \psi_{\text{АО}_1} \, dv + \int \psi_{\text{АО}_2} H \psi_{\text{АО}_2} \, dv \pm \int \psi_{\text{АО}_1} H \psi_{\text{АО}_2} \, dv \pm \int \psi_{\text{АО}_2} H \psi_{\text{АО}_1} \, dv \right]. \quad (23.4)$$

В уравнении (23.4) первые два слагаемых характеризуют энергию электрона в поле «своего» ядра и потому не определяют энергию химической связи. Их называют *кулоновскими интегралами* или *валентными потенциалами ионизации* — q . Вторые два слагаемых представляют энергию взаимодействия электрона с двумя ядрами, т. е. энергию химической связи. Их называют *обменными интегралами* и обозначают β . Тогда уравнение (23.4) принимает вид

$$E = 2C^2 [q \pm \beta]. \quad (23.5)$$

Помня условия нормировки волновой функции

$$\int \psi^2 \, dv = 1, \quad (23.6)$$

подставим в это выражение уравнения (23.1) и (23.2):

$$\begin{aligned} (C^*)^2 \int [\psi_{\text{АО}_1} + \psi_{\text{АО}_2}]^2 \, dv &= (C^*)^2 \int \psi_{\text{АО}_1}^2 \, dv + (C^*)^2 \int \psi_{\text{АО}_2}^2 \, dv - \\ &- (C^*)^2 \int 2\psi_{\text{АО}_1} \psi_{\text{АО}_2} \, dv = 1, \\ C^2 \int [\psi_{\text{АО}_1} + \psi_{\text{АО}_2}]^2 \, dv &= C^2 \int \psi_{\text{АО}_1}^2 \, dv + C^2 \int \psi_{\text{АО}_2}^2 \, dv + \\ &+ C^2 \int 2\psi_{\text{АО}_1} \psi_{\text{АО}_2} \, dv = 1. \end{aligned} \quad (23.7)$$

Согласно условию (23.6) интегралы типа $\int \psi_{AO}^2 dv$ в уравнениях (23.7) являются нормированными в отношении атомных орбиталей и равными единице; введя это упрощение, имеем

$$\begin{aligned} 2C^2 \left[1 + \int \psi_{AO_1} \psi_{AO_2} dv \right] &= 1, \\ 2(C^*)^2 \left[1 - \int \psi_{AO_1} \psi_{AO_2} dv \right] &= 1. \end{aligned} \quad (23.8)$$

В уравнениях (23.8) выражение $\int \psi_{AO_1} \psi_{AO_2} dv$ характеризует плотность электронного облака в области взаимного перекрывания атомных орбиталей, его называют *интегралом перекрывания* (S). С учетом этого уравнения (23.8) примут вид

$$2C^2 [1 + S] = 1, \quad 2(C^*)^2 [1 - S] = 1;$$

откуда

$$C = \sqrt{\frac{1}{2(1+S)}}, \quad C^* = \sqrt{\frac{1}{2(1-S)}}. \quad (23.9)$$

Подставив уравнение (23.9) в (23.5), находим для энергии

$$E_\sigma = \frac{q + \beta}{1 + S}, \quad (23.10)$$

$$E_{\sigma^*} = \frac{q - \beta}{1 - S}. \quad (23.11)$$

Т а б л и ц а 23.1. Интегралы перекрывания (S) гомо- и гетеросвязей атомов некоторых элементов

Гомосвязь в молекулах	$S_{\sigma(s)}$	$S_{\sigma(p)}$	$S_{\pi(p)}$	Гетеросвязь в молекулах	S_σ
H...H ⁺	0,590	—	—	Li—F	0,061
H—H	0,750	—	—	Na—F	0,026
Li—Li	0,583	0,225	0,411	K—F	0
Be—Be	0,583	0,225	0,411	Rb—F	0
B—B	0,459	0,317	0,300	Cs—F	0
C—C	0,343	0,329	0,195	Li—H	0,474
N—N	0,237	0,287	0,119	Na—H	0,395
O—O	0,155	0,220	0,070	K—H	0,262
F—F	0,106	0,166	0,044	Rb—H	0,213
Na—Na	0,607	0,227	0,452	Cs—H	0,180
Si—Si	0,375	0,385	0,222	H—F	0,297
P—P	0,313	0,363	0,160	H—Cl	0,452
S—S	0,250	0,336	0,117	H—Br	0,466
Cl—Cl	0,207	0,282	0,097	H—I	0,441

В настоящее время известны способы расчета интегралов перекрывания для большого числа молекул. В табл. 23.1 для ряда гомосоединений приведены значения интегралов перекрывания s -орбиталей ($S_{\sigma(s)}$); p -орбиталей, образующих σ -связь ($S_{\sigma(p)}$); p -орбиталей, образующих π -связь ($S_{\pi(p)}$). Для гетеросоединений приводятся интегралы перекрывания s - и p -орбиталей, образующих σ -связь (S_{σ}).

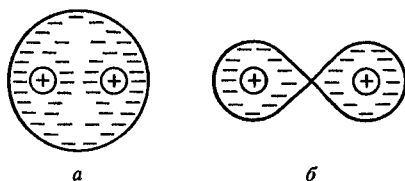


Рис. 23.1. Образование молекулярного иона водорода H_2^+ ; a — молекула H_2^+ со связывающей молекулярной орбиталью; b — молекула H_2^+ с разрыхляющей молекулярной орбиталью

Из табл. 23.1 следует, что по мере усложнения электронных оболочек атомов и ростом полярности связей их интеграл перекрывания в молекулах уменьшается. Так, в ионных (полярных) молекулах KF, RbF и CsF интеграл перекрывания стремится к нулю. Взяв значение S для H_2^+ из табл. 23.1 и подставив его в уравнения (23.10) и (23.11), получим

$$E_{\sigma} = \frac{q + \beta}{1,59} = 0,69 (q + \beta),$$

$$E_{\sigma^*} = \frac{q - \beta}{0,41} = 2,43 (q - \beta).$$

Анализ выражений (23.13) позволяет схематически изобразить строение молекулярного иона H_2^+ . Согласно схеме, представленной на рис. 23.1, b , в молекулярном ионе H_2^+ общее электронное облако обладает симметрией кокона и притягивается сразу к двум ядрам (протонам), что дает значительный выигрыш в энергии по сравнению с изолированным атомом и протоном. В промежутке между ядрами (рис. 23.1, a) это облако достаточно плотно, хорошо экранирует положительные заряды ядер друг от друга и уменьшает их взаимное отталкивание. Такого рода МО называют *связывающей σ -орбиталью*. Возможен и другой вариант образования МО при взаимодействии протона с атомом водорода, изображенный на рис. 23.1, b . В этом случае электронное облако в молекуле сгущается вокруг каждого ядра, образуя узел в промежутке между ними. Такие электронные облака не экранируют ядер, их взаимное отталкивание делает молекулу неустойчивой. По-

добную МО называют *разрыхляющей σ^* -орбиталью*. Графически образование МО H_2^+ из атома водорода и протона представлено на рис. 23.2 и 23.3, а.

Поскольку в молекулярном ионе H_2^+ всего один электрон, из двух возможных энергетических уровней $E_{св}$ и

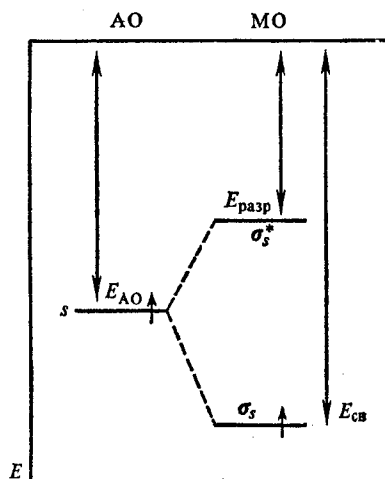


Рис. 23.2. Энергетические уровни МО иона H_2^+

$E_{разр}^*$ он выбирает наименьший, т. е. $E_{св}$ (стремление системы к минимуму энергии). Образовавшаяся в H_2^+ σ_s -связь достаточно прочна (262,8 кДж), хотя и образована одним электроном.

Аналогичным образом, но несколько сложнее математически может быть решена задача об энергии МО в нейтральной (двухэлектронной) молекуле водорода H_2 . Анализ приводит к схеме, изображенной на рис. 23.3, б. Как видно из этой схемы, при взаимодействии двух нейтральных атомов водорода образуется двухэлектронная связы-

вающая МО, так как емкость молекулярной σ -орбитали в H_2 равна двум электронам. Энергия двухэлектронной связи в молекуле H_2 равна 435 кДж, т. е. связь эта более чем в полтора раза прочнее одноэлектронной связи в ионе H_2^+ . Однако размещение двух электронов на одной МО в соответствии с принципом Паули возможно лишь в случае, если спины электронов антипараллельны ($m'_s = +1/2$, $m''_s = -1/2$). Если же спины электронов двух взаимодействующих атомов водорода параллельны ($m'_s = +1/2$, $m''_s = +1/2$), то один из них займет место на связывающей орбитали $E_{св}$, а другой — на разрыхляющей $E_{разр}^*$, как это показано на рис. 23.3, в. В этом случае энергия связи двух атомов водорода с параллельными спинами электронов равна нулю.

Из приведенного примера можно сделать вывод: в молекулах на МО один разрыхляющий электрон полностью компенсирует действие одного связывающего электрона. По аналогии с методом ВС можно считать, что ординарной связи в молекуле соответствует связывающая орби-

таль. С этой точки зрения в молекуле H_2 имеет место одна полная σ -связь (два связевых электрона), а в молекулярном ионе $H_2^+—1/2\sigma$ -связи (один связевой электрон). Величину, подобную числу связей в методе ВС, в методе МО называют *порядком связи* (Пс) и определяют *полуразностью числа связывающих $\gamma_{св}$ и разрыхляющих $\gamma_{разр}$ электронов*:

$$Пс = \frac{\gamma_{св} - \gamma_{разр}}{2}.$$

Отсюда Пс для молекулы H_2^+ равен 0,5, для $H_2—1$.

Выше уже отмечалось, что в методе МО молекулы рассматривают как многоядерные атомы, на которые распространяются известные по строению атома квантово-механические законы (квантовые числа, принцип Паули,

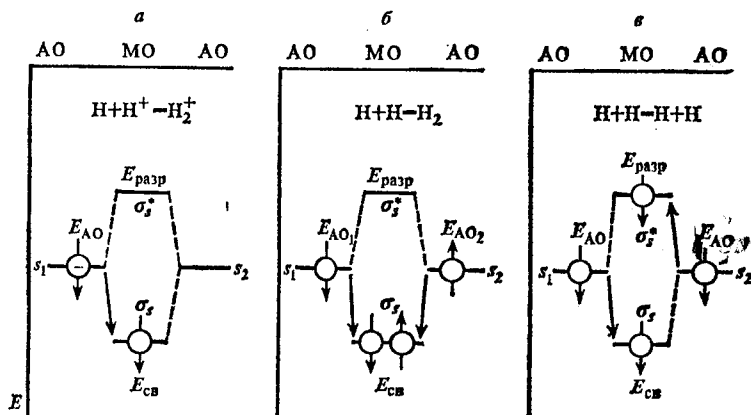


Рис. 23.3. Распределение электронов по МО:

a—в ионе H_2^+ ; *б* и *в*—в молекуле H_2 с антипараллельными (*б*) и параллельными (*в*) спинами электронов

правило Хунда и т. д.). Однако сложность молекул по сравнению с атомами вносит в применение этих законов и правил определенное своеобразие. Так, энергия электрона в изолированном атоме зависит от главного n и побочного l квантовых чисел и не зависит от магнитного квантового числа m_l , которое определяет величину проекции момента количества движения электрона на направление силового поля, характеризующее положение электронной орбитали в пространстве. В атоме никаких избранных направлений нет, в отсутствие внешнего поля они

все энергетически равноценны. В молекуле же имеется такое преимущественное направление—это линия химической связи атомов, т. е. энергия электронов зависит от пространственного расположения МО. Поэтому для характеристики МО принята несколько иная символика. Аналогом m_l в молекулах является квантовое число λ , характеризующее величину проекции момента количества движения электронов на направлении химических связей. Так же, как и m_l , квантовое число λ принимает значения от 0 до $\mp l$, и каждому значению λ соответствует МО (квантовая ячейка). В атоме все $2l + 1$ ячеек (орбиталей) наделены одинаковой энергией (вырожденное состояние). В молекуле же вырождение энергии снимается и часть из $2l + 1$ молекулярных ячеек могут стать разными по уровню энергии (связывающие и разрыхляющие).

Как уже отмечалось (см. гл. 19), для орбиталей атома принята символика:

l	...	0	1	2	3
АО	...	s	p	d	f

Для молекулярных орбиталей принят аналогичный способ обозначения:

l	...	0	1	2	3
МО	...	σ	π	δ	φ

Однако из-за того, что энергия связывающих МО частично компенсирована энергией разрыхляющих МО, в химической связи фактически участвуют не все электроны. Так, на каждой σ -орбитали может находиться до двух связывающих электронов с антипараллельными спинами, на π -орбиталях—до четырех электронов и т. д. При этом следует также считаться с различным участием в химической связи электронов, принадлежащих в атомах разным слоям (уровням). Очевидно, что наибольшее участие в образовании связи должны принимать электроны внешнего валентного слоя. Участие же электронов более глубоких слоев должно быть малым, и в первом приближении им можно пренебречь. Поэтому при записи МО учитывают только внешние орбитали атомов, считая более глубокие неизменным *атомным остовом*.

Образование молекулярных орбиталей из атомных подчиняется в общем случае следующему правилу: *перекрывание атомных орбиталей (интерференция электронных волн) тем более вероятно, чем ближе они по энергетическим уровням и чем более сходны по симметрии.*

Строение многоэлектронных молекул гомосоединений. Рассмотрим в качестве примера двухатомные молекулы элементов II периода, по сложности идущие за молекулой водорода H_2 . Для атомов этих элементов валентными будут $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ - и $2p_z$ -орбитали. Поскольку двухатомные молекулы элементов должны быть предельно симметричны, выберем для их графического изображения систему координат, приведенную на рис. 23.4, а. Согласно этой системе координат σ -орбиталь молекул располагается вдоль оси x .

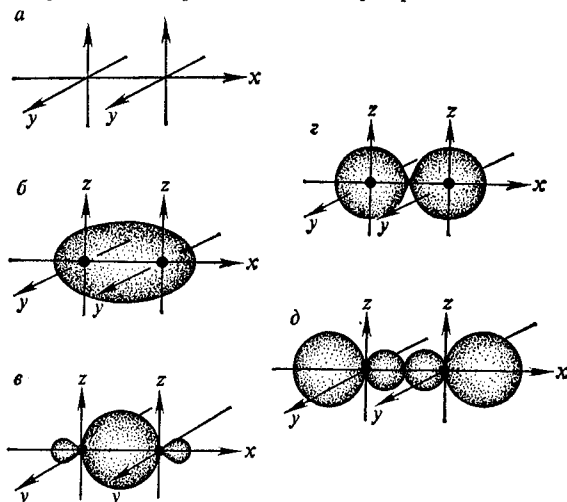


Рис. 23.4. Схемы образования молекулярных σ -орбиталей в двухатомных молекулах гомосоединений

На этом же рисунке изображены $2s$ - и $2p_x$ -орбитали, которые, перекрываясь, дают молекулярные σ -орбитали, связывающие (б, в) и разрыхляющие (г, д). Если приближенно считать интеграл перекрывания этих орбиталей равным нулю, то нормированные волновые функции их будут иметь следующий вид:

$$\left. \begin{aligned} \psi_{\sigma_s} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{2s'} + \psi_{2s''}], \\ \psi_{\sigma_s^*} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{2s'} - \psi_{2s''}], \end{aligned} \right\} \text{при перекрывании } s\text{-орбиталей}$$

$$\left. \begin{aligned} \psi_{\sigma_x} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{2p_x'} + \psi_{2p_x''}], \\ \psi_{\sigma_x^*} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{2p_x'} - \psi_{2p_x''}], \end{aligned} \right\} \text{при перекрывании } p_x\text{-орбиталей}$$

Орбитали $2p_z$ и $2p_y$, не обладающие осевой симметрией относительно оси x , при взаимном перекрывании образуют связывающую и разрыхляющую МО, изображенные на рис. 23.5. Как видно из рис. 23.5, a , π -орбиталь характеризуется наличием повышенной плотности

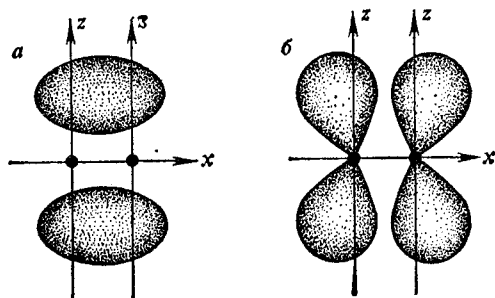


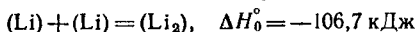
Рис. 23.5. Схемы образования молекулярных π -орбиталей в двухатомных молекулах гомосоединений

электронного облака в боковых межъядерных промежутках. Напротив, π^* -орбитали в промежутке между ядрами имеют узел (рис. 23.5, б), т. е. минимум плотности. Если принять, что $S=0$, то нормированные волновые функции примут вид

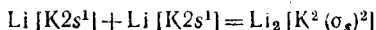
$$\left. \begin{aligned} \psi_{\pi_z} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{2p_z'} + \psi_{2p_z''}] \\ \psi_{\pi_z^*} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{2p_z'} - \psi_{2p_z''}] \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{при перекрывании } p_z\text{-орбиталей} \\ \text{в плоскости } xz \end{array}$$

$$\left. \begin{aligned} \psi_{\pi_y} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{2p_y'} + \psi_{2p_y''}] \\ \psi_{\pi_y^*} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{2p_y'} - \psi_{2p_y''}] \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{при перекрывании } p_y\text{-орбиталей} \\ \text{в плоскости } yx \end{array}$$

Исходя из сказанного, рассмотрим распределение электронов по МО в двухатомных молекулах элементов II периода. Молекула Li_2 образуется из атомов экзотермически:



Эта энергетическая стабильность молекулы Li_2 связана с электронным строением атома лития $\text{Li}(1s^2 2s^1)$ или $\text{Li}(K2s^1)$ (здесь K — атомный остов, не принимающий участия в образовании МО). Образование молекулы Li_2 можно в первом приближении схематически изобразить так:



Здесь одиночные $2s$ -электроны двух атомов Li образуют $\sigma_s = \text{МО}$, что и обеспечивает прочность связи в молекуле Li_2 , а глубоколежащие $1s^2$ -электроны практически не участвуют в образовании химической связи, как это видно из табл. 23.2.

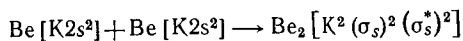
Эта таблица представляет собой достаточно грубую модель, она не учитывает, что небольшая часть электронного облака ($\sim 0,02$ заряда электрона) занимает также связывающую $\sigma_{sp} = \text{МО}$. Образовавшаяся σ_s - и частично π_y -орбитали частично перекрываются друг другом, несколько упрочняя связь. В этом перекрывании участвует часть электронного облака, эквивалентная $\sim 0,2$ заряда электрона.

Как видно из приведенного примера, даже в наиболее простой молекуле Li_2 строение МО является достаточно сложным. Свидетельством этому служит следующий факт. Экспериментально определенное межатомное расстояние R в молекуле Li_2 равно $0,267$ нм. Если же рассчитать это расстояние, предполагая только σ_s -связь (т. е. без участия $2p$ -орбиталей и других взаимодействий), то $R = 0,278$ нм, а при чистой π_y -связи $R = 0,200$ нм, т. е. даже небольшое участие $2p$ -орбиталей в формировании химической связи способствует упрочнению молекулы.

Таблица 23.2. Энергетические диаграммы МО двухатомных молекул элементов второго периода

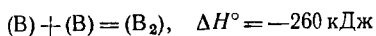
МО	Li_2	Be_2	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2	Ne_2
Разрыхляющие	$\overline{\sigma_x^*}$	$\overline{\sigma_x^*}$	$\overline{\sigma_x^*}$	$\overline{\sigma_x^*}$	$\overline{\sigma_x^*}$	$\overline{\sigma_x^*}$	$\overline{\sigma_x^*}$	$\uparrow\downarrow \overline{\sigma_x^*}$
»	$\overline{\pi_y^*} \overline{\pi_z^*}$	$\overline{\pi_y^*} \overline{\pi_z^*}$	$\overline{\pi_y^*} \overline{\pi_z^*}$	$\overline{\pi_y^*} \overline{\pi_z^*}$	$\overline{\pi_y^*} \overline{\pi_z^*}$	$\uparrow \overline{\pi_y^*} \uparrow \overline{\pi_z^*}$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \overline{\pi_y^*} \overline{\pi_z^*}$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \overline{\pi_y^*} \overline{\pi_z^*}$
Связывающие	$\overline{\sigma_x}$	$\overline{\sigma_x}$	$\overline{\sigma_x}$	$\overline{\sigma_x}$	$\uparrow\downarrow \overline{\sigma_x}$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \overline{\pi_y} \overline{\pi_z}$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \overline{\pi_y} \overline{\pi_z}$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \overline{\pi_y} \overline{\pi_z}$
»	$\overline{\pi_y} \overline{\pi_z}$	$\overline{\pi_y} \overline{\pi_z}$	$\uparrow \overline{\pi_y} \uparrow \overline{\pi_z}$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \overline{\pi_y} \overline{\pi_z}$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \overline{\pi_y} \overline{\pi_z}$	$\uparrow\downarrow \overline{\sigma_x}$	$\uparrow\downarrow \overline{\sigma_x}$	$\uparrow\downarrow \overline{\sigma_x}$
Разрыхляющие	$\overline{\sigma_s^*}$	$\uparrow\downarrow \overline{\sigma_x^*}$	$\uparrow\downarrow \overline{\sigma_s^*}$	$\uparrow\downarrow \overline{\sigma_s^*}$	$\uparrow\downarrow \overline{\sigma_s^*}$	$\uparrow\downarrow \overline{\sigma_s^*}$	$\uparrow\downarrow \overline{\sigma_s^*}$	$\uparrow\downarrow \overline{\sigma_s^*}$
»	$\uparrow\downarrow \overline{\sigma_s}$	$\uparrow\downarrow \overline{\sigma_s}$	$\uparrow\downarrow \overline{\sigma_s}$	$\uparrow\downarrow \overline{\sigma_s}$	$\uparrow\downarrow \overline{\sigma_s}$	$\uparrow\downarrow \overline{\sigma_s}$	$\uparrow\downarrow \overline{\sigma_s}$	$\uparrow\downarrow \overline{\sigma_s}$
Пс.	1	0	1	2	3	2	1	0
$R \cdot 10^{10}$, м	2,67	—	1,59	1,31	1,10	1,21	1,42	—
$E_{\text{св}}$, кДж	107	< 60	261	600	941	494	155	—

Рассмотрим строение неизвестной, но, возможно, при определенных условиях существующей молекулы Be_2 . Если предположить распределение электронов по МО без использования вакантных p -орбиталей (см. табл. 23.2), то процесс формирования электронной оболочки молекулы можно записать следующим образом:

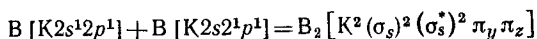


а распределение электронов по энергетическим уровням приведено в табл. 23.2. Это означает, что такая молекула, имеющая две двухэлектронные — связывающую и разрыхляющую — орбитали, существовать не должна. Однако наличие свободных p -орбиталей делает возможным частичное их использование за счет возбуждения $2s^2 p^0 \longrightarrow 2s^1 p^1$. Расчет показывает, что при таком возбуждении возможен переход приблизительно 0,8 части электронного облака (заряда) на π -подуровень, что могло бы в небольшой степени стабилизировать молекулу Be_2 подобно тому, как это имеет место в молекуле Li_2 .

Атомы бора при взаимодействии образуют устойчивые двухатомные молекулы

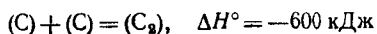


процесс формирования электронных оболочек которых можно изобразить следующим образом:

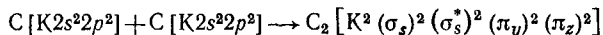


Из энергетической диаграммы молекулы B_2 (см. табл. 23.2) следует, что неспаренные электроны двух атомов бора должны занять по одному (правило Хунда) две связывающие π_y - и π_z -орбитали. Остальные 4 электрона заселяют σ_s -связывающие и σ_s^* -разрыхляющие орбитали и не дают вклада в энергию химической связи молекулы. Наличие двух неспаренных электронов в молекуле B_2 требует появления нескомпенсированного магнитного момента и связанного с этим парамагнетизма. Следует отметить, что опыт подтверждает парамагнитность молекул B_2 , а следовательно, и правильность приведенной выше электронной структуры.

Атомы следующего за бором углерода образуют при высоких температурах большое семейство молекул гомосоединений, простейшее из которых — двухатомная C_2 :

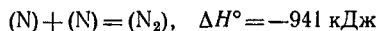


Процесс образования электронной оболочки молекулы из атомных записывается следующим образом:

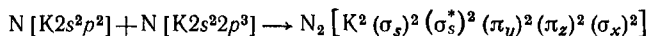


Из энергетической диаграммы молекулы C_2 (табл. 23.2) следует, что связь между атомами обеспечивают две двухэлектронные π_y - и π_z -орбитали.

Наиболее прочной молекулой является N_2 :

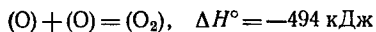


Процесс формирования электронных оболочек молекул азота:

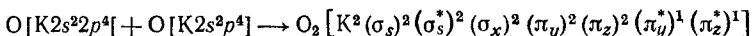


В этой молекуле σ_s - и σ_s^* -орбитали компенсируют друг друга, а π_y -, π_z - и σ_x -орбитали являются связывающими. Порядок связи равен трем. Именно это и обеспечивает молекуле высокую прочность.

Кислород образует уже менее прочную молекулу:

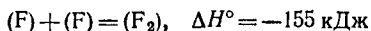


Причина этого отчетливо видна в конфигурации молекулы (см. табл. 23.2):

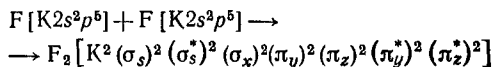


здесь σ_s - и σ_s^* -орбитали взаимно компенсируют друг друга. Связывающая орбиталь σ_x дает наибольший выигрыш в энергии (184 кДж). Разрыхляющие одноэлектронные орбитали π_y^* и π_z^* частично компенсируют две двухэлектронные связывающие орбитали π_y и π_z , так что энергия этих связей составляет около 310 кДж.

Еще меньшая прочность химической связи имеет место в молекуле F_2 :



что также связано с особенностью электронной конфигурации этой молекулы:



Здесь две двухэлектронные орбитали σ_s и σ_s^* , а также π_y -, π_z -, π_y^* - и π_z^* -орбитали взаимно компенсируются, в результате чего связь осуществляется только за счет одной связывающей σ_x -орбитали ($P_s = 1$).

Молекула Ne_2 не существует, поскольку в ней числа связывающих и разрыхляющих электронов одинаковы.

В заключение следует дать дополнительное пояснение к таблице 23.2. Можно заметить, что на приведенных энергетических диаграммах на границе между азотом и кислородом изменяется взаимное расположение уровней σ_x - и $\pi_{y,z}$ -орбиталей. В ряду $\text{Li}-\text{N}$ в двухатомных молекулах этих соединений более прочными (более глубоколежащими на диаграммах рис. 23.2) являются связи, образуемые π_y - и π_z -орбиталями. При заполнении электронами подуровней разрыхляющих π_y^* - и π_z^* -орбиталей (O_2 , F_2) последние возбуждающе действуют на связывающие π_y - и π_z -орбитали, делая их менее энергетически выгодными по сравнению с уровнем σ_x -орбитали.

Глава 24

Молекулярные орбитали в молекулах гетеросоединений

Моменты диполей связей. МО в двухатомных и многоатомных молекулах с полярными связями. Строение молекул гидридов. Строение молекулы диборана. Тетраэдрическая пятиатомная молекула метана. Пирамидальная четырехатомная молекула аммиака. Угловая трехатомная молекула воды. Двухатомная молекула фтористого водорода.

Моменты диполей связей. В молекулах гомосоединений (например, в H_2 , Li_2 , Cl_2) заряды атомных ядер одинаковы и по отношению к ним молекулярные орбитали строго симметричны. Напротив, в молекулах гетеросоединений заряды ядер различны и они по-разному притягивают орбитальные электроны. В результате молекулярные орбитали смещаются в направлении ядра, обладающего большим положительным зарядом, и молекула приобретает свойство *полярности* (превращается в *диполь*). Такое разделение зарядов по длине молекулы определено значением электрического момента диполя μ , который равен произведению заряда полюса диполя q на расстояние между центрами тяжести положительного и отрицательного зарядов r :

$$\mu = qr.$$

(24.1)

При этом r обычно выражают в метрах, q — в кулонах (Кл), а μ — в Кл·м. Поскольку единичный заряд равен $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, расстояние между полюсами диполя $r \sim 10^{-10}$ м, то момент диполя имеет порядок 10^{-29} Кл·м.

Момент диполя — вектор, направление которого для каждых двух химически связанных атомов в соединении совпадает с линией, проходящей через их ядра. Наличие у молекулы момента диполя часто соответствует упрочнению связи, поскольку появляется дополнительная энергия электростатического притяжения разноименно заряженных частей молекулы. В табл. 24.1 приведены данные, из которых видна симбатность изменения значений μ и энергии связи в полярных молекулах галогеноводородов. Однако эта закономерность необязательна, поскольку эффект перекрывания атомных орбиталей находится в сложной зависимости от величины μ . Например, в мало-полярной молекуле СО ($\mu = 0,03 \cdot 10^{-29}$ Кл·м) энергия связи равна 1071 кДж, а в более полярной молекуле CS ($\mu = 0,67 \cdot 10^{-29}$ Кл·м) энергия связи значительно меньше — 736 кДж.

Таблица 24.1. Моменты диполя и энергии связей в молекулах галогеноводородов

Молекула	$\mu \cdot 10^{29}$, Кл·м	Энергия связи, кДж
HF	0,640	565
HCl	0,347	427
HBr	0,263	364
HI	0,127	293

В более сложных молекулах момент диполя получают суммированием моментов диполей отдельных связей (векторов) с учетом их пространственного расположения.

Согласно методу МО в приближении ЛКАО в двухатомной молекуле ZY ядра атомов Z и Y являются центрами связывающей молекулярной орбитали:

$$\psi_{YZ} = C (\psi_Z + \lambda \psi_Y), \quad (24.2)$$

где λ — коэффициент связан с полярностью связи в молекуле и характеризует различие вклада каждой АО в МО; C — нормирующий множитель. Если использовать способ определения значения нормирующего множителя C , примененный при описании МО в молекулярном ионе H_2^+ (см. гл. 23), то для плотности электронного облака $\rho = \psi_{YZ}^2 dv$ в любой точке околоядерного пространства молекулы ZY получим

выражение

$$\rho = \psi_Z^2 \gamma = \frac{(\psi_Z + \lambda \psi_Y)^2}{1 + \lambda^2 + 2\lambda S}, \quad (24.3)$$

где S — интеграл перекрывания, равный $\int \psi_Z \psi_Y dv$.

Если $\mu = 0$, т. е. связь строго ковалентна (например, в молекулах H_2 , O_2), то $\lambda = 1$ и уравнение (24.2) обращается в (23.3). В молекулах же гетеросоединений связи полярны ($\mu > 0$), и этому соответствует существенное отклонение значения λ от единицы. Если предположить, что $\lambda \gg 1$, а $S = 0$, то электронная МО сосредоточится в основном у атома Y , а это соответствует почти полному переходу связевой МО к атому Y и в предельном случае отвечает образованию двух ионов Z^+ и Y^- , связанных между собой ионной связью, т. е. только силой электростатического взаимодействия.

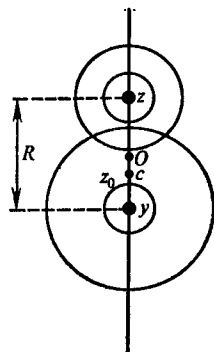


Рис. 24.1. Схема молекулы гетеросоединения ZY

Из сказанного следует, что величина λ — важная характеристика МО гетеросоединений. Именно поэтому необходима количественная взаимосвязь λ с моментом диполя μ , величина которого может быть измерена экспериментальным путем. Представим себе молекулу YZ в виде схемы, изображенной на рис. 24.1. Пусть линия химической связи совпадает с осью x . В качестве начала координат выберем точку O , равноудаленную от ядер Z и Y ($OZ = OY$); расстояние между Z и Y примем за R . Если точка O является центром тяжести положительных зарядов ядер, а точка C — центром тяжести отрицательных зарядов, то отрезок OC представляет собой длину диполя r , который можно найти из соотношения

$$r = \int x \rho dv, \quad (24.4)$$

где ρ — плотность электронного заряда МО в каждой точке объема V молекулы; x — координата на линии связи, вдоль которой и должен располагаться центр тяжести заряда МО.

После подстановки уравнения (24.3) в (24.4), получим

$$r = \int x \frac{(\psi_Z + \lambda \psi_Y)^2}{1 + \lambda^2 + 2\lambda S} dv = \frac{\int x \psi_Z^2 dv}{1 + \lambda^2 + 2\lambda S} + \frac{\lambda^2 \int x \psi_Y^2 dv}{1 + \lambda^2 + 2\lambda S} + \frac{2S \int x \psi_Z \psi_Y dv}{1 + \lambda^2 + 2\lambda S}. \quad (24.5)$$

В этом уравнении члены $\int x \psi_Z^2 dv$ и $\int x \psi_Y^2 dv$ представляют собой координаты центров электронной плотности Z и Y -атомных орбиталей. Если отсутствует усложняющий картину эффект гибридизации орбиталей, то центры этих АО должны совпадать с координатами ядер

атомов Z и Y, т. е.

$$\int x\psi_Z^2 dv = -\frac{R}{2}, \quad (24.6)$$

$$\int x\psi_Y^2 dv = \frac{R}{2}. \quad (24.7)$$

Третье слагаемое уравнения (24.5) содержит член $\int x\psi_Z\psi_Y dV$, мало отличающийся от нуля, поскольку произведение $\psi_Z\psi_Y$ должно отличаться от нуля лишь в области перекрывания атомных орбиталей Z и Y, т. е. там, где $x \rightarrow 0$. Учитывая это, а также после подстановки уравнений (24.6) и (24.7) в (24.5), получаем

$$r = \frac{(\lambda^2 - 1) R}{2(1 + \lambda^2 + 2\lambda S)}. \quad (24.8)$$

И наконец, подставив (24.8) в (24.1), находим выражение для момента диполя молекулы

$$\mu = \frac{(\lambda^2 - 1) qR}{2(1 + \lambda^2 + 2\lambda S)}, \quad (24.9)$$

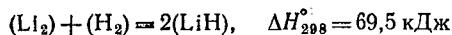
в котором количественно связываются экспериментально определяемая величина μ с характеристикой λ , важной для расчетов по методу МО ЛКАО.

Представления о моментах диполей широко используются в химии. Они необходимы при выяснении типа химической связи, геометрического строения молекул, для обнаружения донорно-акцепторного взаимодействия. Данные по моментам диполя позволили сделать окончательный вывод об угловом строении молекул H_2O , H_2S , SO_2 ; о пирамидальном строении молекул NH_3 , $SbCl_5$; о характере и степени ассоциации молекул в растворах и т. д.

Моменты диполей подразделяются на *молекулярные* и *связевые*. В гетеросоединениях моменты диполей отдельных связей всегда больше нуля, однако если молекулы из трех и более атомов пространственно симметричны, их μ могут быть равны нулю. Например, молекула BCl_3 имеет молекулярный $\mu = 0$, так как все три связи в ней равны по длине, расположены в одной плоскости и имеют одинаковые углы между направлениями связей. Напротив, молекула NH_3 имеет $\mu = 0,486 \cdot 10^{-29}$, поскольку атом азота в ней расположен в вершине пирамиды; линейная молекула CO_2 имеет $\mu = 0$.

Строение молекул гидридов. Рассмотрим с позиций МО ЛКАО особенности строения молекул гетеросоединений газообразных гидридов элементов второго периода. Газообразный гидрид лития LiH образуется из двухатом-

ных молекул гомосоединений эндотермически:



Это свидетельствует о том, что сумма энергий связи в исходных молекулах Li_2 и H_2 больше, чем в конечном продукте — молекулах LiH . Используя известные данные для атомизации Li_2 и H_2 , находим, что энергия связи в молекуле LiH равна 234 кДж, а полусумма связей Li_2 и H_2 равна 265 кДж. Атом лития имеет орбитали $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, из которых только $2s$ -орбиталь заселена одним электроном. Атом водорода имеет одноэлектронную $1s$ -орбиталь. Отсюда возможно образование следующих связывающих и разрыхляющих орбиталей:

а) перекрывание $1s$ -орбитали атома водорода и $2s$ -орбитали атома лития

$$\begin{aligned} \psi_{\sigma_s} &= C_1 [\psi_{2s} + \lambda \psi_{1s}], \\ \psi_{\sigma_s^*} &= C_2 [\psi_{2s} - \lambda \psi_{1s}]; \end{aligned} \quad (24.10)$$

б) перекрывание $1s$ -орбитали атома водорода и $2p_x$ -орбитали атома лития

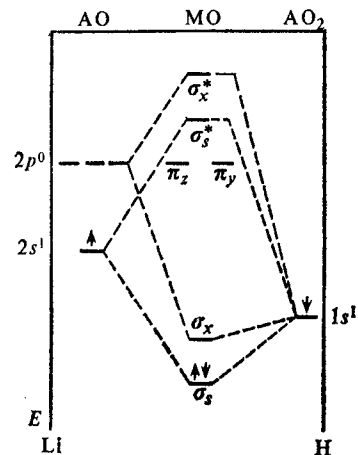
$$\begin{aligned} \psi_{\sigma_x} &= C_3 [\psi_{2p_x} + \lambda_3 \psi_{1s}], \\ \psi_{\sigma_x^*} &= C_4 [\psi_{2p_x} - \lambda_3 \psi_{1s}]; \end{aligned} \quad (24.11)$$

Рис. 24.2. Энергетическая диаграмма молекулы LiH

в) $2p_z$ и $2p_y$ -орбитали атома лития не перекрываются $1s$ -орбиталью атома водорода. Энергетическая диаграмма молекулы LiH представлена на рис. 24.2.

Поскольку в варианте (24.10) атомы H и Li имеют на своих s -орбиталях по одному электрону, а образующаяся σ_s -МО может иметь два электрона, то оба электрона в соответствии с условием стремления системы к минимуму энергии должны занять наинизшую, связевую МО, которая, как показано на рис. 24.2, и обеспечивает значительную часть энергии связи в молекуле LiH .

В случае (24.11) $2s$ -орбиталь атома Li и $1s$ атома H (см. рис. 24.2) могут образовывать связывающую σ_s - и разрыхляющую σ_s^* -МО. В результате близости уровней σ_x и σ_s небольшая часть электронного облака ($0,26 e^-$) переходит на σ_x -подуровень. В связи с малым потенциа-



лом ионизации атом Li в молекуле LiH несет на себе избыточный положительный заряд, а атом H—избыточный отрицательный заряд. Если спин $2p_x$ -орбитали лития и $1s$ -орбитали водорода параллельны, то при их взаимодействии один электрон переходит на разрыхляющую σ_s^* -МО и молекула LiH не образуется. Как видно из рис. 24.2, $2p_z$ - и $2p_y$ -орбитали атома Li не перекрываются с $1s$ -орбиталью атома водорода.

Таким образом, в молекуле LiH за счет перехода электронов на σ_s и σ_x -орбитали образуется прочная химическая связь, требующая для разрыва затраты 234 кДж. Из-за смещения МО в сторону атома водорода возникает диполь ($\mu = 1,96 \cdot 10^{-29}$ Кл·м). Согласно расчетам в этой молекуле имеет место следующее распределение зарядов $-\text{Li}^{0,8}+\text{H}^{0,8-}$. Это означает, что связь в молекуле LiH на 80% имеет полярный, близкий к ионному характер. Заряженный отрицательно ион водорода H^- имеет две орбитали, у одной из которых радиус 0,053 нм, а у второй—0,187 нм, а межъядерное расстояние в молекуле LiH равно 0,160 нм.

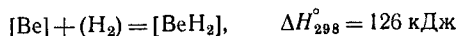
Аналогичным образом построены двухатомные молекулы с единичной связью у различных элементов периодической системы. К этому типу следует отнести молекулы гидридов щелочных металлов, галогеноводородов и некоторых двухатомных радикалов. Для некоторых двухатомных молекул такого типа в табл. 24.2 приведены значения межъядерных расстояний и энергий химической связи (кДж/моль).

Таблица 24.2. Характеристики двухатомных молекул гетеросоединений

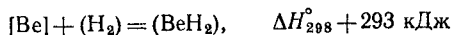
Молекула	Энергия связи, кДж	r , нм
LiH	234	0,160
NaH	197	0,189
KH	180	0,224
RbH	163	0,237
CsH	176	0,249
OH	425	0,097
CH	335	0,112
NH	356	0,104
FH	561	0,092

Следующий элемент второго периода—бериллий образует с водородом гидрид BeH_2 —эндотермическое, непроч-

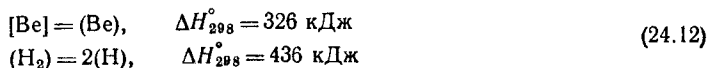
ное кристаллическое вещество, необратимо разлагающееся при 100 °С:



Энергия сублимации BeH_2 неизвестна, но по аналогии с галогенидами бериллия может быть оценена примерно в 170 кДж, отсюда



Энергия атомизации бериллия и водорода известна из таблиц:



Используя закон Гесса, находим



тогда энергия каждой связи $\text{Be}-\text{H}$ в молекуле BeH_2 близка к 230 кДж. По своей геометрической структуре молекула гидрида бериллия является линейной, все три атома располагаются вдоль прямой линии в последовательности HBeH .

Электронная формула атома бериллия $1s^2 2s^2 p^0$, т. е. полностью заселенную $2s$ -орбиталь и три вакантные $2p_x$ -, $2p_y$ - и $2p_z$ -орбитали. С позиций метода МО возможны две связывающие орбитали:

$$\begin{aligned} \psi_{\sigma_s} &= C_1 \psi_{2s} + C_2 [\psi_{1sa} + \psi_{1sb}], \\ \psi_{\sigma_x} &= C_3 \psi_{2p_x} + C_4 [\psi_{1sa} - \psi_{1sb}] \end{aligned} \quad (24.13)$$

и две разрыхляющие:

$$\begin{aligned} \psi_{\sigma_s^*} &= C_5 \psi_{2s} - C_6 [\psi_{1sa} - \psi_{1sb}], \\ \psi_{\sigma_x^*} &= C_7 \psi_{2p_x} - C_8 [\psi_{1sa} - \psi_{1sb}]. \end{aligned} \quad (24.14)$$

В этих выражениях индексы a и b относятся к двум разным атомам водорода в молекуле BeH_2 .

Приведенные выражения для $\psi_{\text{МО}}$ в молекуле BeH_2 несколько отличаются от $\psi_{\text{МО}}$ в молекуле LiH и нуждаются в пояснении. Из (рис. 24.3) видно, что две связывающие σ_s - и σ_x -орбитали заселяются двумя парами электронов, а разрыхляющие орбитали σ_s^* и σ_x^* остаются вакантными, что и обеспечивает молекуле BeH_2 достаточно высокие значения энергии связи. Уровни π_z - и π_y -МО

не изменяются по сравнению с $2p_z$ - и $2p_y$ -АО и поэтому никакого участия в связи не принимают.

Расчет нормировочных коэффициентов C_i в уравнениях (24.13)—(24.14) сложен, хотя принципиальный подход к нему тот же, что и в случае простейшей молекулы H_2^+ . Не приводя этих расчетов, запишем окончательные результаты:

$$\psi_{\sigma_s} = 0,548\psi_{2s} + 0,592[\psi_{1s_a} + \psi_{1s_b}],$$

$$\psi_{\sigma_x} = 0,447\psi_{2p_z} + 0,632[\psi_{1s_a} - \psi_{1s_b}].$$

Плотность заряда электронного облака в молекуле BeH_2 распределяется по связевым МО следующим образом: σ_s -орбиталь — на Be приходится 30%, на 2H — 70%; σ_x -орбиталь — на Be приходится 20%, на 2H — 80% заряда. Используя приведенные данные, можно вычислить распределение зарядов в молекуле BeH_2 :

$$\begin{array}{ccc} -0,5 & +1 & -0,5 \\ H & - Be & - H \end{array}$$

Это означает, что каждая из связей полярна и обладает большим моментом диполя, однако оба связевых диполя равны между собой и пространственно направлены в разные стороны. Поэтому суммарный момент диполя молекулы равен нулю. Поскольку в этой молекуле имеется

только четыре электрона, все они заселяют связывающие орбитали, а разрыхляющие и несвязывающие остаются незанятыми. Такой недостаток электронов приводит к снижению суммарной энергии связи.

Строение молекулы диборана. Перейдем к рассмотрению МО в молекуле BH_3 . Это соединение, как и газообразные гидриды LiH и BeH_2 , образуется из простых веществ эндотермически

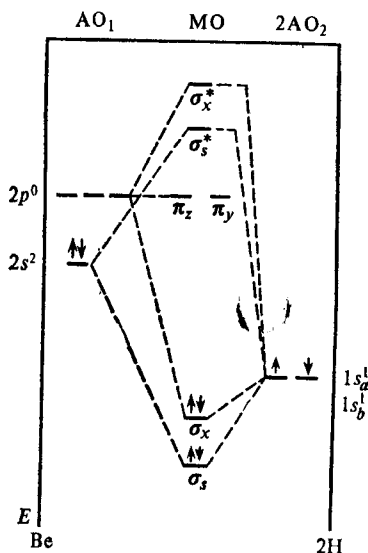
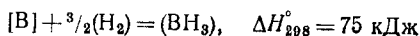
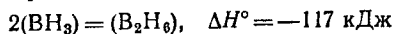
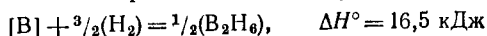


Рис. 24.3. Энергетическая диаграмма МО молекулы BeH_2

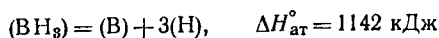
но две молекулы BH_3 экзотермически взаимодействуют между собой, образуя димерные молекулы диборана:



Процесс димеризации стабилизирует молекулы B_2H_6 , делает их термически более устойчивыми:



Суммарная энергия связей в молекуле BH_3 может быть найдена из уравнения реакции атомизации



откуда средняя энергия каждой связи $\text{B}-\text{H}$ равна $1142:3 = 381 \text{ кДж}$.

Если в молекуле BH_3 заменить атомы водорода на атомы фтора, на внешних орбиталях которых распо-

лагаются по семь электронов ($2s^2p^5$), то образуется значительно более прочная молекула BF_3 . В ней, помимо σ -МО участвует также связывающая π -МО за счет использования p -электронов трех атомов фтора. Общее число электронов внешнего слоя в молекуле BF_3 равно 24. Это оптимальное значение, ему соответствует значительно большая прочность связи, равная 644 кДж. Отсюда большая термическая прочность BF_3 , устойчивого по отношению к разложению даже при температурах порядка 2000° . Более устойчивая по сравнению с BH_3 молекула B_2H_6 содержит меньше электронов, чем это требуется для

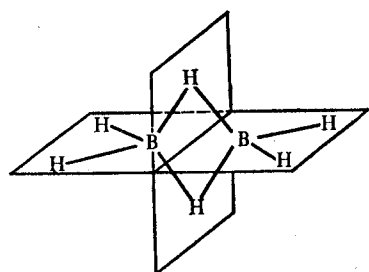
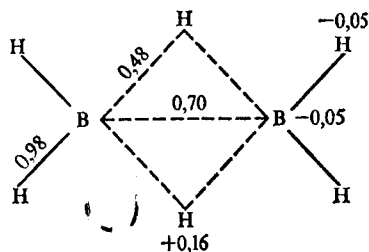


Рис. 24.4. Геометрические параметры B_2H_6

образования прочных связей. Крайние атомы водорода в ней связаны с атомами бора обычными двухэлектронными связями, а два мостиковых атома водорода связаны с двумя атомами бора только двумя парами электронов вместо четырех, т. е. каждая из двух пар электронов

принадлежит одновременно трем атомам (ВНВ), образуя единую трехцентровую орбиталь. Фрагменты ВН_4 в такой молекуле имеют не плоскую, а несколько искаженную тетраэдрическую структуру, как это показано на рис. 24.4. В этой димерной молекуле электронами заполнена только связывающая МО, на несвязывающей электронов нет. Такая трехцентровая связь В—Н—В , образующаяся в результате перекрывания двух sp^3 -орбиталей атомов бора и одной s -орбитали атома водорода, энергетически выгоднее двухцентровых В—Н связей.

В атоме бора имеются два $2s$ - и один $2p$ -электроны. В атомах водорода по одному $1s$ -электрону. За счет $2s$, $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$ -орбиталей атома бора и $1s$ -орбитали трех атомов водорода при их сближении и образуются МО в молекуле ВН_3 . На рис. 24.5 показано, что в процессе такого сближения $2s$ -орбиталь атома бора перекрывается с $1s$ -орбиталями трех атомов водорода (H_a , H_b и H_c), образуя одну σ_s - и одну σ_s^* -МО:

$$\psi_{\sigma_s} = C_1\psi_{2s} + C_2[\psi_{1s_a} + \psi_{1s_b} + \psi_{1s_c}], \quad (24.10)$$

$$\psi_{\sigma_s^*} = C_3\psi_{2s} - C_4[\psi_{1s_a} + \psi_{1s_b} + \psi_{1s_c}]. \quad (24.11)$$

В процессе сближения $1s$ -орбитали трех атомов водорода перекрываются $2p_x$ и $2p_y$ -орбиталями атома бора. Характеристика этих МО с позиций волновых ψ -функций может быть записана следующим образом:

$$\psi_{\sigma_x} = C_5\psi_{2p_x} + C_6[\psi_{1s_b} - \psi_{1s_c}], \quad (24.12)$$

$$\psi_{\sigma_x^*} = C_7\psi_{2p_x} - C_8[\psi_{1s_b} - \psi_{1s_c}], \quad (24.13)$$

$$\psi_{\sigma_y} = C_9\psi_{2p_y} + C_{10}[\psi_{1s_a} - \psi_{1s_b} - \psi_{1s_c}], \quad (24.14)$$

$$\psi_{\sigma_y^*} = C_{11}\psi_{2p_y} - C_{12}[\psi_{1s_a} - \psi_{1s_b} - \psi_{1s_c}]. \quad (24.15)$$

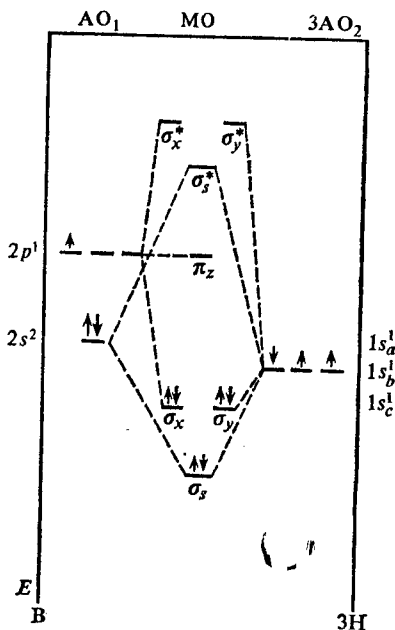


Рис. 24.5. Энергетическая диаграмма МО молекулы ВН_3

Таким образом, в молекуле BH_3 имеются три связывающие (24.10), (24.12), (24.14) и три разрыхляющие (24.11), (24.13), (24.15) σ -МО, которые заселены шестью электронами на связывающих σ -орбиталях и еще остается вакантной несвязывающая π_z -орбиталь. Благодаря этому разрыхляющие σ^* -орбитали остаются свободными, что обеспечивает достаточно высокую прочность связей, каждая из которых равна 389 кДж.

Тетраэдрическая молекула метана. Следующим представителем водородистых соединений элементов II периода является метан CH_4 , структура которого представлена

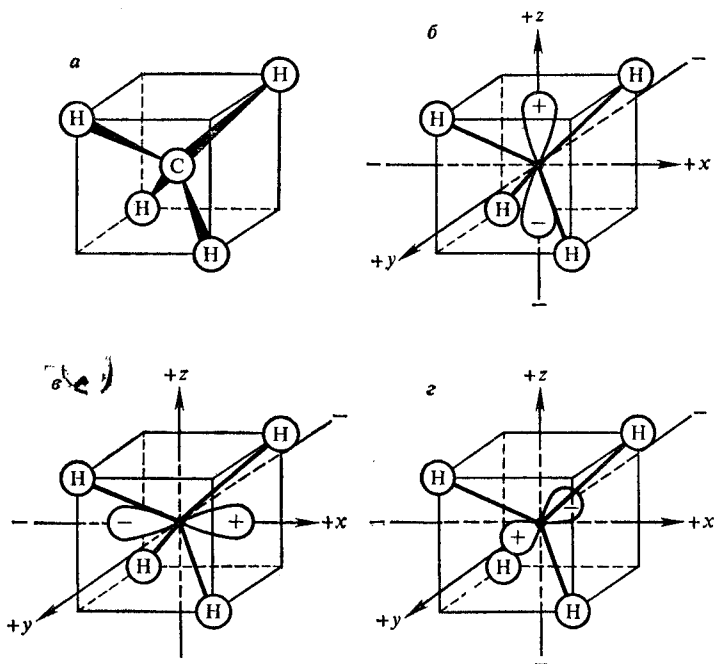


Рис. 24.6. Схема сближения четырех атомов водорода с орбиталями атома углерода

на рис. 24.6. Как показывает структурный анализ, молекулы метана пространственно симметричны, они имеют форму правильного тетраэдра, в центре которого находится атом углерода, а в вершинах — атомы водорода. Геометрически фигура тетраэдра получается как элемент куба, если противолежащие вершины его соединить прямыми линиями (рис. 24.6, а). Ядро атома углерода в центре

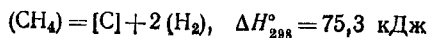
куба (тетраэдра) примем за начало прямоугольных координат, координатные оси при этом проведем перпендикулярно к граням куба. Такая система координат позволяет рассмотреть особенности перекрывания атомных и образования молекулярных орбиталей. Атом углерода имеет во внешнем электронном слое $2s$ - и $2p$ -орбитали, на которых расположены четыре электрона. Все эти орбитали должны быть использованы для построения МО CH_4 . Атомные $1s$ -орбитали четырех атомов водорода будут перекрываться с $2s$ - и $2p$ -АО углерода. Перекрывание с $2s$ -орбиталью приводит к возникновению σ -МО в результате чего получают связывающую и разрыхляющую орбитали:

$$\begin{aligned} C + 4H, \quad \psi_{\sigma_s} &= C_1\psi_{2s} + C_2[\psi_{1s_a} + \psi_{1s_b} + \psi_{1s_m} + \psi_{1s_n}], \\ 2s + 1s, \quad \psi_{\sigma_s^*} &= C_3\psi_{2s} - C_4[\psi_{1s_a} + \psi_{1s_b} + \psi_{1s_m} + \psi_{1s_n}]. \end{aligned}$$

Перекрывание $2p_x$ -, $2p_y$ - и $2p_z$ -орбиталей атома углерода с $1s$ -орбиталями четырех атомов водорода, как это иллюстрирует рис. 24.6, б, в, г, приводит к образованию связывающих и разрыхляющих σ -МО:

$$\begin{aligned} C + 4H, \quad \psi_{\sigma_z} &= C_5\psi_{2p_z} + C_6[\psi_{1s_a} + \psi_{1s_b} + \psi_{1s_m} + \psi_{1s_n}], \\ 2p_z + 1s, \quad \psi_{\sigma_z^*} &= C_7\psi_{2p_z} - C_8[\psi_{1s_a} + \psi_{1s_b} + \psi_{1s_m} + \psi_{1s_n}], \\ C + 4H, \quad \psi_{\sigma_x} &= C_9\psi_{2p_x} + C_{10}[\psi_{1s_a} + \psi_{1s_b} + \psi_{1s_m} + \psi_{1s_n}], \\ 2p_x + 1s, \quad \psi_{\sigma_x^*} &= C_{11}\psi_{2p_x} - C_{12}[\psi_{1s_a} + \psi_{1s_b} + \psi_{1s_m} + \psi_{1s_n}], \\ C + 4H, \quad \psi_{\sigma_y} &= C_{13}\psi_{2p_y} + C_{14}[\psi_{1s_a} + \psi_{1s_b} + \psi_{1s_m} + \psi_{1s_n}], \\ 2p_y + 1s, \quad \psi_{\sigma_y^*} &= C_{15}\psi_{2p_y} - C_{16}[\psi_{1s_a} + \psi_{1s_b} + \psi_{1s_m} + \psi_{1s_n}]. \end{aligned}$$

Таким образом, в молекуле CH_4 могут быть четыре связывающие и четыре разрыхляющие МО. Общее число электронов, принимающих участие в образовании связей в молекуле, равно 8 (4 у атома углерода и 4 от атомов водорода). Согласно условию стремления системы к минимуму энергии электроны при образовании МО должны заселить (рис. 24.7) сначала самые глубокие, т. е. связывающие, МО, так что разрыхляющие остаются свободными. Наличие четырех связывающих МО обеспечивает высокую энергию связей $\text{C}-\text{H}$, равную 415,5 кДж, что определяет достаточно высокую термическую устойчивость молекулы:



Из-за высокой пространственной симметрии молекулы CH_4 суммарный момент ее диполя равен нулю, что, в свою очередь, определяет слабое взаимодействие между молекулами CH_4 и высокую летучесть ($t_{\text{кип}} = -161,6^\circ\text{C}$) этого соединения.

Пирамидальная четырехатомная молекула аммиака. Перейдем к описанию молекул, имеющих форму тригональной пирамиды, примером которых может служить молекула NH_3 .

Атом азота имеет во внешнем электронном слое 5 электронов ($2s^2 2p^3$), присоединив 3 атома водорода, он дополняет свою электронную оболочку до 8 электронов. Это оптимальное число, характеризующее предельное заселение электронами всех связевых орбиталей. Опыт показывает, что NH_3 — устойчивое соединение, разлагающееся эндотермически:

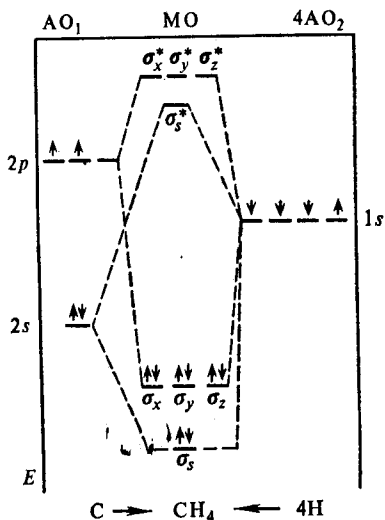
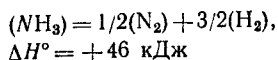


Рис. 24.7. Энергетическая диаграмма МО молекулы CH_4

Энергия связи N—H в молекуле аммиака равна 391 кДж. Для описания МО в молекуле NH_3 воспользуемся ранее рас-

смотренной моделью тетраэдра, в которой одна из четырех вершин остается незаантой. На рис. 24.8, а—г графически изображена структура молекулы NH_3 , стрелками показаны направления перемещения атомов водорода при их сближении с атомом азота. При этом 1s-орбитали атомов водорода перекрываются с 2s- и 2p-орбиталями атома азота, образуя молекулярные σ -орбитали. Всего в молекуле NH_3 в валентном электронном слое находится 8 электронов (4 пары), три из этих электронных пар заселяют три связывающие σ -МО (рис. 24.9) так, что образуются три равноценные связи с тремя атомами водорода. Если бы в образовании σ -МО участвовали только 2p-орбитали атома азота, то валентные углы H—N—H были бы равны 90° . Однако в этом процессе частично

участвует также и $2s$ -орбиталь атома азота, поэтому экспериментально определенные валентные углы в молекуле NH_3 равны 107° , т. е. близки к соответствующим углам в строго тетраэдрических молекулах (например,

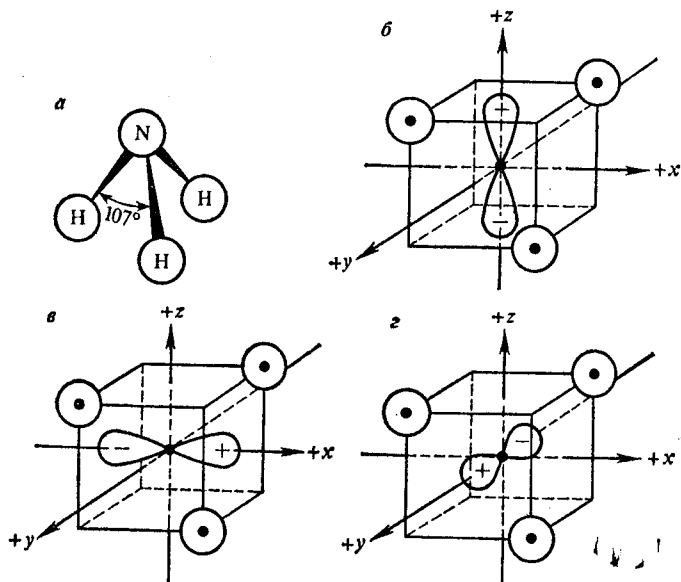


Рис. 24.8. Схема сближения трех атомов водорода с атомом азота

в CH_4 углы равны $109,28^\circ$). Основная же часть $2s$ -орбитали атома азота переходит на σ -МО, которая пространственно располагается в молекуле NH_3 по другую сторону от атомов водорода и обеспечивает высокий момент диполя молекулы.

Таблица 24.3. Характеристики строения молекул гидридов элементов V группы

Молекулы	Угол между связями, град	Средняя энергия одной связи, кДж/моль	Момент диполя $\mu \cdot 10^{30}$, Кл·м	Межатомное расстояние Э—Н, нм
NH_3	107	391	0,490	0,101
PH_3	94	322	0,183	0,142
AsH_3	92	247	0,050	0,152

Кроме пирамидальной структуры для молекулы аммиака принципиально возможна также плоскотреугольная структура (подобно BF_3). Однако пирамидальная структура энергетически выгоднее плоскотреугольной на 25 кДж. Такой небольшой энергетический барьер между пирамидальной и плоской структурой является ответственным за особенность молекул аммиака — *структурную инверсию*. Смысл ее заключается в способности атома азота в процессе колебательных перемещений проскакивать плоскость основания пирамиды, т. е. в способности молекулы аммиака выворачиваться наизнанку. В процессе такой инверсии излучается энергия в виде колебаний строго определенной частоты ($\nu = 2,387 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$), используемая для очень точного измерения времени. Молекул, подобных аммиаку, со строением тригональной пирамиды, известно довольно много. В качестве примера

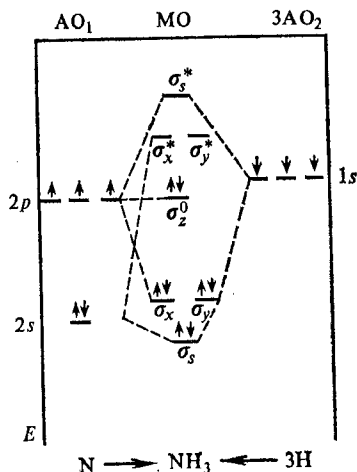


Рис. 24.91 Энергетическая диаграмма MO молекулы NH_3

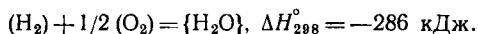
можно привести родственные аммиаку фосфин PH_3 и арсин AsH_3 , характеристики которых приведены в табл. 24.3.

Из таблицы видно, что при движении в V-A подгруппе сверху вниз валентный угол $\text{H}-\text{Э}-\text{H}$ становится все меньше, приближаясь к 90° . В той же последовательности на порядок уменьшается и момент диполя, что можно объяснить наличием в молекуле NH_3 σ_z -орбитали, которая располагается по другую сторону от атомов водорода и тем самым определяет повышенное значение момента диполя.

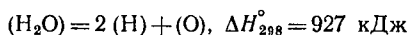
В молекуле PH_3 атом фосфора в отличие от азота имеет разрешенную $3d$ -орбиталь, на которую при возбуждении переходит избыточная часть электронного облака атома фосфора. Энергия такого возбуждения достаточно велика, и в совокупности с другими факторами уменьшает энергию связи в молекуле PH_3 (322 кДж). При этом в три раза уменьшается и момент диполя PH_3 из-за отсутствия гибридной орбитали, аналогичной той, кото-

рая имеет место в молекуле NH_3 . Валентный угол $\text{H}-\text{P}-\text{H}$ также становится меньше, поскольку при образовании МО в PH_3 роль $3s$ -орбитали атома фосфора уменьшается. Аналогичные рассуждения можно использовать и в отношении молекулы AsH_3 , но здесь наличие полностью заселенной $3d$ -орбитали атома As уменьшает прочность связи.

Угольковая трехатомная молекула воды. Следующим за азотом в периоде является кислород ($2s^2p^4$), который экзотермически образует с водородом распространенное в природе соединение—воду:



Приняв энергию атомизации H_2 и O_2 равной 436 и 498 кДж соответственно, а теплоту испарения воды равной 44,0 кДж, находим суммарную энергию связей в газообразных молекулах H_2O :



Отсюда средняя энергия каждой связи составляет 463,5 кДж. Экспериментальным путем было доказано, что молекулы воды имеют угольковое строение. Угол между направлениями связей $104,3^\circ$, близок к тетраэдрическому ($109,28^\circ$) и далек от прямого. Более того, в кристаллах льда угол между связями практически не отличается от тетраэдрического. Следовательно, для нахождения МО молекулы воды без большой ошибки можно воспользоваться схемой, представленной на рис. 24.10. Здесь координатные оси проведены через центр куба перпендикулярно к его граням. Размеры куба выбраны так, что расстояние от центра до любой из его вершин равно длине связи в молекуле H_2O . Расположим в центре куба (в начале координат) атом кислорода, а в двух противоположных вершинах куба атомы водорода H_a и H_b . Отметим положительные и отрицательные направления координатных осей знаками $(+)$ и $(-)$. Как и в ранее рассмотренных примерах, будем считать, что $1s$ -орбитали водорода могут перекрываться с $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ - и $2p_z$ -орбиталями атома кислорода, образуя σ -МО и σ^* -МО. В соответствии с этим запишем волновые функции МО:

$$2s + 1s, \psi_{\sigma_s^0} = C_1 \psi_{2s} \text{ несвязывающая}$$

$$\text{O} + 2\text{H}, \psi_{\sigma_x} = C_2 \psi_{2p_x} + C_3 (\psi_{1s_a} - \psi_{1s_b}) \text{ связывающая}$$

$$2p_x + 1s, \psi_{\sigma_x^*} = C_4 \psi_{2p_x} - C_5 (\psi_{1s_a} - \psi_{1s_b}) \text{ разрыхляющая}$$

$2p_y + 1s, \psi_{\pi_0} = C_6 \psi_{2p_y}$ несвязывающая

$O + 2H, \psi_{\sigma_z} = C_7 \psi_{2p_z} + C_8 (\psi_{1s_a} + \psi_{1s_b})$ связывающая

$2p_z + 1s, \psi_{\sigma_z^*} = C_9 \psi_{2p_z} - C_{10} (\psi_{1s_a} + \psi_{1s_b})$ разрыхляющая

Энергетическая диаграмма МО H_2O приведена на рис. 24.11. Как и в ранее рассмотренных примерах, в моле-

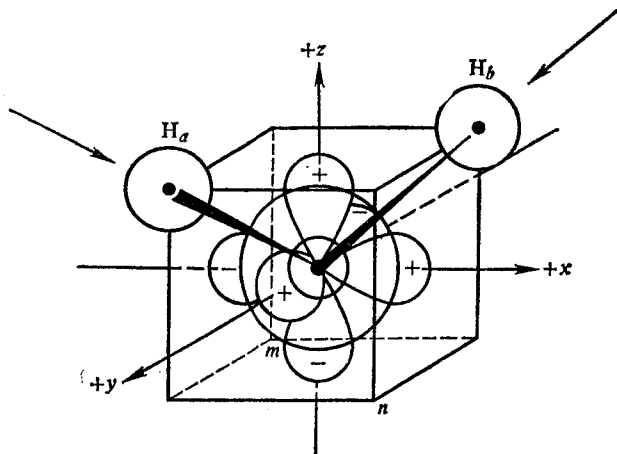


Рис. 24.10. Схема сближения двух атомов водорода с атомом кислорода

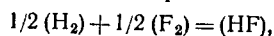
куле H_2O имеет место только σ -МО, поскольку в атомах водорода нет p -орбиталей.

Анализируя приведенные выше уравнения, видим, что на два присоединенных атома водорода приходится по две связывающих, несвязывающих и разрыхляющих МО. Если бы для образования химических связей в молекуле H_2O использовались, например, только $2p_x$ - и $2p_z$ -АО кислорода, то угол между направлениями связи был бы равен 90° . Однако наряду с ними в образовании МО участвуют также $2s$ - и $2p_y$ -АО кислорода. За счет этого вклад геометрия молекулы изменяется и угол между связями становится равным $104,3^\circ$. Оставшиеся частично неиспользованными $2s$ - и $2p_y$ -орбитали кислорода образуют две МО, направленные в m и n вершины куба (см. рис. 24.10). Частично в результате этого электронное облако молекулы H_2O оказывается смещенным в направлении атома кислорода, этому же способствует и большее сродство к электрону у кислорода (2,33 эВ). Все

перечисленные факторы определяют наличие у молекулы воды большой полярности ($\mu = 0,613 \cdot 10^{-29}$ Кл·м).

В связи с наличием большого дипольного момента и за счет двух гибридных МО молекулы воды могут соединяться между собой (используя водородные связи), а также присоединяться к ионам и молекулам других соединений, образуя гидратированные ионы и кристаллогидраты. Эта особенность молекул воды и является определяющей при объяснении эффекта электролитической диссоциации.

Двухатомная молекула фтористого водорода. Взаимодействие газообразных фтора и водорода экзотермично, протекает со взрывом:



$$\Delta H_{298}^\circ = -268 \text{ кДж}$$

Температура фтористоводородного пламени может при определенных условиях достигать значения свыше 5000°C . С учетом теплот атомизации молекулярных H_2 (436 кДж) и F_2 (159 кДж) тепловой эффект атомизации HF получается равным

$$(\text{HF}) = (\text{H}) + (\text{F}), \Delta H_{298}^\circ = 965 \text{ кДж}$$

Это значение и является энергией химической связи 1 моль HF.

При сближении атомов водорода (1s) и фтора ($2s^2p^5$) перекрывание их орбиталей схематически показано на рис. 24.12. Из этой схемы видно, что 1s-орбиталь водорода может перекрываться только с 2s и $2p_z$ -орбиталями атома фтора. Исходя из этого, составим возможные волновые функции МО:

$$2s + 1s, \psi_{\sigma_s^0} = C_1 \psi_{2s} \text{ несвязывающая}$$

$$\text{F} + \text{H}, \psi_{\sigma_z} = C_2 \psi_{2p_z} + C_3 \psi_{1s} \text{ связывающая}$$

$$2p + 1s, \psi_{\sigma_z^*} = C_4 \psi_{2p_z} - C_5 \psi_{1s} \text{ разрыхляющая}$$

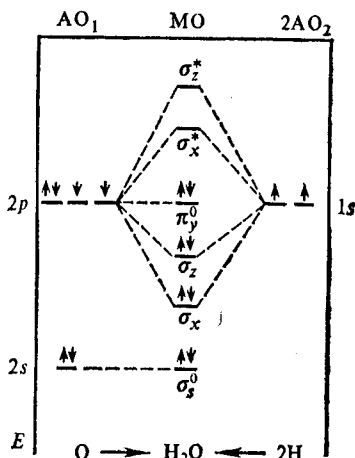


Рис. 24.11. Энергетическая диаграмма МО молекулы H_2O

Орбитали фтора $2p_x$ и $2p_y$ перекрываются с $1s$ -орбиталями атома водорода не могут, поскольку $2s$ -орбиталь фтора заселена двумя электронами, ее участие в σ -МО несвязывающее.

Энергетическая диаграмма МО молекулы HF приведена на рис. 24.13. Из нее видно, что основной вклад в связывающую σ -МО дает $2p_z$ -орбиталь атома фтора.

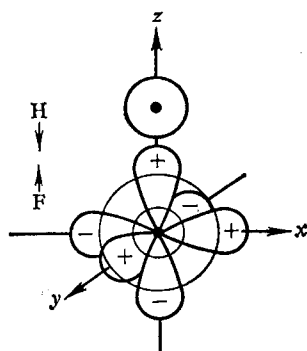


Рис. 24.12. Схема сближения атомов водорода и фтора

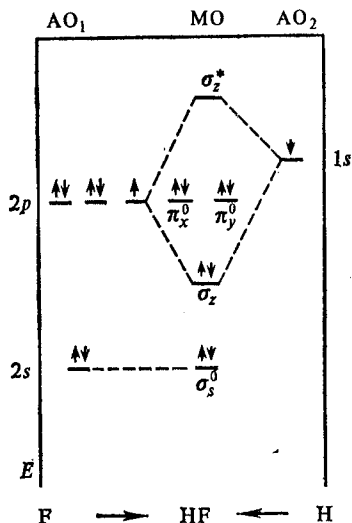


Рис. 24.13. Энергетическая диаграмма МО молекулы HF

Большое значение сродства атома фтора к электрону (3,62 эВ) определяет значительное смещение электронного облака молекулы в сторону фтора. В результате происходит распределение зарядов H^+F^- и образуется диполь, момент которого равен $0,606 \cdot 10^{-29}$ Кл·м. Свойства различных галогеноводородов сопоставлены в табл. 26.3.

Таблица 26.3. Характеристики галогеноводородов

Молекула	Температура кипения, °С	Теплота испарения, кДж	Энергия связи, кДж	Межатомное расстояние, нм	Момент диполя, $\mu \cdot 10^{-29}$, Кл·м
HF	+19,6	21	565	0,092	0,606
HCl	-85	16	431	0,128	0,360
HBr	-67	18	364	0,141	0,263
HI	-35	20	297	0,162	0,140

Значения температуры кипения и теплоты испарения жидких галогеноводородов, приведенные в табл. 26.3, свидетельствуют о том, что наименьшая тенденция к ассоциации имеет место у хлористого водорода. Энергия связи в ряду $\text{HF}—\text{HI}$ уменьшается, что обусловлено резким возрастанием числа электронов в атомах галогенов в ряду $\text{F}—\text{I}$, а также уменьшением различия в энергии уровней и подуровней по мере увеличения числа электронных слоев. В результате этого уменьшается степень перекрывания орбиталей водорода и галогена и возрастает межатомное расстояние. Моменты диполей галогеноводородов в связи с уменьшением тенденции к разделению зарядов и увеличением межатомных расстояний в той же последовательности существенно уменьшаются.

Итак, на примерах молекул главным образом водородистых соединений элементов второго периода кратко изложено содержание теории МО в приближении ЛКАО, предложенного Р. Малликоном. В настоящее время эту теорию считают лучшим способом трактовки химической связи, хотя по наглядности она уступает теории ВС, основы которой заложены в работе Гейтлера и Лондона.

Глава 25

Строение ионных кристаллов

Кристаллохимические структуры и их типы. Ионный тип кристаллической решетки. Энергия ионных кристаллов. Поляризация ионов. Правила Фаянса.

Кристаллохимические структуры и их типы. Тенденция атомов одного или различных элементов к взаимному притяжению приводит к возникновению химической связи и образованию молекул химических соединений. Однако этим силы взаимного стяжения частиц не исчерпываются. Молекулы соединений обладают способностью взаимодействовать между собой и образовать конденсированные продукты, жидкие или твердые. Нет ни одного газа, который при достаточно низкой температуре и высоком давлении не переходил бы в конденсированное состояние. При этом если силы стяжения газообразных молекул слабы, то конденсация вещества не изменяет

заметно энергии связей внутри молекул. Если силы стяжения молекул велики, то в конденсированном продукте энергии связей в молекулах существенно изменяются. Увеличение энергии стяжения молекул и уменьшение энергии внутримолекулярных связей могут привести к полному их выравниванию. В этом случае в конденсированном продукте полностью исчезнут межмолекулярные границы и получится жидкое или твердое вещество с большой прочностью всех связей, мало похожее по совокупности свойства на исходное газообразное. Так, например, энергия внутримолекулярных связей в жидком и газообразном кислороде равна 494 кДж/моль, а энергия межмолекулярных связей в твердом кислороде — 7,3 кДж/моль, т. е. в 68 раз меньше. Этому факту соответствует малая разница в химических свойствах твердого, жидкого и газообразного кислорода. В качестве другого примера рассмотрим хлористый натрий NaCl. Энергия связей в газообразных молекулах NaCl равна 410 кДж/моль, а суммарная энергия связей в кристаллах NaCl составляет 644 кДж/моль. В кристаллах NaCl нет не только молекул, но также и атомов, поскольку поляризация связей Na—Cl доведена до 82%-ной степени ионности, тогда как в молекулах NaCl степень ионности связи равна 57%. Это означает, что свойства кристаллов и молекул NaCl существенно различаются между собой.

Если представить, что между газообразными молекулами воды нет никаких сил взаимодействия, то для достижения этим газом плотности льда при 0°С потребовалось бы давление около $1,27 \cdot 10^{13}$ Па. Если такое же допущение сделать в отношении молекул NaCl, то для их сжатия до плотности кристаллов хлорида натрия ($d_{20} = 2,17$ кг/м³), потребовалось бы давление около $2,23 \cdot 10^{13}$ Па. При таком же допущении и температуре 210°С для конденсации молекулярного кислорода нужно было бы всего $2,08 \cdot 10^{12}$ Па. Приведенные примеры свидетельствуют о том, что переход от газообразного состояния к конденсированному связан с затратой энергии, а следовательно, и с изменением строения этого вещества. Общие положения учения о химической связи остаются справедливыми и по отношению к жидким и твердым веществам, но требуют учета ряда дополнительных факторов, характерных только для конденсированного состояния. Поэтому для полноты представлений о строении вещества необходимо рассмотреть особенности строения конденсированных сред и в первую очередь кристаллов.

Кристаллами называют тела с равновесным, закономерным, периодически повторяющимся расположением образующих их частиц — ионов, атомов или молекул. Если центры тяжести этих частиц мысленно соединить отрезками прямых, то образуется пространственная, периодическая решетка, получившая название кристаллической.

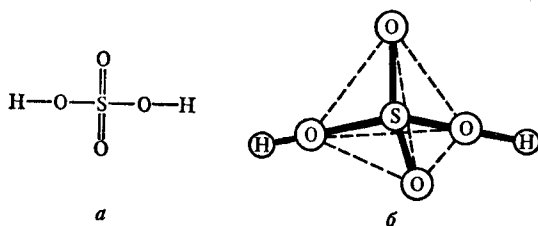


Рис. 25.1. Структура газообразной молекулы серной кислоты:

а — формальная (штриховая схема); б — истинная структура

Центры тяжести частиц находятся в пересечениях, или узлах, кристаллической решетки.

Структуру кристаллов изучают в разделах естествознания, называемых кристаллофизикой и кристаллохимией. Содержанием кристаллохимии является установление зависимости условий образования и физико-химических свойств кристаллов от их структуры и состава, изучение энергетики и выяснение природы химической связи в кристаллах. Основным методом исследований в кристаллохимии является рентгеноструктурный анализ, использующий явление дифракции рентгеновского излучения на кристаллах, открытое М. Лауэ и др. (1912). В последние десятилетия получили широкое распространение методы электронографии (дифракция быстролетающих электронов на кристаллической решетке) и нейтронографии (дифракция медленных, тепловых нейтронов на кристаллах). Каждый из этих методов обладает спецификой применения, ввиду чего совокупность их позволяет проводить структурные исследования самых различных образцов, существенно различающихся по своей природе.

Кристаллические структуры химических соединений значительно сложнее структур молекул. Если графическая формула газообразной молекулы серной кислоты достаточно полно передает ее истинную структуру (рис. 25.1), то такой же формальный прием в отношении кристаллических соединений в значительной степени те-

ряет свой смысл. Это легко показать на примере минерала перовскита CaTiO_3 , графическая формула и фрагмент истинной структуры которого приведены на рис. 25.2. Поэтому введены понятия кристаллохимических структурных формул, учитывающих координационные числа атомов в решетке. Так, например, структурная формула кристаллического хлористого натрия— $[\text{NaCl}_{8/8}]^{3\infty}$,

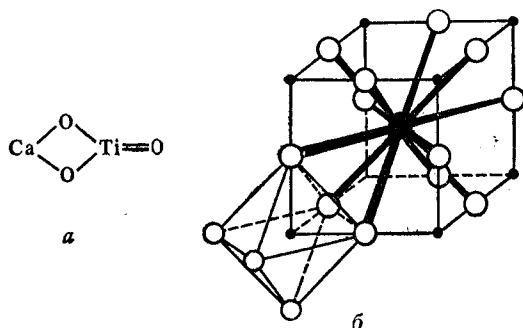


Рис. 25.2. Структура фрагмента кристаллической решетки перовскита CaTiO_3 :

a—формальная графическая схема; *б*—фрагмент кристаллической решетки (атомы кальция—●, кислорода—○, титана—○.)

здесь нижний индекс (6/6) указывает на КЧ натрия и хлора, верхний индекс (3∞)—на трехмерную повторяемость этого пространственного рисунка.

В табл. 25.1 приведены примеры других кристаллохимических структурных формул.

Таблица 25.1. Кристаллохимические структурные формулы некоторых соединений

Соединение	Кристаллохимическая структурная формула	Пояснения к структуре
CsCl	$[\text{CsCl}_{8/8}]^{3\infty}$	$\text{КЧ}_{\text{Cs}} = \text{КЧ}_{\text{Cl}} = 8$
CaF_2	$[\text{CaF}_{8/4}]^{3\infty}$	$\text{КЧ}_{\text{Ca}} = 8, \text{КЧ}_{\text{F}} = 4$
PBr_5	$[\text{PBr}_4^+] \text{Br}^-$	
PCl_5	$[\text{PCl}_4^+] [\text{PCl}_6^-]$	
CaTiO_3	$\text{Ca} [\text{TiO}_{6/2}]^{3\infty}$	$\text{КЧ}_{\text{Ca}} = 12, \text{КЧ}_{\text{Ti}} = 6, \text{КЧ}_{\text{O}} = 2$

Кристаллические решетки по характеру химических связей образующих их частиц подразделяются на *атомные*, *ионные*, *металлические* и *молекулярные*. Принци-

пиальная схема таких решеток показана на рис. 25.3. Для кристаллических решеток с атомной структурой характерно наличие в узлах атомов, прочно связанных между собой валентными связями. Кристаллы такого типа обладают высокой температурой плавления, большой твердостью и хрупкостью. Примером кристаллов с атомной структурой может служить алмаз.

Решетки с ионной структурой содержат в узлах электростатически взаимодействующие ионы. Кристаллы

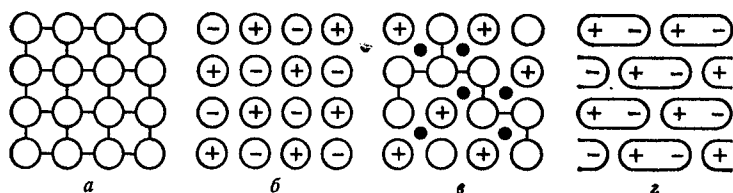


Рис. 25.3. Типы кристаллических решеток:

а — атомная; б — ионная; в — металлическая; г — молекулярная

с подобной структурой обладают несколько меньшей температурой плавления и твердостью, но большей хрупкостью. Примером кристаллов с ионной структурой является поваренная соль.

Для решеток с металлической структурой характерно наличие в узлах кроме атомов также и ионов, которые образуются за счет отрыва электронов. Атомы и ионы находятся в состоянии непрерывного обмена электронами, причем процесс этот происходит без затраты или освобождения энергии (в единицу времени число атомов, потерявших электроны, и присоединивших их ионов равно). В процессе такого непрерывного обмена электронами часть их стационарно остается в свободном состоянии, образуя так называемый «электронный газ». Наличие свободно перемещающихся электронов и динамически обменивающихся ими ионов и атомов сообщает металлическим кристаллам специфические свойства: пластичность, электронную проводимость, высокую теплопроводность, металлический блеск, непрозрачность. Специфика структуры металлических кристаллов создает условия для большого разнообразия их свойств. Так, например, температура затвердевания ртути $-38,9^{\circ}\text{C}$, в то время как вольфрам плавится лишь при 3380°C ; натрий мягок, как воск, а рений с трудом можно обработать инструментом, изготовленным из специальных сортов стали.

Решетки с молекулярной структурой в узлах содержат молекулы, связанные между собой слабыми межмолекулярными связями, которые легко разрушаются; поэтому молекулярные кристаллы, как правило, легкоплавки и обладают малой твердостью. Примерами таких кристаллических веществ могут служить кристаллический иод ($t_{пл} = 113,4^\circ\text{C}$), в узлах решетки которого находятся молекулы I_2 ; лед, плавящийся при 0°C ; кристаллы CO_2 , плавящиеся под давлением при -57°C , и др.

Кристаллические вещества, подобно жидкостям и газам, могут образовывать между собой растворы. Известно несколько видов твердых растворов: *внедрения*, *замещения* и *вычитания*.

В твердых растворах внедрения атомы растворенного элемента располагаются между атомами кристаллической решетки растворителя. Обычно твердые растворы внедрения получаются при растворении в металлах переходных элементов атомов неметаллов с небольшими атомными радиусами (H, B, C, N, O). Иногда твердые растворы внедрения образуются и на основе химических соединений (например, при растворении Ni в кристаллическом соединении NiSb).

Твердые растворы замещения образуются в результате частичной замены некоторых атомов кристаллической решетки растворителя на атомы растворенного вещества. Примером твердых растворов замещения может служить система $\text{NaCl} + \text{KCl}$, в ней атомы хлора и атомы металла закономерно чередуются в объеме кристалла. Но узлы решетки, предназначенные для металлических атомов, хаотически распределены между атомами натрия и калия.

Твердые растворы вычитания (или дефектные структуры) образуются только на основе химических соединений, в кристаллической решетке которых имеются вакансии, т. е. незанятые узлы, которые хаотически распределены по объему кристалла и создают эффект беспорядка, связанного с образованием твердого раствора вычитания. Примером может служить оксид титана TiO , который имеет вакансии как по кислороду, так и по титану. В результате гомогенный твердый раствор вычитания охватывает широкую область составов от $\text{TiO}_{0,6}$ до $\text{TiO}_{1,25}$. При этом в растворах с недостатком кислорода ($\text{TiO}_{0,6} - \text{TiO}$) наряду с двухвалентными атомами титана имеется некоторое число одновалентных. А в твердых растворах с избытком кислорода ($\text{TiO} - \text{TiO}_{1,66}$) наряду с атомами двухвалентного титана содержатся трехвалентные. Подобные кристаллические решетки образуют TaC, TiC, NbC, ZrC и VC, где вакантными являются узлы, по закону симметрии предназначенные для атомов углерода, но не занятые ими. Аналогичная картина наблюдается и в соединениях NiSb, CoS, FeSe.

Ионный тип кристаллической решетки. Перейдем к энергетической характеристике твердого состояния кристаллов, обладающих ионной структурой. Ионные кристаллы образуются атомами элементов, одни из которых имеют небольшие значения ионизационного потенциала, а другие — большим сродством к электрону. Характерными представителями таких кристаллов могут служить соединения атомов щелочных металлов и галогенов, как это видно из табл. 25.2.

Т а б л и ц а 25.2. Ионизационные потенциалы атомов щелочных металлов и сродство к электрону атомов галогенов

$M=M+e^-$	Ионизационный потенциал, эВ	$X+e^-=X^-$	Сродство к электрону, эВ
Li	5,39	F	—3,62
Na	5,14	Cl	—3,82
K	4,34	Br	—3,54
Rb	4,18	I	—3,23
Cs	3,89	At	—

Рассмотрим в качестве примера расчет энергии ионной кристаллической решетки CsCl. Согласно табл. 25.2 энергия, необходимая для получения 1 моль Cs^+ и 1 моль Cl^- из свободных атомов этих элементов, равна

$$\begin{aligned} (Cs) &= (Cs^+) + e^-, E_1 = 3,89 \text{ эВ} \\ (Cl) + e^- &= (Cl^-), E_2 = -3,82 \text{ эВ} \\ \hline (Cs) + (Cl) &= (Cs^+) + (Cl^-), E_3 = +0,07 \text{ эВ} \end{aligned} \quad (25.1)$$

Полученный результат означает, что образование ионов Cs^+ и Cl^- из их нейтральных атомов является почти атермическим процессом, т. е. идущим с тепловым эффектом, близким к нулю. Из термохимических данных известна стандартная теплота образования кристаллического CsCl из простых веществ

$$\frac{1}{2} (Cl_2) + [Cs] = CsCl, \quad \Delta H_{298}^\circ = -432,6 \text{ кДж} \quad (25.2)$$

а также теплота образования из атомов твердого Cs и газообразного Cl_2

$$(Cl) = \frac{1}{2} (Cl_2), \quad \Delta H_{298}^\circ = -121,2 \text{ кДж} \quad (25.3)$$

$$(Cs) = [Cs], \quad \Delta H_{298}^\circ = -78,2 \text{ кДж} \quad (25.4)$$

Суммируя уравнения (25.1)—(25.4), получаем

$$(Cs^+) + (Cl^-) = [CsCl], \quad \Delta H_{298}^\circ = -638,3 \text{ кДж} \quad (25.5)$$

это значение и является энергией образования кристаллической решетки CsCl из ионов. Такой термохимический способ расчета энергии ионной решетки получил название *цикла Борна—Габера*. Он является косвенным и требует обязательного знания теплоты образования данного кристаллического вещества из простых веществ.

Теоретический метод расчета основан на использовании электростатической модели. Образовавшиеся по реак-

ции (25.1) ионы противоположного знака должны притягиваться в соответствии с законом Кулона:

$$E'_{(r)} = - \frac{(Z_1 e)(Z_2 e)}{r}. \quad (25.6)$$

Здесь $E'_{(r)}$ — потенциальная энергия притяжения ионов, находящихся на расстоянии r ; Z_1 и Z_2 — числа элементарных единиц заряда (e), которые несут на себе взаимодействующие ионы. В случае Cs и Cl $Z_1 = Z_2 = 1$. Согласно

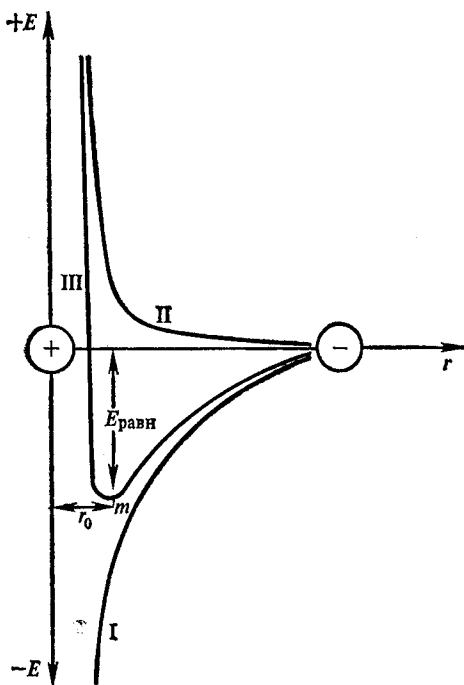


Рис. 25.4. Кривые потенциальной энергии взаимодействия двух атомов или противоположно заряженных ионов:

I — $E'(r)$; II — $E''(r)$; III — $E(r) = E'(r) + E''(r)$

уравнению (25.6) при сближении ионов, т. е. при уменьшении r , энергия их стяжения должна уменьшаться (рис. 25.4), что было бы строгим только в случае точечных зарядов. Поскольку же это не так и ионы состоят из положительного заряженного ядра и отрицательно заряженной электронной оболочки, при достаточном сбли-

жении ионов начинают проявляться силы взаимного отталкивания (между ядрами и оболочками). Потенциальная энергия такого отталкивания $E_{(r)}$, по М. Борну, может быть выражена соотношением

$$E_{(r)} = \frac{B}{r^n}, \quad (25.7)$$

где B — коэффициент отталкивания Борна; n — показатель степени, обычно близкий к 9.

Потенциальная энергия взаимодействия ионов $E_{(r)}$ равна сумме сил притяжения (25.6) и отталкивания (25.7):

$$E_{(r)} = E'_{(r)} + E_{(r)} = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} + \frac{B}{r^n}. \quad (25.8)$$

При уменьшении расстояния r между ядрами ионов энергия $E'_{(r)}$ убывает, а $E_{(r)}$ возрастает. В результате сумма их $E_{(r)}$ представляет экстремальную функцию расстояния r , как это показано на рис. 25.4. Минимуму кривой в точке m соответствует равновесное межъядерное расстояние r_0 и равновесное значение энергии связи $E_{\text{равн}}$. Борновский коэффициент отталкивания B в уравнении (25.7) можно определить, зная, что в минимуме кривой (рис. 25.4) тангенс угла наклона касательной равен нулю

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta E_{(r)}}{\Delta r} = 0,$$

или, что то же самое, производная функции в точке минимума равна нулю

$$\frac{dE_{(r)}}{dr} = 0.$$

Взяв производную уравнения (25.7), получим

$$\left(\frac{dE_{(r)}}{dr} \right)_{r=r_0} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_0^2} - \frac{nB}{r_0^{n+1}} = 0. \quad (25.9)$$

Решая уравнение (25.9) относительно борновского коэффициента B , находим

$$B = \frac{Z_1 Z_2 e^2 r_0^{n-1}}{n}. \quad (25.10)$$

И наконец, после подстановки выражения (25.10) в (25.7) находим энергию связи на равновесном расстоянии между двумя ионами:

$$E_{\text{равн}} = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right). \quad (25.11)$$

Чтобы перейти от энергии связи между двумя ионами к энергии 1 моль газообразных двухатомных молекул, необходимо выражение (25.11) умножить на общее число ионов, т. е. на число Авогадро N_A :

$$E_{\text{мол}} = - \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) N_A. \quad (25.12)$$

При переходе к энергии кристаллической решетки необходимо учесть все те дополнительные эффекты электростатического притяжения и отталкивания, которые возни-

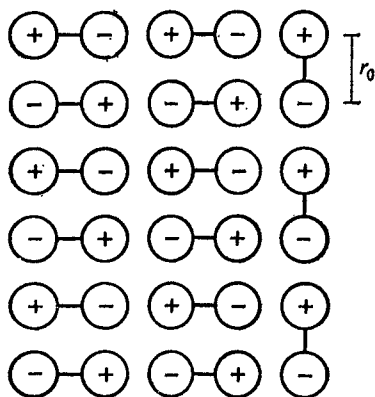


Рис. 25.5. Схема конденсации ионных молекул и образования гипотетической плоской ионной кристаллической решетки

кают при сближении молекул и образовании кристалла. Для понимания смысла этих эффектов на рис. 25.5 схематически изображена гипотетическая плоская кристаллическая решетка, образованная в результате сближения 15 двухатомных ионных молекул, причем так, что все 34 кратчайшие расстояния между разноименно заряженными ионами одинаковы и равны r_0 , а между одноименно заряженными ионами по диагонали — $r_0 \sqrt{2}$. Допустим, что со-

единение ионных молекул в кристаллическую решетку происходит без изменения межатомных связей и расстояний, тогда при вычислении энергии плоской кристаллической решетки помимо $15E_{\text{равн}}$, имевших место в изолированных молекулах, необходимо учитывать $34E_{\text{равн}}$ за счет энергии решетки:

$$E'_{\text{крист}} = 15E_{\text{равн}} + 34E_{\text{равн}} = 49E_{\text{притяж}}.$$

Однако при таком сближении молекул кроме дополнительных сил стяжения рождаются и силы расталкивания, действующие по диагоналям ячеек между одноименно заряженными ионами. Как показано на рис. 25.5, таких наиболее коротких промежутков имеется 40. Диагонали квадратов больше сторон квадратов r_0 в $\sqrt{2}$ раз, поэтому энергия расталкивания одноименно заряженных ионов

равна $40E_{\text{равн}} \cdot \sqrt{2} = 28,3E_{\text{расталк}}$. Отсюда полная энергия плоской кристаллической решетки равна

$$E''_{\text{крист}} = 49E_{\text{притяж}} - 28,3E_{\text{расталк}} = 20,7E_{\text{равн}}.$$

Вспомним, что по условию задачи энергия 15 изолированных молекул была равна $15E_{\text{равн}}$. Отсюда отношение энергии кристаллической решетки к простой сумме энергии 15 исходных молекул получается равным $20,7:15 = 1,38$. Это означает, что кристаллическая решетка в 1,38 раза прочнее разрозненных молекул. Следует отметить, что в этой модели учитывалось взаимодействие только близлежащих ионов. Взаимодействие дальних ионов значительно слабее, оно вносит лишь небольшую поправку в искомую величину.

Таким образом, зная геометрию расположения ионов в кристаллической решетке, можно найти коэффициент, позволяющий перейти от энергии изолированных ионных молекул к энергии кристаллической решетки. Этот коэффициент получил название *константы Маделунга* (A), с его учетом уравнение (25.12) принимает вид

$$E_{\text{кристалл}} = \frac{Z_1 Z_2 A N A e^2}{r} \left(1 - \frac{1}{n} \right). \quad (25.13)$$

В табл. 25.3 приведены значения константы Маделунга для кристаллических форм некоторых соединений.

Т а б л и ц а 25.3 Значения константы Маделунга

Соединение	Кристаллохимическая структура	Константа Маделунга A , (безразмерная)
NaCl	$[\text{NaCl}_{6/6}]^{3\infty}$	1,7475
CsCl	$[\text{CsCl}_{8/8}]^{3\infty}$	1,763
ZnS	$[\text{ZnS}_4/4]^{3\infty}$	1,638
CaF ₂	$[\text{CaF}_{8/4}]^{3\infty}$	2,520
TiO ₂	$[\text{TiO}_{6/3}]^{3\infty}$	2,408

Величина n в уравнении 25.13 может быть вычислена из уравнения для сжимаемости кристалла

$$\kappa = \frac{18r_0^4}{Ae^2(n-1)}. \quad (25.14)$$

Сжимаемость кристаллов κ определяют изменением их объема V под действием давления p и выражают соотно-

шением

$$\kappa = -\frac{dV}{Vdp} \approx -\frac{\Delta V}{V\Delta p}.$$

Если выбрать $\Delta p = 1$, то уравнение для сжимаемости упростится:

$$\kappa = -\frac{\Delta V}{V}.$$

Величина сжимаемости кристаллов очень мала: например, для NaCl $\kappa = 0,04$, а для алмаза $\kappa = 0,005$. Параметр n , вычисленный с помощью характеристики сжимаемости, принимает следующие значения:

LiF	LiCl	LiBr	NaCl	NaBr
5,9	8,0	8,7	9,1	9,5

В табл. 25.4 приведены значения энергии кристаллической решетки, вычисленные разными способами.

Т а б л и ц а 25.4. Значения энергии кристаллической решетки некоторых галогенидов щелочных металлов, кДж/моль

Соединение	По уравнению (25.13)	По термохимическому циклу (25.1) – (25.5)	Прямые измерения	По уравнению (25.18)
NaCl	750	769	759	760
NaBr	713	734	736	728
NaI	668	690	695	680
KCl	683	704	—	687
KBr	655	672	669	660
KI	618	634	640	620

В 1932 г. М. Борн и Р. Майер ввели уточнение в уравнение (25.13) для расчета энергии ионной кристаллической решетки:

$$E_{\text{крист}} = \left[-\frac{Z_1 Z_2 A e^2}{r} + C e^{\frac{r}{\rho}} \right] N_A. \quad (25.15)$$

Здесь первое слагаемое представляет собой энергию электростатического притяжения разноименно заряженных ионов. Второе слагаемое характеризует энергию отталкивания, выражение для которой получено с использованием представлений волновой механики, согласно которым электронная плотность в атомах уменьшается при

удалении от ядра по экспоненциальному закону. В этом выражении C — постоянная величина, подобная коэффициенту Борна B в уравнении (25.7); ρ — также постоянная величина, отражающая свойства взаимодействующих частиц. Как и при выводе уравнения (25.13), здесь используют условие $\frac{dE}{dr} = 0$. Следовательно,

$$\frac{dE}{dr} = 0 = \left[\frac{AZ_1Z_2e^2}{r_0^2} - \frac{C}{\rho} e^{-\frac{r_0}{\rho}} \right] N_A,$$

отсюда

$$e^{-\frac{r_0}{\rho}} = \frac{AZ_1Z_2e^2\rho}{Cr_0^2}. \quad (25.16)$$

Подставив уравнение (25.16) в (25.15), при условии $r = r_0$ получаем уравнение Борна — Майера:

$$E_{\text{крист}} = - \frac{N_A AZ_1Z_2e^2}{r_0} \left[1 - \frac{\rho}{r_0} \right]. \quad (25.17)$$

Из данных по сжимаемости кристаллов (25.14) было найдено, что величина ρ для большинства кристаллических веществ примерно одинакова и близка к $0,345 \times 10^{-10}$; произведение $N_A e^2$ при подстановке численных значений числа Авогадро и заряда электрона получается равным 332,0; величина r_0 принимается равной сумме ионных радиусов, т. е. $r_0 = r_K + r_A$. Значение константы Маделунга A в двухкомпонентных кристаллах (например, кристаллы NaCl) относится именно к двум компонентам. В расчете же на один компонент следует брать $1/2A$; если же кристаллическая решетка такой же кубической структуры содержит $\sum m_i$ компонентов, то величина константы Маделунга будет равна для нее $A \sum m_i/2$.

Путем подобных рассуждений, приняв структуру всех кристаллических веществ кубической, А. Ф. Капустинский (1943) вывел приближенную формулу для расчета энергии ионной кристаллической решетки (величина $A = 1,7476$ характеризует кубическую решетку NaCl):

$$E_{\text{крист}} = - \frac{290,1 Z_1 Z_2}{r_{M+} + r_{X-}} \left[1 - \frac{0,345}{r_{M+} + r_{X-}} \right]. \quad (25.18)$$

Расчет энергии ионных кристаллов для галогенидов щелочных металлов с использованием уравнения (25.18), как это показано в табл. 25.4, приводит к результатам, близким с экспериментом.

Поляризация ионов. Правила Фаянса. Однако ионная модель строения кристаллов полностью оправдывает себя только в отношении галогенидов щелочных металлов, поскольку полная ионизация атомов не достигается даже в этих соединениях. В результате часть электронного облака становится общей для них, что создает эффект частичной валентной связи. Как правило, в соединениях чем выше энергия ионизации атомов металла, тем менее ионным становится взаимодействие их с атомами неметалла.

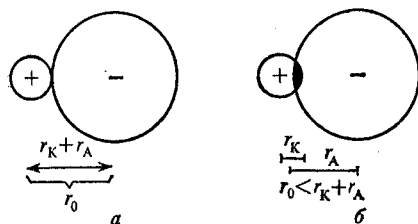
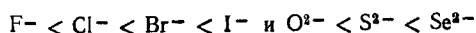


Рис. 25.6. Поляризация ионов: а — ионная связь $r_0 = r_K + r_A$; б — полярная, валентная связь $r_0 < r_K + r_A$

В итоге менее строгим получается результат расчета энергии решетки по уравнениям (25.13), (25.16) и (25.18). В табл. 25.5 для сравнения приведены значения решетки как вычисленные по уравнению (25.16), так и полученные экспериментально.

Из табл. 25.5 видно, что влияние неионных сил сцепления на энергию решетки достаточно велико. Установлено, что степень неионности решетки нарастает в рядах:



На рис. 25.6, а изображен гипотетический случай образования соединений из ионов без перекрывания орбитали. Как правило, в соединениях происходит частичное перекрывание атомных орбиталей и образование примеси валентной связи обычно приводит к уменьшению межъядерного расстояния между атомами (рис. 25.6, б). Это формально соответствует искажению сферической формы ионов, т. е. смещению центра тяжести электронного облачка иона относительно заряда ядра. Следовательно, деформация ионов при их взаимодействии должна сопутствовать их поляризации. Очевидно, ионы, обладающие большим зарядом ядра и «тонкой» электронной оболочкой, «прижатой» электростатическими силами к ядру, должны сами деформироваться слабо, но обладать повышенной деформирующей, поляризующей способностью. Напротив, отрицательно заряженные ионы, имеющие относительно меньший положительный заряд ядра и объемистую рыхлую

Таблица 25.5. Значения энергии кристаллической решетки некоторых соединений, кДж/моль

Соединение	Эксперимент	Расчет по уравнению (25.16)	Разность
AgF	— 967	— 870	96
AgCl	— 916	— 782	134
AgBr	— 908	— 757	151
AgI	— 895	— 736	159
MnF ₂	—2770	—2745	25
FeF ₂	—2912	—2753	159
NiF ₂	—3046	—2916	130
SnS	—3615	—3427	188
SnSe	—3611	—3305	305

электронную оболочку, должны легко деформироваться под действием внешнего поля, т. е. поляризоваться.

Именно этот смысл заложен в *четырёх правилах Фаянса*:

1) поляризующая способность катиона увеличивается с уменьшением его размеров (т. е. числа заселенных электронных орбиталей);

2) поляризуемость аниона растёт с увеличением его размеров (т. е. числа заселенных электронных орбиталей);

3) чем выше заряды катиона и аниона, тем больше поляризующая способность катиона и поляризуемость аниона;

4) наличие у иона электронной конфигурации инертного газа усиливает экранировку заряда ядра и тем самым уменьшает поляризующую способность катиона и поляризуемость аниона.

Из анализа этих правил следует, что в периодической системе при движении элементов снизу вверх и слева направо увеличивается поляризующая способность катионов и уменьшается поляризуемость анионов. Так, поляризующая способность катионов элементов второго периода от Li до F возрастает столь интенсивно, что только Li и Be выступают в соединениях в качестве ионов, все же остальные элементы этого периода катионов не образуют. Что же касается анионов, то, согласно правилу Фаянса, можно ожидать усиления их поляризуемости в рядах F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻ и O²⁻, S²⁻, Se²⁻, Te²⁻.

Глава 26

Кристаллические решетки с дефектами

Полупроводники *n*- и *p*-типов. Металлические решетки. Зонная теория. Энергия металлической решетки. Интерметаллические соединения.

Кристаллические решетки с дефектами. Кристаллические решетки, в которых все ионы без исключения занимают места, отвечающие соответствующим структурным

типам, считают идеальными. В действительности, в результате теплового движения частиц и ряда других причин любой стехиометрический кристалл при температурах выше абсолютного нуля обязательно несовершенен. Это несовершенство проявляется в наличии так называемых **дефектов**, которые могут возникать двумя путями.

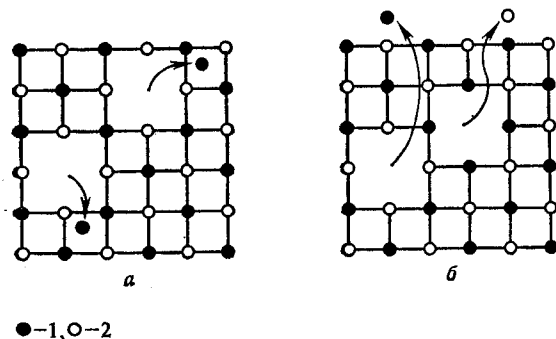


Рис. 26.1. Виды дефектов в ионных кристаллах:
1 — катион; 2 — анион

1. Некоторые ионы, сместившись по отношению к своему равновесному положению, попадают в междоузлия решетки, образуя ион внедрения. В равновесном же положении остается *вакансия*, как это показано на рис. 26.1, а. Такие отклонения от идеальности получили название *дефектов по Френкелю*.

2. Некоторые положительно и отрицательно заряженные ионы смещаются вплоть до выхода на поверхность кристалла, как это показано на рис. 26.1, б. Такие отклонения кристаллов от идеальности получили название *дефектов по Шоттки*.

Дефекты обоих типов связаны с переходом ионов из идеального состояния в разупорядоченное, т. е. процессу образования дефектов соответствует энергия

$$\Delta H = [E_{\text{разуп}} - E_{\text{ид}}] > 0.$$

С другой стороны, наиболее упорядоченное состояние идеального кристалла наделено меньшей энтропией $S_{\text{ид}}$, а разупорядоченное — большей $S_{\text{разуп}}$, т. е.

$$\Delta S = [S_{\text{разуп}} - S_{\text{ид}}] > 0.$$

Используя основное уравнение термодинамики, получаем, что на образование 1 моль кристалла затрачивается ра-

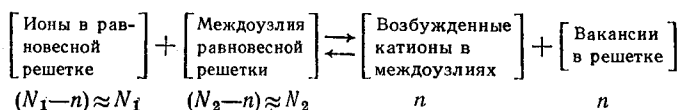
бота

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K,$$

откуда

$$K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}.$$

Рассмотрим дефектную решетку по Френкелю на примере твердого раствора дефектов (т. е. разупорядоченных катионов и их вакансий) в ионной решетке (рис. 26.1, а). Обозначим концентрацию разупорядоченных катионов и равную им концентрацию дефектов через n . Концентрацию упорядоченных ионов в объеме решетки обозначим N_1 , а концентрацию возможных междоузлий — N_2 . Известно, что число дефектов в решетках, близких к идеальным, очень мало по сравнению с числом упорядоченных ионов, а также междоузлий в объеме кристалла, т. е. $n \ll N_1$ и $n \ll N_2$. В этом случае процесс образования дефектов по Френкелю можно схематически записать в виде равновесия следующим образом:



Используя эти данные, запишем выражение для константы равновесия

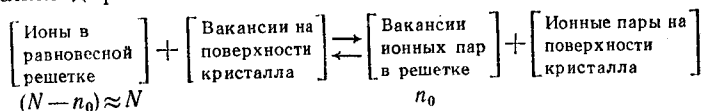
$$K = \frac{n^2}{N_1 N_2} = e^{-\frac{\Delta G_1^\circ}{RT}}, \quad (26.1)$$

где ΔG_1° — энергия Гиббса (работа) образования дефектов по Френкелю; R — газовая постоянная; T — температура. Таким образом, из уравнения (26.1) находим число дефектов в объеме 1 моль кристалла:

$$n = \sqrt{N_1 N_2} e^{-\frac{\Delta G_1^\circ}{2RT}}.$$

Рассмотрим в рамках аналогичной модели процесс образования дефектов по Шоттки. В этом случае, как один из вариантов, катион и анион могут создавать в кристалле парные вакансии, число которых в объеме кристалла равно n_0 , а общее число ионных пар в равновесной идеальной решетке N . Запишем схему процесса обра-

зования дефектов по Шоттки:



Используя эту модель, получаем приближенное выражение для константы равновесия

$$K = \frac{n_0}{N} = e^{-\frac{\Delta G_2^0}{RT}}, \quad (26.2)$$

где ΔG_2^0 — энергия Гиббса образования дефектов по Шоттки. Из уравнения (26.2) находим число дефектов (концентрацию дефектов в объеме 1 моль кристалла):

$$n_0 = N e^{-\frac{\Delta G_2^0}{RT}}.$$

Сравнивая два вида дефектов, изображенных на рис. 26.1, естественно предположить, что катионы, находящиеся в междоузлиях решетки (а), из-за большой плотности окружения испытывают значительно больший эффект «выталкивания», чем ионы на поверхности решетки (б). Этот эффект должен зависеть от зарядов ионов и их размеров. Если катионы и анионы близки по размерам, то эффект выталкивания из междоузлий решетки должен быть больше, чем с поверхности, т. е.

$$\Delta G_1^0 \gg \Delta G_2^0,$$

тогда справедливо соотношение $n \gg n_0$. Это означает, что в таких решетках дефекты по Шоттки должны быть предпочтительнее дефектов по Френкелю. Примером может служить фтористый калий, радиусы ионов которого близки по величине.

В других случаях, когда радиусы ионов существенно различаются между собой (обычно катионы меньше анионов), соотношение сил меняется. Если катионы малы по сравнению с анионами, то переход первых в междоузлия уже не требует столь большой затраты энергии. Кроме того, небольшие по размерам катионы, согласно правилам Фаянса, обладают высокой поляризующей способностью, что в случае перемещения катиона в междоузлие приводит к выигрышу энергии за счет поляризации окружающих анионов. В результате имеют место соотношения $\Delta G_1^0 < \Delta G_2^0$ и $n < n_0$, что означает предпочтительность дефектов по Френкелю. Примером таких решеток может

служить AgBr, в кристаллах которого преимущественным является хаотическое распределение ионов серебра. Под действием электрического тока дефекты кристаллической решетки (как ионы, так и вакансии) могут перемещаться по кристаллу (вакансия при этом эквивалентна иону противоположного знака). Наиболее важным следствием существования дефектов кристаллической решетки является объяснение природы *нестехиометрических кристаллов*. Нестехиометрическими называют такие соединения, состав которых не может быть выражен целочисленными стехиометрическими коэффициентами.

В качестве соединений такого рода можно привести систему титан—кислород. По мере присоединения небольшого количества кислорода к металлическому титану вначале образуется однородная кристаллическая фаза, тип кристаллической решетки которой остается неизменным в интервале составов $\text{TiO}_{0-0,5}$ (область гомогенности). При дальнейшем увеличении общего содержания кислорода появляется новая фаза—состава $\text{TiO}_{0,88}$, масса которой будет возрастать, а масса фазы $\text{TiO}_{0,8}$ убывать. Как только в процессе увеличения общего содержания кислорода исчезает фаза $\text{TiO}_{0,8}$, начинает изменяться состав второй фазы $\text{TiO}_{0,88}$ количество кислорода в которой может монотонно возрастать вплоть до $\text{TiO}_{1,20}$. Во всем интервале составов $\text{TiO}_{0,88-1,20}$ также наблюдается область гомогенности с неизменным типом кристаллической решетки, т. е. способ расположения атомов титана и кислорода не изменяется. Причина заключается в том, что оксид титана не имеет строго определенного стехиометрического состава, его кристаллы образуют кубическую структуру каменной соли. Однако в решетке этого оксида, содержащего по 1 моль титана и кислорода, остаются вакантными 15 % позиций, предназначенных для атомов титана, и 15 % мест, предназначенных для атомов кислорода. Преимущественное заполнение первых или вторых вакансий и приводит к изменению состава от $\text{TiO}_{0,88}$ до $\text{TiO}_{1,2}$ при сохранении неизменности структурного типа решетки.

Другим примером соединений нестехиометрического состава служит оксид железа FeO, который в строгом стехиометрическом соотношении компонентов неустойчив. Было установлено, что оксид представляет собой соединение, существующее в интервале гомогенности $\text{Fe}_{0,89-0,96}\text{O}$ (при 1000 °C), причем кристаллы его обладают дефектной структурой с пространственным расположением атомов каменной соли. Если бы все вакансии в нем были заняты

равным числом атомов железа и кислорода, то получилось бы соединение FeO . Однако часть вакансий, предназначенных атомам железа, остаются незанятыми (например, при составе $\text{Fe}_{0,89}\text{O}$ не заняты 11% позиций атомов железа). В то же время часть имеющихся в структуре атомов железа имеют степень окисления $2+$, а часть $3+$, причем атомы железа (III) и вакансии образуют комплексы типа $\{\text{Fe}_2^{\text{III}} [\text{вакансия}]\}$ и даже более сложные $\{\text{Fe}_3^{\text{III}} [\text{вакансия}]\}_n$, которые представляют собой «островки» со связями металл—металл.

Полупроводники n - и p -типов. Все нестехиометрические соединения можно условно разделить на четыре группы

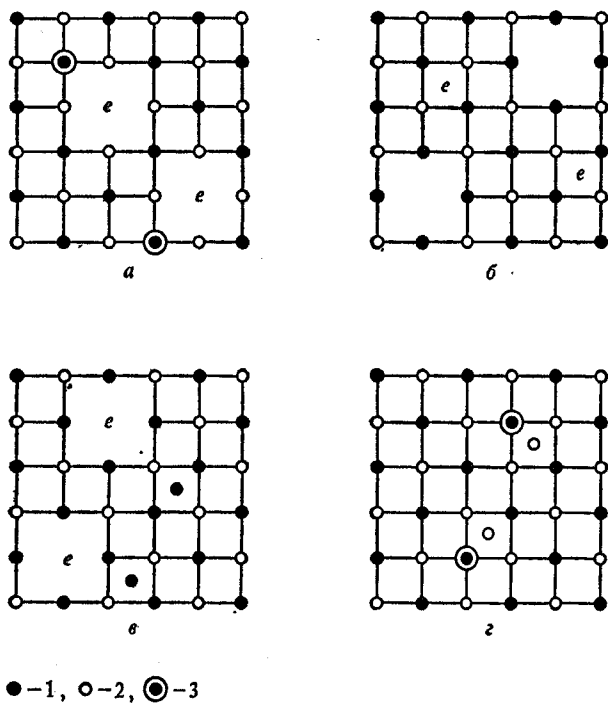


Рис. 26.2. Типы решеток нестехиометрических соединений:

1 — катион; 2 — анион; 3 — катион $2+$

нестехиометрии (рис. 26.2, $a—г$) со следующими характерными особенностями структуры:

1) наличие катионных и отсутствие анионных вакансий (FeO , CoO , NiO , Cu_2O);

2) наличие анионных и отсутствие катионных вакансий (NaCl, KCl, KBr);

3) присутствие избыточных катионов, которые располагаются в междоузлиях (ZnO, CdO);

4) наличие избыточных анионов, располагающихся в междоузлиях (UO₂).

Поскольку кристалл электронейтрален, то наличие катионных вакансий или избыточных анионов в междоузлиях (рис. 26.2, а, г) должно компенсироваться тем, что некоторые катионы в узлах решетки имеют больший заряд, чем остальные.

Точно так же, избыток катионов металла (рис. 26.2, в, г) требует присутствия свободных электронов. За счет поглощения энергии извне такие электроны приобретают способность перемещаться по междоузлиям решетки, создавая эффект *электронной проводимости*. С повышением температуры число дефектов, а следовательно, и число свободных электронов (26.2, в, г) увеличивается, так как

оно пропорционально величине $e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$. Кристаллы, обладающие такой проводимостью, называют *полупроводниками*. Полупроводники с подобным способом проводимости обозначают символом *n* (тип *n*).

В нестехиометрических кристаллах (рис. 26.2, а, г) под действием энергии извне становятся возможными перескоки электронов от катионов с меньшим положительным зарядом на катионы с большим зарядом. Эти перескоки электронов эквивалентны перемещению в обратном направлении положительных зарядов («положительных дырок»). Полупроводники с такой проводимостью относят к типу *p*.

Первые две группы решеток являются преобладающими и характеризуются дефектами по Шоттки. Для структур третьей группы характерны дефекты по Френкелю, которые возникают лишь при больших различиях в радиусах ионов, что делает решетку подобного типа менее распространенной. Реже встречаются решетки четвертого типа, так как вероятность нахождения анионов в междоузлиях очень мала.

Металлические решетки. Зонная теория. Перейдем к рассмотрению свойств и строения *металлических кристаллов*. Металлическое состояние вещества существенно отличает металлы от всех остальных веществ в твердом и жидком состояниях, что послужило основанием для введения специального понятия *металлической связи*. И дей-

ствительно, наличие таких качеств, как металлический блеск, ковкость (по определению М. В. Ломоносова металл — светлое тело, которое ковать можно), электронная проводимость, высокая теплопроводность и т. д., свойственно только металлам. Природа химической связи в металлических кристаллах также заметно отличается от ранее рассмотренных видов связи. Для объяснения электрической проводимости металлов П. Друде (1900)

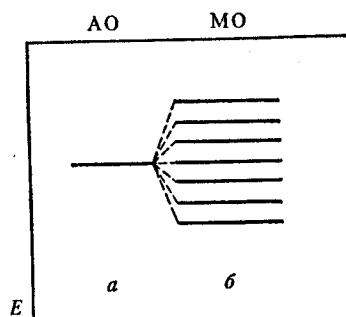


Рис. 26.3. Схема расщепления вырожденного энергетического уровня атома в металлической решетке:

a — вырожденный энергетический уровень изолированного атома; *б* — расщепление уровня при образовании металлического агрегата

и Г. Лоренц (1916) предложили теорию *электронного газа*, которая хорошо объясняла закон Ома, соотношение между теплопроводностью и электрической проводимости металлов, отчасти термическую эмиссию электронов. Однако представление об электронном газе содержало в себе ряд противоречий и не объясняло удовлетворительно магнитные свойства, зависимость электрической проводимости от температуры и др.

В 1928 г. А. Зоммерфельд углубил теорию электронного газа, связав ее с квантовой физикой, что позволило

объяснить термоэлектрические потенциалы и устранить имевшиеся противоречия в представлениях о теплоемкости, но при этом оставались еще не выясненными зависимости электрической проводимости и теплопроводности металлов от температуры, а также причины различия в свойствах проводников и изоляторов. Эти затруднения были преодолены в результате работ М. Бриллюэна, который, положив в основу представление о волновой природе электрона, развил теорию движения электронного газа в периодическом поле ионов и атомов кристаллической решетки металлов. Периодическое поле свойственно атомам многих элементов периодической системы, его существование объясняется наличием в каждом атоме разрешенных электронных орбиталей и дискретных уровней энергии. Однако у атомов металлов внешние электроны сравнительно слабо удерживаются полем ядра. При сближении атомов и образовании металлического агрегата энергетические уровни их валентных электронов расщеп-

ляются на ряд подуровней, для которых характерна различная энергия. Схема такого расщепления изображена на рис. 26.3. В результате вместо одного уровня появляется серия подуровней, образующих в совокупности широкую зону.

Из рис. 26.3 видно, что при расщеплении энергетического уровня атома образующиеся подуровни располагаются по зоне выше и ниже исходного уровня. Это означает, что запас энергии электрона, находящегося на самом верхнем расщепленном подуровне, должен быть больше,

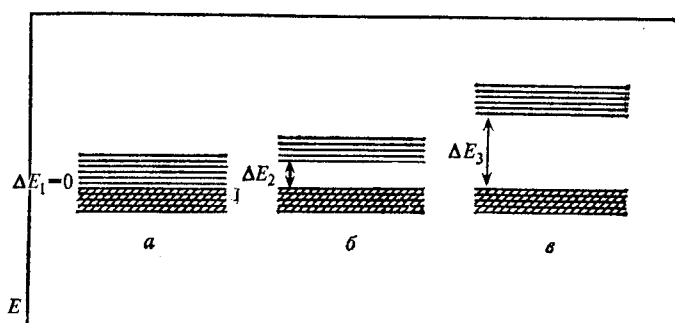


Рис. 26.4. Схема энергетических зон в атомах:

а — металлов; *б* — полупроводников; *в* — неметаллов

чем на нерасщепленном, т. е. для отрыва такого электрона необходимо затратить меньшую энергию, чем если бы он находился на нерасщепленном атомном уровне. Например, энергия ионизации (первый ионизационный потенциал) изолированного атома серебра равна 7,574 эВ, в то время как энергия отрыва электрона из металлического серебра составляет только 4,7 эВ.

За счет расщепления двух уровней атома образуются две зоны. У атомов неметаллов эти зоны располагаются далеко друг от друга (рис. 26.4, *в*), а у металлов близко и даже перекрываются, как это показано на рис. 26.4, *а*. Заштрихованные зоны заполнены валентными электронами, незаштрихованные — «свободными» электронами (зона проводимости). Электроны металла размещаются по подуровням зоны так, чтобы сначала заполнялись наиболее глубоко лежащие подуровни, а по мере их заселения — менее глубокие (выполнение условия стремления системы к минимуму энергии). У металлов, имеющих мало валентных электронов, заполненными оказываются только наиболее

глубоко лежащие подуровни (на каждом не более двух электронов). Однако соседние подуровни очень близки по энергии, поэтому переход электронов с одного подуровня на другой осуществляется легко, без затраты большой энергии.

Неметаллические структуры (рис. 26.4, в) отличаются от металлических, поскольку у образующих их атомов заполнены все подуровни валентной зоны, а увеличение запаса энергии электрона, достаточное для перехода его в следующую зону (зону проводимости), требует большой затраты энергии ΔE_z . Например, для алмаза эта энергия составляет 6 эВ. Преодоление такого энергетического барьера в обычных условиях оказывается невозможным, в связи с чем неметаллы не обладают электронной проводимостью.

Согласно схеме, представленной на рис. 26.4, б, полупроводники занимают промежуточное положение между металлами и неметаллами. У них, как и у неметаллов, валентная зона полностью заполнена электронами, но энергия ΔE_z , необходимая для перехода электрона в зону проводимости, невелика (например, для германия $\Delta E_z = 0,7$ эВ, для кремния 1,10 эВ). Поэтому кристаллы таких веществ при нагревании становятся электропроводными. При снятии внешнего поля электроны возвращаются в нижнюю, валентную зону и кристалл снова становится непроводником. Рост электрической проводимости с увеличением температуры — одно из отличительных свойств полупроводников (у металлов наоборот).

Зонная теория наиболее полно раскрывает различные свойства металлических и полупроводниковых кристаллов и хорошо описывает электрическую проводимость металлов. Учет волновой природы электрона приводит к выводу о том, что всякое нарушение симметрии расположения атомов в металлическом кристалле должно привести к понижению электрической проводимости. Такое нарушение симметрии, искажение периодичности кристаллической решетки может достигаться увеличением температуры (из-за усиления колебательного движения атомов), добавками легирующих элементов, механической обработкой металла (ковка, протяжка и т. д.).

Зонная теория получила широкое распространение для описания физических свойств металлов.

Энергия металлической решетки. Рассмотрим вопрос об энергии кристаллической решетки металла. Сделаем допущение, что в узлах такой решетки находятся положительно заряженные ионы (катионы), несущие заряд Ze

и имеющие массу m , а в объеме кристалла (в междоузлиях) равномерно распределен электронный газ (Z — валентность металла, e — заряд электрона). В такой модели центр тяжести заряда электронного газа должен находиться между каждыми двумя катионами, т. е. на расстоянии $r/2$ от каждого узла решетки. Исходя из этих условий, энергия стяжения катионов электронным газом будет равна

$$E = - \frac{AZ^2e^2N_A}{r/2} = - \frac{a}{r}, \quad (26.3)$$

где A — константа Маделунга; N_A — число Авогадро; $a = 2AZ^2e^2/N_A$.

Энергии притяжения в решетке металла противостоит энергия отталкивания, которую определяют хаотическим движением электронного газа (средняя скорость электронов в этом «газе» составляет около 100 км/с, что примерно в 200 раз превышает среднюю скорость теплового движения молекул в воздухе). Таким образом, можно принять, что энергия отталкивания $E_{\text{отт}}$ будет равна кинетической энергии электронного газа, которая, по данным кинетической теории, может быть связана с межатомным расстоянием r следующим образом:

$$E_{\text{отт}} = \frac{\gamma Z^{5/8} h^2 N_A}{8mr^2} = \frac{b}{r^2}, \quad (26.4)$$

где γ — постоянная, зависящая от типа кристаллической решетки металла; h — постоянная Планка; m — масса электрона; $b = \frac{\gamma Z^{5/8} h^2 N_A}{8m}$. Суммируя уравнения (26.3) и (26.4), получаем в рассматриваемом приближении полную энергию кристаллической решетки металла:

$$E_M = - \frac{a}{r} + \frac{b}{r^2}. \quad (26.5)$$

Величина этой энергии в зависимости от изменения расстояния r будет проходить через минимум. Минимуму энергии соответствует равновесное расстояние r_0 между ядрами атомов. В точке минимума кривой тангенс угла наклона касательной равен нулю, или, что то же самое, $\frac{dE}{dr} = 0$. Используя это условие и взяв производную по межатомному расстоянию для уравнения (26.5), получим

$$0 = \frac{a}{r_0^2} - \frac{2b}{r_0^3} = \frac{1}{r_0^3} (ar_0 - 2b),$$

откуда

$$b = \frac{a}{2} r_0. \quad (26.6)$$

Подставив выражение (26.6) в (26.5), получим

$$E_M = -\frac{a}{2r_0}. \quad (26.7)$$

Из уравнения (26.6) после подстановки значений a и b из выражений (26.3) и (26.4), соответственно, можно вычислить радиусы ионов в решетке металлов:

$$\frac{r_0}{2} = -\frac{b}{2} = \frac{n^2\gamma}{16Ame} \frac{1}{Z^{1/3}} = 1,31 \frac{\gamma}{AZ^{1/3}}. \quad (26.8)$$

Подставив значение r_0 из уравнения (26.8) в (26.7), получим выражение для энергии кристаллической решетки щелочных металлов

$$E_M = -\frac{AZe^2N_A}{r_0}. \quad (26.9)$$

В табл. 26.1 приведены результаты такого расчета. Там же для сравнения даны экспериментальные значения

Таблица 26.1. Сравнение теоретических E'_M и экспериментальных E_M значений энергии кристаллической решетки щелочных металлов, кДж

Металл	r_0 , нм	$-E'_M$	Первый ионизаци- онный по- тенциал I_1	$\Delta H_{\text{субл}}$ металла	$-E_M =$ $= \Delta H_{\text{субл}} + I_1$	$\Delta E =$ $= -(E'_M - E_M)$
Li	0,308	749	519	163	682	67
Na	0,380	607	494	109	602	4
K	0,470	490	418	84	502	-13
Rb	0,496	464	402	79	481	-17
Cs	0,534	431	372	79	452	-21

той же энергии решетки, полученные совместным решением уравнений, характеризующих атомизацию (сублимацию) металла $\Delta H_{\text{субл}}^\circ$ и ионизацию атомов I_1 :

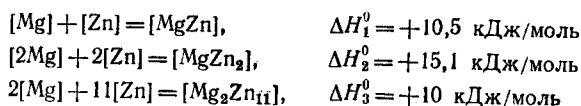
$$\frac{[M] = (M)}{[M] = (M^+) + 1e^-} = \frac{\Delta H_{\text{субл}}^\circ}{\Delta H_{\text{субл}}^\circ + I_1}$$

Отсюда энергия образования решетки из газообразных катионов и электронов

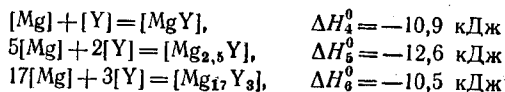
$$E_M = -(\Delta H_{\text{субл}}^\circ + I_1).$$

Как видно из табл. 26.2, для всех металлов, кроме лития, значения расчетных величин энергии кристаллической решетки близки к экспериментальным. Это свидетельствует о достаточной строгости выбранной модели ионной металлической решетки с электронным газом, который равномерно распределен по объему кристалла. Однако для металлов других групп периодической системы, кроме щелочных, расчет по формуле (26.9) приводит к величинам E_M , значительно превышающим экспериментальные ($\Delta H_{\text{субл}}^\circ + \sum I$). Из табл. 26.2 следует, что значения энергии кристаллической решетки для щелочно-земельных металлов, вычисленные по ионной модели намного превосходят полученные экспериментально. Это означает, что у щелочно-земельных металлов в отличие от щелочных в ионном взаимодействии принимают участие не все валентные электроны. Чем выше положительный заряд ядра и чем меньше электронных слоев имеет атом, тем больше разница между фактической энергией кристаллической решетки и вычисленной по ионной модели. Очень большие расхождения E'_M и E_M свидетельствуют о непригодности ионной модели для этих элементов.

Интерметаллические соединения. Как правило, состав интерметаллидов не подчиняется правилам формальной валентности, но эти соединения образуют упорядоченные структуры с отчетливо выраженной индивидуальностью свойств. В некоторых случаях два металла могут образовывать не одно, а несколько соединений, например:



Это примеры эндотермических процессов образования интерметаллических соединений, которые приобретают устойчивость лишь за счет увеличения энтропии при переходе от индивидуальных металлов к гетеросоединениям. Однако чаще процессы образования интерметаллидов экзотермичны:

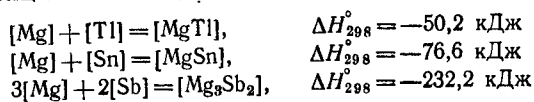


Устойчивость интерметаллических соединений зависит от степени различия природы составляющих их элементов. В приведенных выше примерах интерметаллические соединения магния и цинка эндотермичны потому, что эти

Т а б л и ц а 26.2. Сравнение теоретических E'_M и экспериментальных E_M значений энергии кристаллической решетки щелочно-земельных металлов, кДж

Металл	r^0 , нм	E'_M	$I_1 + I_2$	$\Delta H_{\text{субл}}^\circ$	$E_M = \Delta H_{\text{субл}}^\circ + I_1 + I_2$	$\Delta E = (E'_M - E_M)$
Be	0,224	982	4109	326	2975	1134
Mg	0,320	687	2184	151	2335	540
Ca	0,394	558	1732	176	1908	427
Sr	0,430	511	1611	163	1774	364
Ba	0,444	495	1523	192	1715	356

элементы находятся в одной группе периодической системы. Напротив, соединения магния и иттрия экзотермичны, что объясняют принадлежностью их к разным группам. С этих позиций понятно, почему такие комбинации элементов, как



протекают с большой экзотермичностью взаимодействия.

Интерметаллические соединения весьма многочисленны и разнообразны по свойствам. В основе их классификации лежат факторы объемные (наиболее выгодное соотношение объемов атомов, образующих соединение), электронные (комбинации элементов, обеспечивающие строго определенную концентрацию электронного газа в металле), валентные (комбинации металлических атомов, которые связываются валентными связями) и др.

Среди интерметаллидов обычно выделяют *соединения Лавеса*, при образовании которых важное значение имеет соотношение объемов или радиусов атомов. Наиболее устойчивые комбинации получают при соотношении атомных объемов в пределах $V_A/V_B = 1/2$. Такие комбинации элементов приводят к образованию наиболее плотно упакованных структур интерметаллических соединений состава AB_2 . Примерами соединений (фаз) Лавеса могут служить: MgCu_2 , MgNi_2 , MgZn_2 , TiTaCo , Cu_4MnSn , CuMgAl и др.

Другой разновидностью интерметаллидов следует считать *электронные соединения*, смысл которых следует пояснить. Считают, что в металлах, а также их сплавах концентрация свободных электронов определяется числом валентных электронов, приходящихся на каждый атом

металла. Определить эту концентрацию можно, разделив полное число валентных электронов в кристалле на число образующих его атомов. Предполагают, что в металлических системах, для которых характерна одинаковая концентрация электронов, одинаковые силы связей должны обеспечить образование одинаковых структур. Эти предположения часто оправдываются. Так, например, все щелочные металлы образуют однотипные кристаллы объемно центрированных кубов и, как видно из табл. 26.1, энергия этих решеток мало изменяется в ряду $\text{Li} - \text{Cs}$. Такое же положение имеет место и в металлических сплавах. Так, например, β -латунь содержит медь и цинк в отношении 1:1, и с каждой парой таких атомов в решетке связаны два электрона цинка и один электрон меди, т. е. электронная концентрация β -латуни CuZn равна $3/2$. Известно немало сплавов и интерметаллических соединений с подобной электронной плотностью, большинство из которых обладает близкими свойствами и структурой (объемно центрированный куб).

Достаточно распространены интерметаллические соединения с электронными концентрациями $7/4$ (CuZn_3), $21/19$ (Cu_8Zn_9), которые получили название *электронных* или *соединений Юм—Розери*. Их образование объясняют зонной теорией, согласно которой каждой устойчивой комбинации элементов в данной системе соответствует некоторая предельная электронная емкость энергетических уровней. Дальнейшее заселение электронами этих уровней становится невозможным при достижении определенной концентрации электронов. После достижения этого предела возникает другой тип кристаллической решетки.

Третьей разновидностью интерметаллических соединений следует считать *валентные соединения*, которые образуются при достаточном различии химической и физической природы взаимодействующих атомов. Состав таких соединений обычно определяют правилом валентности; их свойства сходны со свойствами солеобразных веществ. Для них характерны большие тепловые эффекты образования, пониженная электрическую проводимость (часто они бывают полупроводниками) и наличие узких областей гомогенности. Примерами валентных интерметаллидов служат LaSb , LiMgSb , Mg_2Pb и т. д. Рассмотренные выше разновидности интерметаллических соединений не исчерпывают всего многообразия свойств представителей этого класса кристаллических соединений, более детальное их изучение требует специальных знаний.

Соединения с невалентными связями

Уравнение Ван-дер-Ваальса. Ориентационные, индукционные и дисперсионные виды межмолекулярного взаимодействия. Уравнение Леннарда—Джонса. Соединения включения. Цеолиты. Соединения с водородными связями.

Уравнение Ван-дер-Ваальса. В предыдущих главах рассмотрены соединения атомов одного или разных элементов, связанные прочными ковалентными, ионными или металлическими силами химической связи. Пространственное распределение этих сил определяет расположение атомов или ионов в соединении, создавая стройную картину структуры. Однако наряду с этими силами, определяющими основу энергетики и структуры вещества, существуют иные, значительно более слабые *межмолекулярные* или остаточные силы невалентного происхождения. Наличие таких сил проявляется, в частности, в неподчинении газов, находящихся под большим давлением, закону Менделеева—Клапейрона, в способности всех газов конденсироваться при соответствующих температурах и давлениях, в так называемом *эффекте Джоуля—Томсона* (изменение температуры газа, продавливаемого через пористую перегородку).

Учитывая эти силы, голландский физик Я. Ван-дер-Ваальс (1873) предложил формулу

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT,$$

где $\frac{a}{V^2}$ — сила взаимодействия молекул газа (сила Ван-дер-Ваальса), или внутреннее давление газа; b — собственный объем молекул газа. В качестве примера в табл. 27.1 приведены значения коэффициентов a и b для некоторых веществ при давлении 1013 кПа и температуре 273 К. Вычисленные значения внутреннего давления газов, приведенные в табл. 27.1 очень малы; они свидетельствуют о незначительном отклонении этих газов от условий идеальности. Однако именно эти незначительные силы ответственны за изменение температуры большинства газов при продавливании через пористую перегородку, их широко используют в работе холодильных машин.

Таблица 27.1. Константы Ван-дер-Ваальса

Газообразные соединения	$a \cdot 10^{10}, \text{м}^6 \cdot \text{Па}$	$b \cdot 10^{10}, \text{м}^3$	$\frac{a}{V^2} \cdot 10^8$ (при $P_{\text{общ}} = 1013 \text{ гПа}$), Па
N_2	2,81	17,47	55,7
H_2	4,93	11,88	98,3
He	0,07	10,58	142,0
N_2O_4	10,67	19,75	2,1
NH_3	8,42	16,55	1,7
HCl	7,41	18,22	1,5
CO_2	7,25	19,05	1,4
Cl_2	13,11	25,10	2,6

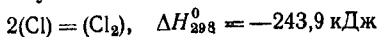
Известно, что любые газы при достаточно низких температурах и высоких давлениях конденсируются в жидкости и кристаллы. В табл. 27.2 приведены температуры кипения и плавления, а также теплоты испарения жидких и плавления твердых форм элементов восьмой группы периодической системы. Из этой таблицы видно, что даже атомы элементов, имеющих полностью заселенные *s*- и *p*-орбитали внешнего уровня (благородные газы), взаимодействуют между собой, образуя конденсированные среды, и что прочность конденсированных форм от He к Rn возрастает, поскольку в той же последовательности возрастают температуры плавления и кипения, а также теплоты испарения и плавления.

Таблица 27.2. Значения температур и теплот фазовых переходов элементов восьмой группы (при 1013 гПа)

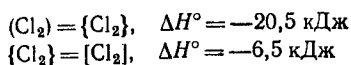
Элементы	T°, C		$\Delta H^\circ, \text{кДж}$	
	кипения	плавления	испарения	плавления
He	-268,93	-272,6	0,08	0,021
Ne	-245,9	-248,6	1,80	0,33
Ar	-185,9	-189,3	6,53	1,17
Kr	-153,2	-157,1	9,04	1,63
Xe	-108,1	-111,8	12,6	2,30
Rn	-63	-71	16,4	2,89

Атомы всех остальных элементов, имеющих недостроенные электронные орбитали, образуют прочные гомо- и гетеросоединения с валентными или ионными связями.

Например, атомы хлора, соединяясь, образуют прочные молекулы:



В этих молекулах в результате возникновения валентных связей атомы хлора имеют по 8 электронов на каждый атом, т. е. полностью заселенные валентные электронные слои. Тем не менее молекулы хлора при снижении температуры и далее экзотермически взаимодействуют между собой, образуя жидкий, а затем твердый хлор:



Сравнивая тепловые эффекты процессов, видим, что первый из них, характеризующий валентное взаимодействие, более чем на порядок превышает остальные, определяющие невалентное, ван-дер-ваальсово взаимодействие.

Виды межмолекулярного взаимодействия. По своей природе силы Ван-дер-Ваальса можно разделить на три типа:

а) взаимодействие полярных молекул (*ориентационный эффект*);

б) возбуждение (индукция) полярными молекулами неполярных молекул с последующим взаимодействием их диполей (*индукционный эффект*);

в) взаимодействие неполярных молекул, возникающее в результате *дисперсионного эффекта*.

Рассмотрим подробнее эти взаимодействия. В 1921 г. П. Кизом создал электростатическую модель невалентного взаимодействия молекул. Согласно этой модели энергия электростатического стяжения молекул, находящихся на расстоянии r и имеющих моменты диполей μ_1 и μ_2 , равна

$$E_K = -\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3kTr^6}, \quad (27.1)$$

где T — температура; k — постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К. Соотношение (27.1) и есть количественная характеристика ориентационного эффекта диполей, из которого следует, что энергия ориентационного взаимодействия уменьшается с повышением температуры и увеличением расстояния между молекулами. Вспомним, что энергия ионного взаимодействия обратно пропорциональна первой степени межъядерного расстояния, энергия валентного взаимодействия — третьей степени, ван-дер-ваальсовы

же силы—шестой степени межмолекулярного расстояния и проявляются лишь на очень коротких расстояниях.

Энергия индукционного взаимодействия между полярной и неполярной молекулами может быть вычислена исходя из представлений П. Дебая (1920), создавшего модель индуцирования (наведения) диполя в неполярной молекуле диполем полярной. Согласно этой модели энергию индукционного взаимодействия E_D определяют из соотношения

$$E_D = -\frac{2\alpha\mu^2}{r^6}, \quad (27.2)$$

где α — поляризуемость неполярной молекулы; μ — момент диполя полярной молекулы. Из соотношения (27.2) видно, что индукционная энергия также обратно пропорциональна шестой степени межмолекулярного расстояния, но в отличие от ориентационной не зависит от температуры. Следует отметить, что индукционный эффект намного слабее ориентационного, так как предварительная поляризация неполярной молекулы требует затраты энергии.

Исходя из представлений Кизома и Дебая оказалось невозможным объяснить все эффекты ван-дер-ваальсова взаимодействия. Так, например, полярные молекулы хлористого водорода HCl ($\mu = 0,309 \cdot 10^{-29}$ Кл·м) конденсируются с незначительным выигрышем энергии:

$$(\text{HCl}) = [\text{HCl}], \quad \Delta H_{298}^0 = -18,16 \text{ кДж}$$

в то время как неполярные молекулы хлора Cl_2 ($\mu = 0$) конденсируются большим энергетическим эффектом:

$$(\text{Cl}_2) = [\text{Cl}_2], \quad \Delta H_{298}^0 = -26,8 \text{ кДж}$$

Из приведенного примера следует, что существует третий способ межмолекулярного стяжения. Даже при абсолютном нуле электроны в атомах находятся в состоянии интенсивного движения относительно ядер и в различные моменты времени происходят случайные смещения центров тяжести положительного и отрицательного зарядов, т. е. возникает короткоживущий момент диполя. Ориентация в пространстве каждого мгновенного диполя случайна, поэтому суммарный эффект такой самопроизвольной, часто повторяющейся в течение длительного времени поляризации равен нулю. Однако электрическое поле в момент существования диполя может либо ориентировать, либо индуцировать диполь одного из соседних атомов. Такие часто появляющиеся и исчезающие (*осциллирующие*) диполи

атомов или молекул взаимодействуют между собой, вызывая стяжение частиц, как и в случае действия ориентационных или индукционных сил. Энергия взаимодействия осциллирующих диполей, названная *дисперсионной* (E_L), может быть вычислена из соотношения, предложенного Лондоном:

$$E_L = -\frac{3\hbar\nu_0\alpha^2}{4r^6}, \quad (27.3)$$

где $\hbar$ — постоянная Планка; ν_0 — частота осцилляции при абсолютном нуле (c^{-1}).

Следует отметить, что дисперсионная энергия может составлять значительную долю от вклада других видов ван-дер-ваальсова взаимодействия. В табл. 27.3 приведены численные значения отдельных сил, составляющих межмолекулярное взаимодействие для различных веществ.

Т а б л и ц а 27.3. Энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия в молекулярных кристаллах веществ

Вещество	$\mu \cdot 10^{29}$, Кл·м	$\hbar\nu_0 \cdot 10^{19}$, кДж	Энергия, кДж/моль		
			E_K	E_D	E_L
He	0	3,92	0	0	0,1
Ar	0	2,47	0	0	7,7
Xe	0	1,84	0	0	15,0
CO	0,033	2,29	10^{-4}	10^{-3}	6,1
HCl	0,347	2,19	2,6	0,77	14,8
NH ₃	0,50	2,56	17,1	2,1	18,9
H ₂ O	0,61	2,89	38,4	2,0	9,5

Так, для неполярных и малополярных атомов и молекул (например, атомы благородных газов, молекулы CO) основной вклад в энергию ван-дер-ваальсова взаимодействия дает дисперсионный эффект. По мере увеличения полярности молекул (HCl, NH₃, H₂O) становится все большим вклад ориентационного эффекта. Удельный вклад индукционного взаимодействия невелик даже у полярных молекул. Способность атомов и молекул к поляризации сказывается на величине энергии дисперсионного взаимодействия.

Из приведенных материалов следует, что энергия межмолекулярного притяжения обратно пропорциональна шестой степени расстояния. Суммируя уравнения 27.1—27.3, получаем выражение для полной энергии ван-дер-

ваальсова стяжения частиц:

$$E'_V = E_K + E_D + E_L = \frac{\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{RT} + 2\alpha\mu^2 + \frac{3h\nu_0\alpha^2}{4}}{r^6} = -\frac{n}{r^6}, \quad (27.4)$$

Однако при очень сильном сближении частиц силы стяжения уступают место отталкиванию, энергия которого E''_V в первом приближении обратно пропорциональна двенадцатой степени межмолекулярного расстояния:

$$E''_V = \frac{m}{r^{12}}. \quad (27.5)$$

Полная энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия E_V равна сумме энергий стяжения (27.4) и отталкивания (27.5):

$$E_V = E'_V + E''_V = -\frac{n}{r^6} + \frac{m}{r^{12}}. \quad (27.6)$$

Если построить график зависимости $E_V = f(r)$, то получится известная кривая потенциальной энергии с минимумом (см. рис. 25.4). Минимуму энергии E^0 на этой кривой отвечает равновесное расстояние r_0 . Касательная, проведенная в точке минимума кривой, должна быть параллельна оси абсцисс, т. е. тангенс угла наклона касательной равен нулю, или, что то же самое, $\frac{dE_V}{dr}$. Отсюда, взяв производную для выражения (27.6), получим

$$\frac{6n}{r_0^7} - \frac{12m}{r_0^{13}} = 0$$

или

$$r_0 = \sqrt[6]{2 \sqrt[6]{m/n}}. \quad (27.7)$$

Величину $\sqrt[6]{m/n}$ в этом выражении, имеющую размерность протяженности, интерпретируют как эффективный диаметр взаимодействующих молекул σ , в пределах которого при столкновении энергия взаимодействия минимальна, тогда выражение (27.7) можно записать так:

$$r_0 = \sqrt[6]{2\sigma}.$$

Продолжая анализ уравнения (27.6), приведем его к виду

$$E_V = 4E_V^0 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (27.8)$$

Выражение (27.8) получило название *уравнения потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия Леннар-*

да — Джонса; оно наиболее применимо при расчете энергии взаимодействия неполярных или малополярных молекул.

Силы межмолекулярного взаимодействия ненаправленные, поэтому при конденсации пара в молекулярные кристаллы образуются структуры, основанные на стремлении молекул более экономно заполнить объем, создать условия для более тесного сближения (вспомним, что ван-дер-ваальсовы силы действуют лишь на очень коротких расстояниях). Поскольку ван-дер-ваальсово взаимодействие очень слабо, твердые тела, образованные за счет этих сил, обладают низкой механической прочностью, легко плавятся, для них характерно высокое давление пара. Например, кристаллический иод плавится при $113,7^{\circ}\text{C}$, давление пара над кристаллами — 13 гПа уже при 73°C . Из гетеросоединений аналогичный пример представляет OsO_4 , молекулярные кристаллы которого плавятся при $39,5^{\circ}\text{C}$ (белая форма) и при 41°C (желтая форма), а расплавленный OsO_4 кипит при $129,5^{\circ}\text{C}$.

Соединения включения. Ван-дер-ваальсово взаимодействие ответственно не только за процессы конденсации однотипных атомов и молекул, но также и за химические превращения. Типичным примером ван-дер-ваальсовых гетеросоединений могут служить гидраты благородных газов. Так, Р. Вийяр получил кристаллогидрат $\text{Ag}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ сжатием Ag до 150 атм над переохлажденной водой. Точно также были получены $\text{Kt}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Xe}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Позже Б. А. Никитиным были разработаны методы соосаждения родственных кристаллосольватов: $\text{Ne}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rn}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ag}\cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, $\text{Rn}\cdot 3\text{ClC}_6\text{H}_4\text{OH}$ и др.

Согласно представлениям Ф. Крамера, образование таких соединений происходит в результате включения атомов благородных газов в крупноячеистые пустоты, образующиеся при кристаллизации воды и ряда органических соединений, т. е. кристаллогидраты благородных газов представляют собой типичные *соединения включения* (или *клатраты*). В кристаллической элементарной ячейке таких гидратов содержится 46 молекул воды и 8 атомов благородного газа. Молекулы воды располагаются в вершинах пентагондодекаэдров, а атомы благородных газов — внутри этих пространственных фигур. Таким образом, теоретическая формула таких кристаллогидратов должна быть $\text{R}\cdot\frac{46}{8}\text{H}_2\text{O}$ (или $\text{R}\cdot 5,75\text{H}_2\text{O}$). В случае криптона такое соединение действительно существует. В некоторых ячейках кристаллогидратов других благородных газов

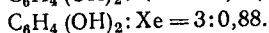
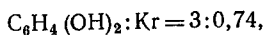
остаются незаполненные места, что и приводит к соединениям состава $R \cdot 6H_2O$ (R —атом благородного газа). Помимо соединений, упомянутых выше, благородные газы могут образовывать молекулярные соединения типа $Ag \cdot nBF_3$ ($n=1, 2, 3, 6, 8, 16$) и др.

Клатраты являются наиболее типичными ван-дер-ваальсовыми невалентными соединениями и достаточно широко представлены в химии. По своей природе они являются промежуточными между твердыми растворами и истинными соединениями. Кристаллическая решетка клатратов построена в виде полостей. Молекулы (или атомы), попадающие в эти полости, оказываются запертыми в них и геометрически, и силами их ван-дер-ваальсового взаимодействия со стенками полости. Энергия такого взаимодействия невелика, она обычно составляет около 20—40 кДж. Однако этой энергии во многих случаях достаточно для стабилизации связей внутри основного каркаса, образующего полости. Соединения включения могут быть как определенного состава (с постоянными соотношениями каркаса и включений), так и неопределенного (типа твердых растворов). Очевидно, что полости каркаса должны иметь размеры, сравнимые с включенными молекулами. Характер полостей определяет специфику соединений включения, которые можно классифицировать следующим образом:

- а) *решетчатые соединения*, в которых полости возникают только при образовании кристаллической решетки;
- б) *молекулярные соединения включения* образуются либо за счет полостей отдельных молекул, либо за счет полостей между цепями высокомолекулярных соединений.

В качестве примера можно привести ряд клатратных соединений гидрохинона $C_6H_4(OH)_2$. При кристаллизации этого соединения из водных и спиртовых растворов под давлением различных газов (O_2 , NO , CH_4 , SO_2 , HCl , HBr , Ag , Kr , Xe , H_2S) или в присутствии некоторых веществ (HCN , CH_3OH) образуются соединения включения, которые даже внешне отличаются от кристаллов чистого гидрохинона. Эти соединения появляются в силу того, что одна из модификаций $C_6H_4(OH)_2$, а именно β -гидрохинон, является кристаллической; в ней каждые три молекулы, связываясь, образуют сферическую полость диаметром около $4 \cdot 10^{-10}$ м. Отверстия, соединяющие соседние полости, имеют размеры значительно меньшие, так что молекулы, попадающие в полости в процессе кристаллизации β -гидрохинона, сравнимы по величине с диаметром этих

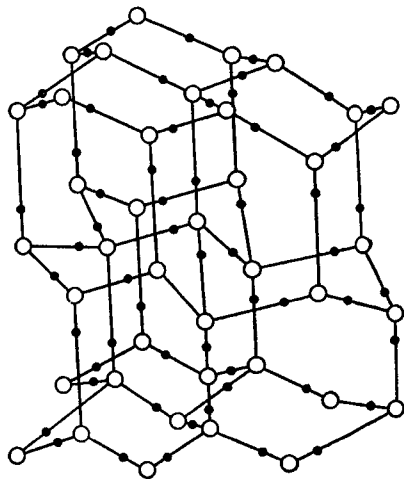
отверстий. Поскольку в образовании каждой полости участвуют 3 молекулы гидрохинона, то соотношение между компонентами соединения включения должно быть равным 3:1. Обычно часть полостей остается пустой, в результате чего соотношение 3:1 выполнимо. Например, для клатратных соединений с благородными газами известны соотношения:



Молекулы большей протяженности, чем $4 \cdot 10^{-10}$ м, не могут образовать клатратных соединений с гидрохиноном,

именно поэтому молекулы $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ не образуют клатрат с гидрохиноном в отличие от CH_3OH . Слишком малые по размерам атомы и молекулы, свободно проходящие через отверстия полостей, соединений включения не образуют (например, атомы гелия).

Лед, как известно, в связи с особенностью структуры молекул воды (вспомним тетраэдрическую симметрию электронных орбиталей атомов кислорода, входящих в состав льда) пронизан полостями в виде шестигранных каналов (рис. 27.1). Это определяет возможность проникновения в ка-



•—1, ○—2

Рис. 27.1. Схема кристаллической решетки льда:

1—водород; 2—кислород

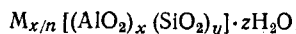
налы небольших по размерам атомов и молекул и образования соединений включения. Когда вода затвердевает в присутствии некоторых газов или легколетучих веществ (например, CHCl_3), образуется структура льда, полости которого включают молекулы этих веществ. Крупные атомы и молекулы искажают структуру льда, делают ее рыхлой. Переход от структуры чистого льда к рыхлой структуре клатрата требует затраты энергии. Если

этот эндотермический процесс перекрывается экзотермическим эффектом образования ван-дер-ваальсовых связей, то получившееся клатратное соединение будет устойчивым.

Среди клатратных соединений выделяют класс гидратов газов, частными примерами которых являются рассмотренные ранее гидраты элементов нулевой группы. Известны две наиболее распространенные структуры гидратов газов. В одной из них в элементарной ячейке клатратного соединения содержится 46 молекул воды, которые образуют 6 больших и 2 малые полости. Эта структура устойчива, если полости заполнены такими молекулами, как Cl_2 , CH_3Cl , SO_2 и др., при атмосферном давлении газов. При заполнении полостей могут образовываться соединения, содержащие 5,76 H_2O , однако обычно наблюдается лишь частичное использование полостей (например, гидрат хлора $\text{Cl}_2 \cdot 7,3\text{H}_2\text{O}$).

Элементарная ячейка второй структуры гидратов газов состоит из 136 молекул воды, которые образуют 8 больших и 16 малых полостей. Примером гидратов такого типа может служить соединение хлороформа CHCl_3 с водой. Предполагают, что образование жидких гидратных кристаллов хлороформа в тканях мозга определяет анестезирующее действие этого соединения.

Цеолиты. Среди неорганических соединений, имеющих ячеистую структуру и способных захватывать в свои полости посторонние молекулы, большой интерес представляют кристаллические *цеолиты*, которые по своей природе являются алюмосиликатами общего состава:



где n — заряд катиона или щелочно-земельного металла M^{n+} .

Важнейшая особенность цеолитов — наличие в их структуре ячеистого каркаса, основа которого представляет собой пространственное повторение группировки AlO_4 , SiO_4 . В каждую такую ячейку, или полость, через имеющиеся в их стенках просветы могут проникать атомы или молекулы различных веществ и удерживаться там силами Ван-дер-Ваальса. Частицы, размеры которых больше величины просветов, не могут проникать внутрь полости, что определяет избирательность захвата, или сорбции, цеолитами молекул того или иного состава. Благодаря этому они широко используются в качестве избирательных, или селективных, *абсорбентов* при очистке от вред-

ных примесей газов и жидкостей, при разделении смесей веществ, близких по свойствам, и т. д.

В качестве примера приведем формулу одного из наиболее распространенных цеолитов — кристаллического алюмосиликата натрия $12(\text{NaAlSiO}_4) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$, который при нагревании до 350°C в вакууме превращается в безводную форму. В этом веществе тетраэдры AlO_4 и SiO_4 , соединяясь между собой, образуют кольца, состоящие из 8 атомов кислорода на каждой стороне кубической ячейки, а у каждого угла — аналогичные кольца из 6 атомов кислорода. Образованная сочленениями тетраэдров каждая большая полость имеет протяженность 1,14 нм и связана с шестью аналогичными ячейками и восемью ячейками, имеющими размеры 0,66 нм. Отверстия в больших полостях имеют размеры 0,42 нм, а в малых — 0,20 нм. Кристаллогидратная вода располагается в этих полостях, после ее удаления остаются пустоты, которые могут служить для включения молекул других веществ. Данный цеолит избирательно адсорбирует молекулы углеводородов с неразветвленными цепями, очень слабо удерживает малые молекулы, но не в состоянии адсорбировать молекулы бензола.

Соединения с водородными связями. Среди сил невалентного взаимодействия большое значение имеет водородная связь, образованная взаимодействием положительно поляризованного атома водорода и отрицательно поляризованными атомами (чаще кислородом), которые могут входить в состав разных или одинаковых молекул. В молекулярных соединениях с водородной связью атомы водорода имеют координационное число, равное двум. Примерами соединений с водородными связями служат вода и лед. Количественной мерой прочности водородной связи в кристаллах льда можно считать энергию сублимации:

$$[\text{H}_2\text{O}] = (\text{H}_2\text{O}), \Delta H_{298}^0 = 50,0 \text{ кДж}$$

Как уже отмечалось, атом кислорода в молекуле воды имеет четыре гибридные орбитали (sp^3 -гибридизация), из них две связывающие, несущие избыточный положительный заряд, и две несвязывающие, несущие избыточный отрицательный заряд. Как результат этого молекулы воды имеют большой момент диполя ($0,613 \cdot 10^{-29}$ Кл·м).

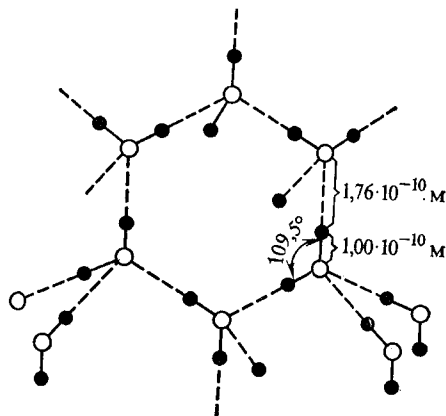
При конденсации молекул в кристалле льда у каждой молекулы возникают четыре водородные связи $\text{O}—\text{H} \dots$



... O—H, как это видно из кристаллической решетки

$$\begin{array}{c} | \\ \text{H} \end{array}$$

льда, изображенной на рис. 27.2. Из схемы следует, что все углы между направлениями связей в кристалле льда тетраэдрические, длина связей и их прочности—разные. Так, длина основной ковалентной связи O—H равна 0,100 нм, а дополнительной (межмолекулярной, водородной) почти в два раза больше — 0,176 нм. Энергия основной связи равна 464 кДж, а водородной 21 кДж. Таким образом, расстояние между атомами кислорода в кристаллах льда равно 0,276 нм. При плавлении это расстояние увеличивается до 0,290 нм. В кристаллах льда координационное число молекул воды, равно четырем, в жидкой воде при 1,5 °С увеличивается до 4,4 при 83 °С—до



●—1, ○—2

Рис. 27.2. Схема водородных связей молекул воды в кристаллической решетке льда:

1—водород; 2—кислород

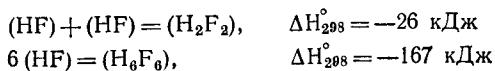
4,9. Причина этого заключается в том, что при плавлении структура льда (рис. 27.2) частично разрушается, появляются «осколочные» молекулы воды, которые заполняют «пустоты» в структуре. С повышением температуры возрастают число «осколков» и степень заполнения ими «пустот» (рост КЧ). Однако одновременно растет и объем «пустот», поэтому плотность воды уменьшается.

Гипотезы о природе и строении воды составляют обширный раздел истории химии. Еще в 1882 г. В. Рентген высказал мысль о том, что вода представляет собой взаимопроникающее образование из льдообразной молекулярной структуры и свободных молекул, образующих «истинную жидкость». В 1933 г. английские исследователи Д. Бернал и Р. Фаулер предложили структуры для двух форм воды.

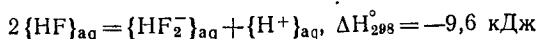
Русский ученый О. Я. Самойлов (1946) предположил, что жидкая вода—это молекулы свободной воды, связанные молекулярными силами в «пустотах» льдообразного каркаса (сходство с клатратной

моделью Л. Полинга). Именно поэтому плотность льда меньше плотности жидкой воды и лед не тонет в воде (это свойство отличает воду от подавляющего большинства веществ); при температуре 0 °С лед имеет плотность 0,9168 г/см³, а вода — 0,99987 г/см³. Из-за «ажурности» структуры льда возможны и другие, более плотные упаковки молекул воды в его кристаллической решетке, которые осуществляются при высоких давлениях и имеют плотность 1,12; 1,03; 1,09; 1,13; 1,5 кг/м³. Седьмая разновидность льда получается при давлении $3,2 \cdot 10^9$ Па и имеет температуру плавления +192 °С.

Возникновение водородной связи имеет место также и в случае аммиака. Известно, что теплота испарения жидкого аммиака, равная 23,3 кДж/моль, по существу и есть энергия разрыва водородных связей, поскольку каждая молекула аммиака имеет одну неиспользованную МО. Другим характерным примером соединений с водородными связями могут служить молекулы фтористого водорода, которые при конденсации и полимеризации связываются прочными водородными связями

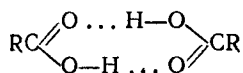


а в водном растворе образуют устойчивые ионы HF_2^-



Средняя энергия водородной связи HF в газовой фазе около 33,5 кДж/моль, максимальная — 56,5 кДж/моль. Фтористый водород в отличие от других галогеноводородов легко конденсируется в жидкость (температура кипения 19,6 °С), что также связано с наличием водородной связи. В жидком HF энергия водородной связи равна 29 кДж/моль.

В органической химии примером соединений с водородными связями могут служить карбоновые кислоты $\text{R}-\text{COOH}$. Как в газовой, так и в жидкой фазах они существуют, как правило, в виде димеров, образованных за счет водородных связей:



Если энергия ковалентной связи в карбоновых кислотах лежит в пределах 15—30 кДж, то энергия водородной связи в 15—20 раз слабее.

Заканчивая изложение материала о соединениях с невалентными связями, следует отметить, что слабые взаимодействия атомов и молекул в отличие от валентных имеют место в любых химических соединениях между любыми частицами, расположенными достаточно близко друг к другу. Это обстоятельство заставляет учитывать силы Ван-дер-Ваальса во всех случаях, когда необходим достаточно строгий расчет энергии химической связи в молекулах, жидкостях и кристаллических структурах.

Приложения

I. Греческий алфавит

Написание букв	Название букв	Написание букв	Название букв
$A\alpha$	áльфа	$N\nu$	ни (ню)
$B\beta$	бéта	$\Xi\xi$	кси
$\Gamma\gamma$	гáмма	Oo	омикрон
$\Delta\delta$	дéльта	$\Pi\pi$	пи
$E\epsilon$	éпсилон	$\rho\rho$	ро
$Z\zeta$	дзéта	$\Sigma\sigma$	сiгма
$\eta\eta$	эта	$T\tau$	тáу
$\theta\theta\theta$	тéта	$\Upsilon\upsilon$	йпсилон
$I\iota$	йóта	$\Phi\phi$	фи
$K\kappa$	кáппа	$\chi\chi$	хи
$\Lambda\lambda$	лáмбда	$\Psi\psi$	пси
$M\mu$	ми (мю)	$\Omega\omega$	oméга

II. Основные физические постоянные

Постоянная	Символ	Значение	Единицы СИ
Скорость света в вакууме	c	2,997925	$\times 10^8$ м·с ⁻¹
Элементарный заряд	e	1,60210	10^{-19} Кл
Постоянная Авогадро (по углеродной шкале)	N_A	6,02252	10^{23} моль ⁻¹

Постоянная	Символ	Значение	Единицы СИ
Масса покоя:			
электрона	m_e	9,1091	10^{-31} кг
протона	m_p	1,67252	10^{-27} кг
нейтрона	m_n	1,67474	10^{-27} кг
Постоянная Фарадея	F	9,64870	10^4 Кл·моль $^{-1}$
Постоянная Планка	h	6,6256	10^{-34} Дж·с
Универсальная газовая постоянная	R	8,3143	1 Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$
Постоянная Больцмана	k	1,38054	10^{-23} Дж·К $^{-1}$

III. Элементарные частицы

Семейство	Символ	Название	Масса $\cdot 9,1 \cdot 10^{-31}$, кг	Заряд $\cdot 1,6 \cdot 10^{-19}$, Кл	Спин	Продолжительность жизни, с
Лептоны	e^-	Электрон	1	-1	$1/2$	Стабильный
	e^+	Позитрон	1	+1	$1/2$	»
	γ	Фотон	0	0	1	»
	ν	Нейтрино	0	0	$1/2$	»
Нуклоны	p	Протон	1836	+1	$1/2$	» $1,1 \cdot 10^8$
	n	Нейтрон	1839	0	$1/2$	
Мезоны	$\mu^\pm$	Мю-мезон	206,8	± 1	$1/2$	$2,2 \cdot 10^{-6}$
	$\pi^\pm$	Пи-мезон	273,2	± 1	0	$2,5 \cdot 10^{-8}$
	π^0	Пи-мезон	264,4	0	0	$\sim 10^{-16}$
	K^+	К-мезон	966,6	+1	0	$\sim 10^{-8}$
	K^0	К-мезон	974,4	0	0	$\sim 10^{-10}$ (-7)
Гипероны	Λ^0	Ламбда-гиперон	2181	0	$1/2$	$2,8 \cdot 10^{-10}$
	Σ^+	Сигма-гиперон	2328	+1	$1/2$	$\sim 5 \cdot 10^{-11}$
	Σ^-	Сигма-гиперон	2343	-1	$1/2$	$\sim 10^{-10}$
	Ξ	Кси-гиперон	2584	-1	$1/2$	$\sim 10^{-10}$

IV. Термодинамические величины для простых веществ, соединений и ионов в водных растворах и в жидком аммиаке

Формула для вычисления теплоемкости

$$C_p^0 = a + bT + c'T^2$$

Вещество	$\Delta H_f^0, 298'$ кДж/моль	S_{298}^0 Дж/(моль·К)	Теплоемкость, Дж/(моль·К)				Температур- ный интервал, К
			Коэффициенты уравнения			$C_p^0, 298$	
			$C_p = \Phi(T)$				
			a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$		
Простые вещества							
Ag (кр)	0	42,69	23,97	5,28	-0,25	25,48	273—1234
Al (кр)	0	28,31	20,67	12,39	—	24,34	298—933
As (кр)	0	35,1	21,9	9,29	—	24,64	298—1100
Au (кр)	0	47,45	23,68	5,19	—	25,23	298—1336
B (кр)	0	5,87	6,44	18,4	—	11,96	273—1200
Ba-α	0	(64,9)	22,26	13,8	—	26,36	298—643
Ba-β	—	—	10,45	29,3	—	—	643—983
Be (кр)	0	9,54	19,0	8,87	-3,43	16,44	298—1173
Bi (кр)	0	56,9	18,79	22,59	—	25,52	298—544
Br ₂ (ж)	0	152,3	—	—	—	75,71	298
Br ₂ (г)	30,92	245,35	37,20	0,71	-1,19	36,0	298—1500
C (алмаз)	1,897	2,38	9,12	13,22	-6,19	6,07	298—1200
C (графит)	0	5,74	17,15	4,27	-8,79	8,53	298—2300
Ca-α	0	41,62	22,2	13,9	—	26,28	273—713
Cd-α	0	51,76	22,22	12,30	—	25,90	273—594
Cl (г)	121,3	165,09	23,14	-0,67	0	21,84	298—200
Cl ₂ (г)	0	223,0	36,69	1,05	-2,52	33,84	273—1500
Co-α	0	30,04	21,38	14,31	-0,88	24,6	298—650

Cr (кр)	0	23,76	24,43	9,87	-3,68	23,35	298—1823
Cs (кр)	0	84,35	—	—	—	31,4	298—303
Cu (кр)	0	33,30	22,64	6,28	—	24,51	298—1356
D (r)	221,68	123,24	—	—	—	20,79*	—
D ₂ (r)	0	144,9	27,40	4,30	-0,40	29,20	500—2000
F ₂ (r)	0	202,9	34,69	1,84	-3,35	31,32	273—2000
Fe-α	0	27,15	19,25	21,0	—	25,23	298—700
Ga (кр)	0	41,09	—	—	—	26,10	298
Ge (кр)	0	42,38	23,8	16,8	—	(28,8)	298—1213
H (r)	217,9	114,6	—	—	—	20,79*	—
H ₂ (r)	0	130,6	27,28	3,26	0,502	28,83	298—3000
HD (r)	0,155	143,7	25,93	4,50	2,80	29,20	500—2000
Hg (ж)	0	76,1	—	—	—	27,82	298
Hg (r)	60,83	174,9	—	—	—	20,79*	—
I ₂ (кр)	0	116,73	40,12	49,79	—	54,44	298—387
I ₂ (r)	62,24	260,58	37,40	0,59	-0,71	36,9	298—3000
In (кр)	0	(58,1)	20,26	21,6	—	26,7	298—430
K (кр)	0	64,35	—	—	—	29,96	298—336
Li (кр)	0	28,03	12,76	35,98	—	23,64	273—454
Mg (кр)	0	32,55	22,3	10,64	-0,42	24,8	298—923
Mn-α	0	31,76	23,85	14,14	-1,59	26,32	298—1000
Mo (кр)	0	28,58	22,93	5,44	—	23,75	298—1800
N ₂ (r)	0	191,5	27,87	4,27	—	29,10	298—2500
Na (кр)	0	51,42	20,92	22,43	—	28,22	298—371
Ni-α	0	29,86	16,99	29,46	—	26,05	298—630
O (r)	247,4	160,95	—	—	—	21,90	298
O ₂ (r)	0	205,03	31,46	3,39	-3,77	29,36	298—3000
O ₃ (r)	142,3	238,8	47,03	8,03	-9,04	39,20	298—1000
P (бел.)	0	44,35	—	—	—	23,22	273—317
P (красн.)	-18,41	(22,6)	19,83	16,32	—	20,83	298—800
P ₂ (r)	141,5	218,1	35,86	1,15	-3,68	31,92	273—2000
Pb (кр)	0	64,9	23,93	8,70	—	26,82	273—600

Вещество	$\Delta H_f^0, 298'$ кДж/моль	S_{298}' Дж/(моль·К)	Теплоемкость, Дж/(моль·К)				Температур- ный интервал, К
			Коэффициенты уравнения			$C_p^0, 298$	
			a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$		
Pt (кр)	0	41,8 (76,2)	24,02	5,61	—	26,57	298—1900
Rb (кр)	0	32,55	—	—	—	30,42	273—312
S (монокл.)	0,30	31,88	14,90	29,08	—	23,64	368—392
S (ромб.)	0	227,7 (129,1)	14,98	26,11	—	22,60	273—368,6
S ₂ (г)	0	(45,69)	36,11	1,09	—3,52	32,47	273—2000
Sb (кр)	0	42,44	23,1	7,28	—	25,43	298—903
Se (кр)	0	18,72	18,95	23,01	—	25,36	273—493
Si (кр)	0	51,4	24,02	2,58	—4,23	19,8	273—1174
Sn (бел.)	0	54,4	18,49	26,36	—	26,36	273—505
Sr (кр)	0	49,71	23,43	5,73	—	25,1	298—508
Te (кр)	0	53,39	23,8	6,28	—	25,6	273—620
Th (кр)	0	30,66	21,67	19,0	—	27,33	298—1500
Ti-α	0	64,22	22,09	10,04	—	25,0	298—1155
Tl-α	0	50,33	22,01	14,48	—	26,40	273—505
U (кр)	0	32,76	14,18	33,56	2,93	27,5	298—935
W (кр)	0	41,59	24,02	3,18	—	24,8	273—2000
Zn (кр)	0	38,9	22,38	10,04	—	25,48	273—693
Zr-α	0	—	28,58	4,69	—3,81	25,15	298—1135
Неорганические соединения							
AgBr (кр)	—99,16	107,1	33,18	64,43	—	52,38	298—691
AgCl (кр)	—126,8	96,07	62,26	4,18	—11,30	50,78	273—725
AgI-α	(—64,2)	114,2	24,35	100,8	—	54,43	273—423

AgNO ₃ -α	-120,7	140,9	36,65	189,1	—	(93,05)	273—433
Ag ₂ O (кр)	-30,56	121,7	55,48	29,46	—	65,56	298—500
Ag ₂ S-α	(-33,2)	(140,6)	42,38	110,5	—	75,31	273—448
Ag ₂ SO ₄ (кр)	-713,1	199,9	96,7	117	—	131,4	298—597
AlBr ₃ (кр)	-526,2	184	78,41	78,08	—	102,5	298—370
AlCl ₃ (кр)	-697,4	167,0	55,44	117,15	—	89,1	273—453
AlF ₃ -α	-1488	66,48	72,26	45,86	-9,62	75,10	298—727
Al ₂ O ₃ (корунд)	-1675	50,94	114,56	12,89	-34,31	79,0	298—1800
Al ₂ (SO ₄) ₃ (кр)	-3434	239,2	366,3	62,6	-111,6	259,3	298—1100
AsCl ₃ (г)	-299,2	327,2	82,1	1,00	-5,94	75,7	298—2000
As ₂ O ₃ (кр)	(-656,8)	107,1	35,02	203,3	—	95,65	273—548
As ₂ O ₅ (кр)	-918,0	105,4	—	—	—	117,5	298
BCl ₃ (г)	-395,4	289,8	70,54	11,97	-10,21	62,63	298—1000
BF ₃ (г)	-1110	254,2	52,05	28,03	-8,87	50,53	298—1000
B ₂ O ₃ (кр)	-1264	53,85	36,53	106,3	-5,48	62,97	298—723
BaCO ₃ (кр)	-1202	112,1	86,90	49,0	-11,97	85,35	273—1040
BaCl ₂ (кр)	-859,8	125,5	71,13	13,97	—	75,3	273—1198
Ba(NO ₃) ₂ (кр)	-991,6	213,7	125,7	149,4	-16,78	150,9	298—850
BaO (кр)	-556,6	70,3	53,30	4,35	-8,30	47,23	298—1270
Ba(OH) ₂ (кр)	-946,1	103,8	70,7	91,6	—	97,9	298—680
BaSO ₄ (кр)	-1465	131,8	141,4	—	-35,27	101,8	273—1300
BeO (кр)	(-598,7)	14,10	35,36	16,74	-13,26	25,4	273—1175
BeSO ₄ (кр)	-1196	90,0	—	—	—	88	298
B ₁₂ O ₃ (кр)	-578,0	151,2	103,51	33,47	—	113,5	298—800
CO (г)	-110,5	197,4	28,41	4,10	-0,46	29,15	298—2500
CO ₂ (г)	-393,51	213,6	44,14	9,04	-8,53	37,13	298—2500
COCl ₂ (г)	-223,0	289,2	67,16	12,11	-9,03	60,67	298—1000
COS (г)	-137,2	231,5	48,12	8,45	-8,20	41,63	298—1800
CS ₂ (ж)	87,8	151,0	—	—	—	75,65	298
CS ₂ (г)	115,3	237,8	52,09	6,69	-7,53	45,65	298—1800
CaC ₂ -α	-62,7	70,3	68,62	11,88	-8,66	62,34	298—720
CaCO ₃ (кальцит)	-1206	52,9	104,5	21,92	-25,94	81,85	298—1200

Вещество	$\Delta H_f^\circ, 298^\circ$ кДж/моль	S_{298}° Дж/(моль·К)	Теплоемкость, Дж/(моль·К)					Температур- ный интервал, К
			Коэффициенты уравнения $C_p^\circ = \varphi(T)$				$C_p^\circ, 298$	
			a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	$C_p^\circ, 298$		
CaCl ₂ (кр)	(-785,8)	113,8	71,88	12,72	-2,5	72,61	298—1055	
CaF ₂ ·α	-1214	68,87	59,83	30,46	1,96	67,03	298—1000	
Ca(NO ₃) ₂ (кр)	-936,9	193,2	122,9	154	-17,28	149,4	298—800	
CaO (кр)	-635,1	39,7	49,63	4,52	-6,95	42,80	298—1800	
Ca(OH) ₂ (кр)	-986,2	(83,4)	105,2	12,0	-19,0	87,5	298—600	
CaHPO ₄ (кр)	-1820	88	—	—	—	—	—	
CaHPO ₄ ·2H ₂ O (кр)	-2409	167	—	—	—	97,1*	293	
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ (кр)	-3114,5	189,5	—	—	—	—	—	
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O (кр)	-3418	(259,8)	—	—	—	259,2	298—1373	
Ca ₃ (PO ₄) ₂ ·α	-4125	240,9	201,8	166	-20,92	231,6	273—1000	
CaS (кр)	-478,3	56,5	42,68	15,90	—	47,40	299—1400	
CaSO ₃ (ангидрит)	-1424	106,7	70,21	98,74	—	99,66	273—841	
CdCl ₂ (кр)	-389,0	115,3	61,25	40,17	—	73,22	273—1200	
CdO (кр)	-256,1	54,8	40,38	8,70	—	43,43	273—1273	
CdS (кр)	-144,3	71,0	54,0	3,8	—	55,2	298—1273	
CdSO ₄ (кр)	-925,9	(123,1)	77,32	77,40	—	99,60	298—2000	
Cl ₂ O (г)	75,7	266,3	53,18	3,35	-7,78	45,6	298—1500	
ClO ₂ (г)	104,6	251,3	48,28	7,53	-7,74	41,8	298—1000	
CoCl ₂ (кр)	-325,4	106,6	60,29	61,09	—	78,6	298—700	
CoSO ₄ (кр)	-867,9	113,3	125,9	41,51	—	138	286—319	
CrCl ₃ (кр)	-554,8	122,9	81,34	29,41	—	91,8	—	
CrO ₃ (кр)	-594,5	72	—	—	—	—	—	
Cr ₂ O ₃ (кр)	-1141	81,1	119,4	9,20	-15,65	104,6	350—1800	

CsCl (kp)	-432,9	100,0	49,79	9,54	—	52,63	298—918
CsI (kp)	-336,7	130	48,53	11,21	—	51,87	298—894
CsOH (kp)	-406,5	77,8	—	—	—	—	—
CuCl (kp)	-134,7	91,6	43,9	40,6	—	56,1	273—695
CuCl ₂ (kp)	-205,9	113	64,52	50,21	—	79,5	273—773
CuO (kp)	(-165,3)	42,64	38,79	20,08	—	44,78	298—1250
CuS (kp)	-48,5	66,5	42,05	11,05	—	47,82	273—1273
CuSO ₄ (kp)	-771,1	113,3	78,53	71,96	—	100,0	298—900
Cu ₂ O (kp)	-167,36	93,93	62,34	23,85	—	63,64	298—1200
Cu ₂ S (kp)	-82,01	119,24	39,24	130,54	—	76,24	298—376
D ₂ O (r)	-249,20	198,40	—	—	—	34,27	298
D ₂ O (ж)	-294,61	72,36	—	—	—	82,42	298
FeCO ₃ (kp)	-747,68	92,88	48,66	112,13	—	82,13	298—855
FeO (kp)	-263,68	58,79	52,80	6,24	-3,1	48,12	298—1600
Fe ₂ O ₃ (kp)	-821,32	89,96	97,74	72,13	-12,89	103,70	298—1000
Fe ₃ O ₄ (kp)	-1117,71	151,46	167,03	78,91	-41,82	143,40	298—900
FeS (kp)	-95,40	67,36	21,71	110,50	—	50,54	298—400
FeSO ₄ (kp)	-922,57	107,53	—	—	—	100,54	298
FeS ₂ (kp)	-177,40	53,14	74,81	5,52	-12,76	61,92	298—1000
Ga ₂ O ₃ (kp)	-1077,38	84,64	—	—	—	92,05	298
GeO ₂ (kp)	-539,74	52,30	46,86	30,0	—	52,09	298—1300
HBr (r)	-35,98	198,40	26,15	5,86	1,09	29,16	298—1600
HCN (r)	130,54	201,79	39,37	11,30	-6,02	35,90	298—2500
HCl (r)	-92,30	186,70	26,53	4,60	1,09	29,16	298—2000
HNO ₃ (ж)	-173,0	156,16	—	—	—	109,87*	300
HNO ₃ (r)	-133,90	266,39	—	—	—	58,58*	300
HF (r)	-268,61	173,51	27,70	2,93	—	29,16	298—2000
HI (r)	25,94	206,30	26,32	5,94	0,92	29,16	298—1000
H ₂ O (r)	-241,81	188,74	30,00	10,71	0,33	33,56	298—2500
H ₂ O (ж)	-285,84	69,96	—	—	—	75,31	298
H ₂ O (kp)	-291,85	(39,33)	-0,197	140,16	—	—	≤273
H ₂ O ₂ (ж)	-187,02	105,86	53,60	117,15	—	88,41	298—450

Вещество	$\Delta H_f^\circ, 298^\circ$ кДж/моль	S_{298}° Дж/(моль·К)	Теплоемкость, Дж/(моль·К)				$C_p^\circ, 298$	Температур- ный интервал, К
			Коэффициенты уравнения $C_p^\circ = \varphi(T)$					
			a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$			
H ₂ S (г)	-20,15	205,64	29,37	15,40	—	33,93	298—1800	
H ₂ SO ₄ (ж)	-811,30	156,90	—	—	—	137,57	298	
H ₃ PO ₄ (ж)	(-1271,94)	200,83	—	—	—	106,10	298	
H ₃ PO ₄ (кр)	-1283,65	176,15	—	—	—	—	—	
HgBr ₂ (кр)	-169,45	162,76	—	—	—	—	—	
HgBr ₂ (кр)	-206,77	212,97	—	—	—	—	—	
HgCl ₂ (кр)	-230,12	144,35	64,02	43,10	—	76,60	273—553	
Hg ₂ Cl ₂ (кр)	-264,85	195,81	92,47	30,96	—	101,67	273—798	
Hg ₂ Cl ₂ (кр)	-105,44	176,36	72,84	16,74	—	77,82	273—403	
HgI ₂ -α	-90,37	73,22	—	—	—	45,73*	278—371	
HgO (красн.)	-58,16	81,59	45,61	15,27	—	50,21	278—853	
HgS (красн.)	-742,0	200,83	—	—	—	131,80*	273—307	
Hg ₂ SO ₄ (кр)	-926,76	112,97	—	—	—	93,72*	273—373	
In ₂ O ₃ (кр)	-2907,88	280,75	—	—	—	280,33*	298—373	
In ₂ (SO ₄) ₃ (кр)	-2465	204,50	234,10	82,34	-58,41	193,00	298—1000	
KAl(SO ₄) ₂ (кр)	-392,04	96,65	48,37	13,89	—	53,62	298—543	
KBr (кр)	-335,85	82,68	41,38	21,76	3,22	51,49	298—1000	
KCl (кр)	-391,20	142,97	—	—	—	100,25*	289—371	
KClO ₃ (кр)	-327,61	104,35	50,63	8,16	—	55,06	273—955	
KI (кр)	-813,37	171,71	—	—	—	119,25*	287—318	
KMnO ₄ (кр)	-492,71	132,93	60,88	118,83	—	96,27	273—401	
KNO ₃ -α	-425,93	59,41	—	—	—	—	—	
KOH (кр)	-1383	200,0	—	—	—	146,0	298	
K ₂ CrO ₄ (кр)	-2033	291,21	179,08	171,54	—	219,70	298—671	
K ₂ Cr ₂ O ₇ (кр)								

K ₂ SO ₄ (кп)	—1433,44	175,73	120,37	99,58	—17,82	129,90	287—371
LaCl ₃ (кп)	—1070,69	144,35	—	—	—	—	—
Li ₂ CO ₃ (кп)	—1215,87	90,37	—	—	—	97,40	298
LiCl (кп)	—408,78	58,16	46,02	14,18	—	51,0	273—887
LiOH (кп)	—487,80	42,81	50,17	34,48	—9,5	49,58	298—700
LiNO ₃ (кп)	—482,33	105,44	38,37	150,62	—	80,12	273—523
Li ₂ SO ₄ (кп)	—1434,28	148,0	—	—	—	—	—
MgCO ₃ (кп)	—1096,21	65,69	77,91	57,74	—17,41	75,52	298—750
MgCl ₂ (кп)	—641,83	89,54	79,08	5,94	—8,62	71,03	298—900
MgO (кп)	—601,24	26,94	42,59	7,28	—6,19	37,41	298—1100
Mg(OH) ₂ (кп)	—924,66	63,14	54,56	66,11	—	76,99	298—600
MgSO ₄ ·6H ₂ O (кп)	—3083	352,0	—	—	—	348,1	298
MnCO ₃ (кп)	—894,96	85,77	92,01	38,91	—19,62	81,50	298—700
MnCl ₂ (кп)	—468,61	117,15	75,48	13,22	—5,73	72,86	273—923
MnO (кп)	—384,93	60,25	46,48	8,12	—3,68	44,83	298—2000
MnO ₃ (кп)	—519,65	53,14	69,45	10,21	—16,23	54,02	273—773
Mn ₂ O ₃ (кп)	—959,81	110,46	103,50	35,06	—13,51	107,70	273—1000
Mn ₃ O ₄ (кп)	—1386,58	148,53	144,90	45,27	—9,2	139,70	298—1350
MnS (кп)	—205,02	78,23	47,70	7,53	—	49,96	298—1800
NH ₃ (г)	—46,19	192,50	29,80	25,48	—1,67	35,65	298—1800
NH ₃ (ж)	—69,87	—	—	—	—	80,75	298
NH ₄ Cl-β	—315,39	94,56	49,37	133,89	—	84,10	298—458
NH ₄ Al(SO ₄) ₂ (кп)	—2347	216,20	—	—	—	226,40	298
(NH ₄) ₂ SO ₄ (кп)	—1179,30	220,30	103,64	281,16	—	187,07	275—600
NH ₄ NO ₃ (кп)	—365,10	150,60	—	—	—	139,30	298
NO (г)	90,37	210,62	29,58	3,85	—0,59	29,83	298—2500
NO ₂ (г)	33,89	240,45	42,93	8,54	—6,74	37,11	298—2000
N ₂ O (г)	81,55	220,0	45,69	8,62	—8,53	38,71	298—2000
N ₂ O ₄ (г)	9,37	304,3	83,89	39,75	—14,9	78,99	298—1000
N ₂ O ₅ (г)	(12,8)	—	—	—	—	—	—
NOCl (г)	52,59	263,5	44,89	7,7	—6,95	39,37	298—2000
NaAlO ₂ (кп)	—1133,0	70,71	87,95	17,7	—17,74	73,3	298—1900

Вещество	$\Delta H_f^\circ, 298^\circ$ кДж/моль	S_{298}° Дж/(моль·К)	Теплоемкость, Дж/(моль·К)					Температур- ный интервал, К
			Коэффициенты уравнения $C_p^\circ = a + b \cdot 10^3 + c' \cdot 10^{-5}$			$C_p^\circ, 298$		
			a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$			
NaBr (кр)	359,8	83,7	49,66	8,79	—	52,3	298—550	
NaC ₂ H ₃ O ₂ (кр)	—710,4	123,1	—	—	—	80,33	298	
NaCl (кр)	—410,9	72,36	45,94	16,32	—	50,79	298—1073	
NaF (кр)	—570,3	51,3	43,51	16,23	—1,38	46,82	298—1265	
NaHCO ₃ (кр)	—947,4	102,1	—	—	—	87,72	298	
NaI (кр)	—287,9	91,2	52,30	6,78	—	54,31	298—936	
NaNO ₃ -α	—466,5	116,3	25,69	225,94	—	93,05	298—550	
NaOH-α	—426,6	64,18	7,34	125,0	13,38	59,66	298—566	
NaOH (ж)	$\Delta H_{805}^{пл} = 6,36$	—	89,58	—5,86	—	—	595—1000	
Na ₂ B ₄ O ₇ (кр)	—3290	189,5	—	—	—	186,8	298	
Na ₂ CO ₃ -α	—1129	136,0	70,63	135,6	—	110,0	298—723	
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	—4077	2172	—	—	—	536	298	
Na ₂ CO ₃ (ж)	$\Delta H_{1127}^{пл} = 33,0$	—	—	—	—	188,3*	> 1127	
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	—5297	—	—	—	—	557,0	298	
Na ₂ O (кр)	—430,6	71,7	65,69	22,59	—	72,43	298—1100	
Na ₂ O ₂ (кр)	—510,9	93,3	69,87	65,26	—	89,33	298—865	
Na ₂ S (кр)	—389,1	94,1	82,88	68,61	—	103,22	298—1000	
Na ₂ SO ₃ (кр)	—1090	146,0	—	—	—	120,1	298	
Na ₂ SO ₄ -α	—1384	149,4	65,0	220,9	—	130,8	298—518	
Na ₂ SO ₄ -β	—	—	121,6	80,92	—	—	518—1157	
Na ₂ SO ₄ (ж)	$\Delta H_{1157}^{пл} = 24,06$	—	—	—	—	197,4*	1157—1850	
Na ₂ S ₂ O ₃ -α	—1117	—	—	—	—	146,0	298	
Na ₂ SiF ₆ (кр)	—2849,7	214,64	—	—	—	—	—	

Na_2SiO_3 (кр)	—1518	113,8	130,3	40,17	—27,02	111,8	298—1360
$\Delta H_{1800}^{\text{пл}} = 52,30$		—	—	—	—	179,1*	1360—1800
Na_2SiO_3 (ж)	—2398	164,8	185,69	70,54	—44,64	156,6	298—1148
$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (кр)		—	—	—	—	260,87*	1148—1800
$\Delta H_{1148}^{\text{пл}} = 35,4$		—	—	—	—	215,9	298—845
$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (ж)	—3283,6	238,5	192,25	123,46	—11,63	390,8*	> 1300
$\text{Na}_3\text{AlF}_6\alpha$		—	—	—	—	—	—
$\Delta H_{1300}^{\text{пл}} = 115,5$		—	—	—	—	—	—
Na_3AlF_6 (ж)	—192,5	224,7	—	—	—	—	—
Na_3PO_4 (кр)	—239,7	38,07	—20,88	157,23	16,28	44,27	298—523
$\text{NiO}\alpha$	—92,88	67,36	38,70	53,56	—	54,68	298—600
NiS (кр)	—889,1	97,1	125,9	41,58	—	138,3	298—1200
NiSO_4 (кр)	—277,0	311,7	80,12	3,1	—7,99	72,05	298—1000
PCl_3 (г)	—369,45	362,9	129,5	2,92	—16,4	111,9	298—1500
PCl_5 (г)	—3096	280	70,08	451,9	—	204,8	298—631
P_4O_{10} (кр)	—277,0	161,4	77,78	9,2	—	80,54	298—643
PbBr_2 (кр)	—700	130,96	51,84	119,7	—	87,51	286—800
PbCO_3 (кр)	—359,1	136,4	66,78	33,47	—	76,78	298—700
PbCl_2 (кр)	—175,1	176,4	75,31	19,66	—	81,17	298—685
PbI_2 (кр)	—217,86	67,4	37,87	26,78	—	45,86	298—1000
PbO (ж.пл.)	—276,6	76,44	53,14	32,64	—	62,89	298—1000
PbO_2 (кр)	—734,5	211,3	—	—	—	147,0	298—1000
Pb_2O_4 (кр)	—94,28	91,20	37,32	—	—2,05	35,02	298—900
PbS (кр)	—918,1	147,28	45,86	129,70	17,57	104,3	298—1100
PbSO_4 (кр)	—118	130	—	—	—	—	—
PtCl_2 (кр)	—226	209	—	—	—	—	—
PtCl_4 (кр)	—1472,77	142,26	—	—	—	—	—
RaSO_4 (кр)	—296,9	248,1	42,55	12,55	—5,65	39,87	298—1800
SO_2 (г)	—389,1	217,2	—	—	—	131,8*	219—342
SO_2Cl_2 (ж)	—358,7	311,3	53,72	79,50	—	77,4	298—500
SO_2Cl_2 (г)	—395,2	256,23	57,32	26,86	—13,05	50,63	298—1200
SO_3 (г)	—382,2	186,2	43,1	213,8	—	106,7	273—346
SbCl_3 (кр)	—700	123,0	79,91	71,55	—	101,25	273—930
Sb_2O_3 (кр)							

Вещество	$\Delta H_f^{\circ}, 298^{\circ}$ кДж/моль	S_{298}° Дж/(моль·К)	Теплоемкость, Дж/(моль·К)				$\theta_p, 298$	Температур- ный интервал, К
			Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = \Phi(T)$					
			a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$			
Sb_2O_5 (кр)	—880	125,1	—	—	—	117,7	298	
Sb_2S_3 (черн.)	—160	166,6	101,3	55,20	—	117,75	273—821	
$SiCl_4$ (ж)	—671,4	239,7	—	—	—	145,3*	298—331	
SiF_4 (г)	—1548	281,6	91,46	13,26	—19,66	73,37	298—1000	
SiO_2 (кварц- α)	—859,3	42,09	46,94	34,31	—11,3	44,48	298—848	
SiO_2 (кварц- β)	—	—	60,29	8,12	—	—	848—2000	
SiO_2 (тридимит- α)	—856,9	43,93	13,68	103,8	—	44,68	298—390	
SiO_2 (тридимит- β)	—	—	57,07	11,05	—	—	390—2000	
SiO_2 (кристобалит- α)	—857,7	43,26	17,91	88,12	—	44,18	298—500	
SiO_2 (кристобалит- β)	—	—	60,25	8,24	—	—	500—2000	
$SnCl_2$ (кр)	—349,6	136,0	67,78	38,74	—	79,4	298—520	
$SnCl_4$ (ж)	—544,9	258,5	—	—	—	165,2*	298—388	
SnO (кр)	—286	56,74	39,96	14,64	—	44,31	298—1273	
SnO_2 (кр)	—580,8	52,34	73,89	10,04	—21,59	52,59	273—1500	
SnS (кр)	—101,8	77,0	35,69	31,30	3,77	149,25	298—875	
$SrSO_4$ (кр)	—1444	121,7	91,2	55,65	—	107,8	288—1500	
$TeCl_4$ (кр)	—323,0	217,5	—	—	—	138,5*	298—497	
TeO_3 (кр)	—325,5	73,7	57,95	28,74	—	66,48	298—1000	
$Th(OH)_4$ (кр)	—1763,6	133,9	—	—	—	—	—	
ThO_2 (кр)	—1231	65,24	66,27	12,05	—6,69	62,34	298—1800	
$TiCl_4$ (ж)	—800	249	—	—	—	156,9*	285—410	
$TiCl_4$ (г)	—759,8	352	106,5	1,0	—9,87	95,69	298—2000	
TiO_2 (рутил)	—943,9	50,23	71,71	4,1	—14,64	56,44	298—1800	
TiO_2 (анатаз)	—	49,90	72,01	4,52	—15,02	56,44	298—1300	

TiCl (кр)	-204,97	111,2	50,21	8,37	—	52,72	298—700
TiCl (г)	-68,41	255,6	37,4	—	-1,05	36,23	298—2000
Ti ₂ O (кр)	-178	99,5	—	—	—	—	298
UF ₄ (кр)	-1854	151,2	—	—	—	117,6	298
UF ₆ (кр)	-2163	227,8	—	—	—	166,75	298
UF ₆ (г)	-2113	379,7	149,0	8,45	-19,37	129,7	298—1000
UO ₂ (кр)	-1084,5	77,95	80,33	6,78	-16,56	63,76	298—1500
U ₃ O ₈ (кр)	-3583,6	281,8	—	—	—	237,9*	373—593
UO ₂ F ₂ (кр)	-1637,6	135,6	—	—	—	103,2*	273—425
UO ₂ (NO ₃) ₂ (кр)	-1377	276,1	—	—	—	—	—
ZnCO ₃ (кр)	-810,7	82,4	38,9	138,0	—	80,18	293—573
ZnO (кр)	-349,0	43,5	48,99	5,10	-9,12	40,25	273—1573
ZnS (кр)	-201	57,7	50,88	5,19	-5,69	46,02	298—1200
ZnSO ₄ (кр)	-978,2	124,6	71,42	87,03	—	97,35	298—1000
ZrCl ₄ (кр)	-982,0	186,1	133,6	—	-12,18	119,9	298—550
ZrO ₂ ·α	-1094	50,32	69,62	7,53	-14,06	56,04	298—1478

Органические соединения

Формула для вычисления теплоемкости

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3$$

Вещество	$\Delta H_f^\circ, 298^\circ$ кДж/моль	S_{298}° Дж/(моль·К)	Теплоемкость, Дж/(моль·К)				$C_p^\circ, 298^\circ$ Дж/(моль·К)	Температур- ный интервал, К
			Коэффициенты уравнения $C_p^\circ = f(T)$					
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$d \cdot 10^9$		
			Углеводороды					
CH ₄ (г) метан	-74,85	186,19	17,45	60,46	1,117	-7,20	35,79	298—1500
C ₂ H ₂ (г) ацетилен	226,75	200,8	23,46	85,77	-58,34	15,87	43,93	298—1500

Вещество	$\Delta H_f^\circ, 298^\circ$ кДж/моль	S_{298}° Дж/(моль·К)	Теплоемкость, Дж/(моль·К)				$C_p^\circ, 298^\circ$ Дж/(моль·К)	Температур- ный интервал, К
			Коэффициенты уравнения $C_p^\circ = f(T)$					
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$d \cdot 10^9$		
C_2H_4 (г) этилен	52,28	219,4	4,196	154,59	-81,09	16,82	43,63	298—1500
C_2H_6 (г) этан	-84,67	229,5	4,494	182,26	-74,86	10,8	52,70	298—1500
C_3H_4 (г) пропadiен	192,1	234,9	13,07	175,3	-71,17	—	58,99	298—1000
C_3H_6 (г) пропилен	20,41	226,9	3,305	235,86	-117,6	22,68	63,89	298—1500
C_3H_8 (г) пропан	-103,9	269,9	-4,80	307,3	-160,16	32,75	73,51	298—1500
C_4H_6 (г) 1,3-бута- диен	111,9	278,7	-2,96	340,08	-223,7	56,53	79,54	298—1500
C_4H_8 (г) 1-бутилен	1,17	307,4	2,54	344,9	-191,28	41,66	89,33	298—1500
C_4H_8 (г) <i>цис</i> -2-бути- лен	-5,70	300,8	-2,72	307,1	-111,3	—	78,91	298—1000
C_4H_8 (г) <i>транс</i> - 2-бутилен	-10,06	296,5	8,38	307,54	-148,26	27,28	87,82	298—1500
C_4H_8 (г) 2-метил- пропилен	-13,99	293,6	7,08	321,63	-166,07	33,50	89,12	298—1500
<i>n</i> - C_4H_{10} (г) <i>n</i> -бутан	-124,7	310,0	0,469	385,38	-198,88	39,97	97,78	298—1500
изо- C_4H_{10} (г) изо- бутан	-131,6	294,64	-6,84	409,64	-220,55	45,74	96,82	298—1500
C_5H_{10} (г) циклопен- тан	-77,24	292,9	-54,39	545,8	-307,7	66,59	82,93	298—1500
C_5H_{10} (ж) цикло- пентан	-105,9	204,1	—	—	—	—	126,73	298
<i>n</i> - C_5H_{12} (г) <i>n</i> -пентан	-146,4	348,4	1,44	476,5	-250,4	51,24	122,6	298—1500
C_5H_{12} (г) 2-метил- бутан	-154,5	343,0	-9,29	517,7	-292,9	64,78	120,6	298—1500

C_5H_{12} (ж) 2-метил- бутан	-179,3	260,4	—	—	—	—	164,9	298
C_5H_{12} (г) 2,2-диме- тилпропан (нео- пентан)	-166,0	306,4	-15,10	548,6	-322,9	73,54	121,63	298—1500
C_6H_6 (г) бензол	82,93	269,2	-33,90	471,87	-298,34	70,84	81,67	298—1500
C_6H_6 (ж) бензол	49,04	173,2	59,50	255,02	—	—	136,1	281—353
C_6H_{12} (г) циклогек- сан	-123,1	298,2	-51,72	598,8	-230,0	—	106,3	298—1000
$n-C_6H_{14}$ (г) <i>n</i> -гек- сан	-167,19	386,8	3,08	565,8	-300,4	62,06	146,7	298—1500
$n-C_6H_{14}$ (ж) <i>n</i> -гек- сан	-198,8	296,0	—	—	—	—	195,0	298
C_6H_8 (ж) толуол	50,00	319,7	-33,88	557,0	-342,4	79,87	103,8	298—1500
C_7H_8 (г) толуол	8,08	219	—	—	—	—	166	298
$n-C_7H_{16}$ (г) <i>n</i> -геп- тан	-187,82	425,3	5,02	653,76	-348,7	72,32	170,8	298—1500
$n-C_7H_{16}$ (ж) <i>n</i> -геп- тан	-224,4	328,0	—	—	—	—	224,7	298
$o-C_8H_{10}$ (г) <i>o</i> -ксилол	19,0	352,8	-14,81	591,1	-339,6	74,70	133,3	298—1500
$o-C_8H_{10}$ (ж) <i>o</i> -кси- лол	-24,4	246,0	—	—	—	—	188,8	298
$m-C_8H_{10}$ (г) <i>m</i> -кси- лол	17,24	357,2	-27,38	620,9	-363,9	81,38	127,6	298—1500
$m-C_8H_{10}$ (ж) <i>m</i> -кси- лол	-25,42	252,2	—	—	—	—	183,2	298
$p-C_8H_{10}$ (г) <i>p</i> -ксилол	17,95	352,4	-25,92	609,7	-350,6	76,88	126,9	298—1500
$p-C_8H_{10}$ (ж) <i>p</i> -кси- лол	-24,34	247,4	—	—	—	—	183,8	298
$n-C_8H_{18}$ (г) <i>n</i> -октан	-208,4	463,7	6,91	741,9	-397,3	82,64	194,9	298—1500
C_8H_{10} (кр) нафта- лин	75,44	167,4	—	—	—	—	165,7	298

Вещество	$\Delta H_f^\circ, 298^\circ$ кДж/моль	S_{298}° Дж/(моль·К)	Теплоемкость, Дж/(моль·К)				$G^\circ, 298^\circ$ Дж/(моль·К)	Температур- ный интервал, К
			Коэффициенты уравнения $C_p^\circ = f(T)$					
			a	b·10 ³	c·10 ⁶	d·10 ⁹		
C ₁₂ H ₁₀ (кр) дифенил	96,65	206	—	—	—	—	195	298
C ₁₄ H ₁₀ (кр) антра- цен	128,0	207,5	—	—	—	—	209	298
C ₁₄ H ₁₀ (кр) фенан- трен	113	211,7	—	—	—	—	231	298
Кислородсодержащие соединения								
CH ₂ O (г) муравьи- ный альдегид	—115,9	218,8	18,82	58,38	—15,61	—	35,34	298—1500
CH ₂ O ₂ (ж) муравьи- ная кислота	—422,8	129,0	—	—	—	—	99,0	298
CH ₂ O ₃ (г) муравьи- ная кислота	—376,7	251,6	19,4	112,8	—47,5	—	48,7	298—1000
CH ₄ O (ж) метило- вый спирт	—238,7	126,7	—	—	—	—	81,6	298
CH ₄ O (г) метиловый спирт	—201,2	239,7	15,28	105,2	—31,04	—	43,9	298—1000
C ₂ H ₂ O ₄ (кр) шаве- левая кислота	—826,8	120,1	—	—	—	—	109	298
C ₂ H ₄ O (г) уксусный альдегид	—166,0	264,2	13,00	153,5	—53,7	—	54,64	298—1000
C ₂ H ₄ O (г) оксид эти- лена	—51,0	243,7	—9,60	232,1	—140,5	32,90	48,5	298—1000

$C_2H_4O_2$ (ж) уксусная кислота	—484,9	159,8	—	—	—	—	123,4	298
$C_2H_4O_2$ (г) уксусная кислота	—437,4	282,5	5,56	243,5	—151,9	36,8	66,5	298—1500
C_2H_6O (ж) этиловый спирт	—277,6	160,7	—	—	—	—	111,4	298
C_2H_6O (г) этиловый спирт	—235,3	282,0	19,07	212,7	—108,6	21,9	73,6	298—1500
C_2H_6O (г) диметиловый эфир	—185,4	266,6	—	—	—	—	65,94	298
$C_2H_6O_2$ (ж) этиленгликоль	—454,9	179,5	—	—	—	—	151	298
$C_2H_6O_2$ (г) этиленгликоль	—397,9	323,5	—	—	—	—	—	—
C_3H_6O (ж) ацетон	—247,7	200	—	—	—	—	125	298
C_3H_6O (г) ацетон	—216,4	294,9	22,47	201,8	—63,5	—	74,9	298—1500
$n-C_3H_8O$ (ж) <i>n</i> -пропиловый спирт	—306,6	192,9	—	—	—	—	148,6	298
$n-C_3H_8O$ (г) <i>n</i> -пропиловый спирт	—260,4	317,6	—	—	—	—	—	—
изо- C_3H_8O (ж) изопропиловый спирт	—318,7	180	—	—	—	—	153,4	298
изо- C_3H_8 (г) изопропиловый спирт	—275,4	306,3	—	—	—	—	—	—
$C_3H_8O_3$ (ж) глицерин	—659,4	207,9	—	—	—	—	223,0	298
$C_4H_4O_4$ (кр) малеиновая кислота	—787,8	159	—	—	—	—	137	298
$C_4H_4O_4$ (кр) фумаровая кислота	—811,0	166	—	—	—	—	142	298
$C_4H_8O_2$ (ж) масляная кислота	—524,3	255	—	—	—	—	178	298

Вещество	$\Delta H_f^\circ, 298^\circ$ кДж/моль	S_{298}° Дж/(моль·К)	Теплоемкость, Дж/(моль·К)				$C_p^\circ, 298^\circ$ Дж/(моль·К)	Температур- ный интервал, К
			Коэффициенты уравнения $C_p^\circ = f(T)$					
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$d \cdot 10^9$		
$C_4H_8O_2$ (ж) уксус- но-этиловый эфир	—469,5	259	—	—	—	—	170	298
$C_4H_8O_2$ (ж) 1,4-ди- оксан	—400,8	196,6	—	—	—	—	152,9	298
$C_5H_{10}O$ (ж) цикло- пентанол	—300,2	206	—	—	—	—	184	298
$n-C_6H_{12}O$ (ж) <i>n</i> -ами- ловый спирт	—360,1	254,8	—	—	—	—	209,2	298
$n-C_6H_{12}O$ (т) <i>n</i> -ами- ловый спирт	—307,2	381,6	—	—	—	—	—	—
C_6H_6O (кр) фенол	—162,8	142	—	—	—	—	134,7	298
$C_6H_6O_2$ (кр) гидро- хинон	—363,0	—	—	—	—	—	142	298
$C_6H_4O_2$ (кр) хинон	—186,8	—	—	—	—	—	132	298
$C_7H_6O_2$ (кр) бензой- ная кислота	—385,2	167,6	—	—	—	—	146,8	298
C_7H_8O (ж) бензило- вый спирт	—161,0	216,7	—	—	—	—	217,8	298
$C_8H_4O_3$ (кр) ангид- рид фталевой кис- лоты	—460,4	179,5	—	—	—	—	161,8	298
$C_8H_6O_4$ (кр) фтале- вая кислота	—781,9	207,9	—	—	—	—	188,2	298

$C_{12}H_{10}O_4$ (кр) хин- гидрон	(-581,6)	—	—	—	—	—	—
$C_{12}H_{22}O_{11}$ (кр) са- хароза	-2221	360	—	—	—	425	298
Галогенсодержащие соединения							
CH_3F (г) фтористый метил	-247	222,8	9,75	97,3	-29,10	—	298—1500
CH_3Cl (г) хлори- стый метил	-82,0	233,5	15,57	92,74	-28,31	—	298—1500
CH_3Br (г) бром- стый метил	-35,6	245,8	18,53	89,40	-27,28	—	298—1500
CH_3I (ж) иодистый метил	-8,4	162,7	—	—	—	—	298
CH_3I (г) иодистый метил	20,5	253,0	19,67	92,67	-32,28	—	298—1000
CH_2F_2 (г) дифтор- метан	-441,6	246,0	11,39	118,2	-46,0	—	298—1000
CH_2Cl_2 (ж) дихлор- метан	-117,1	178,6	—	—	—	—	298
CH_2Cl_2 (г) дихлор- метан	-87,9	270,2	16,10	144,4	-98,60	25,2	298—1000
CHF_3 (г) трифтор- метан	-680,3	259,5	18,80	127,9	-55,78	—	298—1000
$CHCl_3$ (ж) трихлор- метан (хлоро- форм)	-131,8	202,0	—	—	—	—	298
$CHCl_3$ (г) трихлор- метан (хлоро- форм)	-100,4	295,6	81,38	16,0	-18,7*	—	298—1000

Вещество	$\Delta H_f^\circ, 298^\circ$ кДж/моль	S_{298}° Дж/(моль·К)	Теплоемкость, Дж/(моль·К)				$C_p^\circ, 298^\circ$ Дж/(моль·К)	Температур- ный интервал, К
			Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$					
			a	b·10 ³	c·10 ⁶	d·10 ⁹		
CF ₄ (г) тетрафтор- метан (четыре- хлористый угле- род)	—908	262,0	85,67	15,9	—26,3*	—	61,2	298—1000
CCl ₄ (ж) тетрахлор- метан (четыре- хлористый угле- род)	—139,3	214,4	—	—	—	—	131,7	298
CCl ₄ (г) тетрахлор- метан (четыре- хлористый угле- род)	—106,7	309,7	97,65	9,62	—15,06*	—	83,4	298—1000
C ₂ H ₅ F (г) фтори- стый этил	—297	364,8	8,39	190,2	—67,83	—	58,6	298—600
C ₂ H ₅ Cl (г) хлори- стый этил	—105,0	274,8	13,07	188,5	—71,94	—	62,3	298—700
C ₆ H ₅ F (ж) фторбен- зол	—145,4	205,9	—	—	—	—	146,4	298
C ₆ H ₅ F (г) фторбен- зол	—109,7	323,5	—34,2	532,0	—375,8	98,0	94,4	298—1500
C ₆ H ₅ Cl (ж) хлор- бензол	10,65	194,1	—	—	—	—	150,1	298
C ₆ H ₅ Cl (г) хлорбен- зол	52,13	313,2	—33,9	558,0	—445,2	139,4	97,1	298—1000

Азотсодержащие соединения									
$C_7H_5F_3$ (ж) фенил-триформетан	-618,6	271,5	—	—	—	—	188,4	298	
$C_7H_5F_3$ (г) фенил-триформетан	-581,0	372,6	-33,4	681,3	-490,5	129,0	130,4	298—1500	
CH_6N (г) метиламин	-28,03	241,6	16,34	130,6	-38,45	—	51,7	298—1500	
CH_3N_2 (г) диазометан	192	238,7	54,02	31,5	-13,16*	—	48,85	298—1000	
CH_6N_2 (ж) метил-гидразин	—	165,9	—	—	—	—	131,9	298	
CH_6N_2 (г) метил-гидразин	—	278,7	25,30	179,0	-56,4	—	71,13	298—1500	
C_2H_7N (г) диметил-амин	-27,61	273,1	-3,10	283,1	-152,2	32,0	69,04	298—1500	
C_3H_9N (г) триметил-амин	-46,02	288,8	-11,95	414,2	-245,8	56,8	91,76	298—1500	
C_5H_5N (ж) пиридин	99,95	177,9	—	—	—	—	132,7	298	
C_5H_5N (г) пиридин	140,2	282,8	-38,60	479,5	-326,6	83,1	78,12	298—1500	
C_6H_7N (ж) анилин	29,7	192	—	—	—	—	191	298	
C_6H_7N (г) анилин	82,4	301	—	—	—	—	—	—	
CH_4ON_2 (кр) моче-вина	-333,1	104,6	—	—	—	—	93,14	298	
$C_2H_5O_2N$ (кр) ами-ноуксусная кис-лота (гликоколь)	-524,9	109,2	—	—	—	—	100,3	298	
$C_6H_5O_2N$ (ж) нитро-бензол	11,2	224,3	—	—	—	—	187,3	298	

* Теплосодержание не зависит от температуры.

V. Ионы в водных растворах

Ион	$\Delta H_f^\circ, 298^\circ$ кДж/моль	ΔG_{298}° кДж/моль	S_{298}° Дж/(моль · К)
Ag ⁺	105,90	77,11	73,93
Al ³⁺	—524,7	—481,2	—313,4
AsO ₄ ³⁻	—870,3	—636,0	—144,8
Ba ²⁺	—538,36	—560,7	13
Br ⁻	—120,92	—102,82	80,71
BrO ₃ ⁻	—40,2	45,6	161,1
CH ₃ COO ⁻	—488,87	—375,39	—
CN ⁻	151,0	165,7	92,0
CO ₃ ²⁻	—676,26	—528,10	—53,1
C ₂ O ₄ ²⁻	—824,2	—674,9	51,0
Ca ²⁺	—542,96	—553,04	—55,2
Cd ²⁺	—72,38	—77,74	—61,1
Cl ⁻	—167,46	—131,17	55,10
ClO ⁻	—107,65	—38,53	47,53
ClO ₂ ⁻	—69,0	14,6	100,4
ClO ₃ ⁻	—98,32	—2,59	163,2
ClO ₄ ⁻	—131,42	—10,75	180,7
Co ²⁺	—67,4	—51,5	—111,7
CrO ₄ ²⁻	—863,2	—706,3	38,5
Cs ⁺	—247,7	—282,04	133,1
Cu ⁺	71,5	50,2	39,3
Cu ²⁺	64,39	64,98	—98,7
F ⁻	—329,11	—276,48	—9,6
Fe ²⁺	—87,9	—84,94	—113,4
Fe ³⁺	—47,7	—10,54	—293,3
H ⁺	0	0	0*
HCOO ⁻	—410,0	—334,7	91,6
HCO ₃ ⁻	—691,11	—587,06	95,0
Hg ²⁺	174,01	164,77	—22,6
Hg ₂ ²⁺	168,3	154,18	74,1
HPO ₄ ²⁻	—1298,7	—1094,1	—36,0
H ₂ PO ₄ ⁻	—1302,5	—1135,1	89,1
HS ⁻	—17,66	12,59	61,1
HSO ₃ ⁻	—627,98	—527,31	132,38
HSO ₄ ⁻	—885,75	—752,87	126,86
I ⁻	—55,94	—51,67	109,37

Ион	$\Delta H_f^\circ, 298^\circ$ кДж/моль	$\Delta G^\circ_{298^\circ}$ кДж/моль	$S^\circ_{298^\circ}$ Дж/(моль · К)
IO_3^-	-230,1	-135,6	115,9
K^+	-251,21	-282,28	102,5
Li^+	-278,46	-293,80	14,2
Mg^{2+}	-461,96	-456,01	-118,0
Mn^{2+}	-218,8	-223,4	-79,9
MnO_4^-	-518,4	-425,1	190,0
NH_4^+	-132,80	-79,50	112,84
NO_2^-	-106,3	-35,35	125,1
NO_3^-	-206,57	-110,50	146,4
Na^+	-239,66	-261,87	60,2
Ni^{2+}	-64,0	-64,4	-123,0
OH^-	-229,94	-157,30	-10,54
PO_4^{3-}	-1284,1	-1025,5	-218
Pb^{2+}	1,63	-24,31	21,3
Rb^+	-246,4	-282,21	124,3
S^{2-}	41,8	83,7	-26,8
SO_4^{2-}	-907,51	-742,99	17,2
Sr^{2+}	-545,51	-557,3	-26,4
U^{3+}	-514,6	-520,5	-126
U^{4+}	-613,8	-579,1	-326
UO_2^+	-1035,1	-994,1	50
Zn^{2+}	-152,42	-147,21	-106,48

Ионы в жидком аммиаке

Ag^+	108,8	73,6	96,2
Br^-	-246,9	-167,4	-126,8
Ca^{2+}	-418,4	-418,0	-87,9
Cl^-	-274,9	-184,5	-126,8
ClO_3^-	-199,6	-74,1	62,8
Cs^+	-163,2	-193,7	121,3
H^+	0,0	0,0	0,0
Hg^{2+}	189,1	129,3	146,4
I^-	-189,5	-121,3	-104,6
K^+	-169,4	-196,6	89,5
Li^+	-205,0	-225,9	33,5
NH_2^-	42,3	141,8	-41,8
NH_4^+	-67,4	-11,3	103,3

Ион	ΔH_f° , кДж/моль	ΔG_{298}° , кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль·К)
NO_3^-	-324,7	-178,6	-20,9
Na^+	-159,4	-182,4	63,2
Rb^{2+}	87,9	54,4	46,0
Rb^+	-163,2	-196,2	121,3
SCN^-	-49,4	—	—

* Абсолютная энтропия H^+ $S_{298}^\circ = -14,2$ Дж/(моль·К).

VI. Нормальные (стандартные) окислительно-восстановительные потенциалы в водных растворах при 25 °С по отношению к нормальному электроду

Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал φ° , В
Азот N	$3\text{N}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{HN}_3$	-3,1
	$\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2e^- = 2\text{NH}_2\text{ON} + 2\text{ON}^-$	-3,04
	$\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ + 2e^- = (2\text{NH}_2\text{OH}) \text{H}^+$	-1,87
	$\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^-$	-1,16
	$\text{N}_2 + 5\text{H}^+ + 4e^- = (\text{N}_2\text{H}_4) \text{H}^+$	-0,23
	$\text{N}_2 + 6\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{NH}_3$	+0,057
	$\text{N}_2 + 8\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{NH}_4^+$	+0,275
	$\text{N}_2\text{O} + 10\text{H}^+ + 8e^- = 2\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	+0,647
	$2\text{NO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$	+0,71
	$\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,755
	$\text{HNO}_3 + \text{H}^+ + e^- = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,755
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e^- = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,755
	$2\text{HNO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,803
	$2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,803
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,835
	$\text{NO} + 6\text{H}^+ + 5e^- = \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	+0,836
	$\text{HNO}_2 + 7\text{H}^+ + 6e^- = \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,864
	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e^- = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,87
	$\text{HNO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,934

Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал φ° , В
Азот N	$\text{HNO}_3 + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,957
	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,957
	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e^- = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,004
	$\text{NO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,049
	$\text{NO}_2 + 2\text{H}^+ + e^- = \text{HNO}_2$	+1,093
	$2\text{HNO}_3 + 8\text{H}^+ + 8e^- = \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$	+1,116
	$2\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e^- = \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$	+1,116
	$2\text{HNO}_3 + 10\text{H}^+ + 10e^- = \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,246
	$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,297
	$2\text{NO}_2 + 8\text{H}^+ + 8e^- = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,363
	$2\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,454
	$2\text{NO} + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,678
	$\text{N}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1,766
	$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+2,65
Актиний Ac	$\text{Ac}^{3+} + 3e^- = \text{Ac}$	+2,6
Алюминий Al	$[\text{AlF}_6]^{3-} + 3e^- = \text{Al} + 6\text{F}^-$	-2,07
	$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1,663
	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{Al} + 3\text{H}_2\text{O}$	-1,471
	$\text{AlO}_2^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{Al} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,262
Америций Am	$\text{Am}^{3+} + 3e^- = \text{Am}$	-2,320
	$\text{Am}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{Am} + 3\text{H}_2\text{O}$	-1,872
	$\text{Am}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Am} + 3\text{H}_2\text{O}$	-1,676
	$2\text{Am}(\text{OH})_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Am}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$	-0,185
	$2\text{AmO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Am}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,072
	$\text{Am}(\text{OH})_4 + \text{H}^+ + e^- = \text{Am}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,420
	$\text{AmO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + e^- = \text{Am}(\text{OH})_3$	+0,533
	$\text{AmO}_2^+ + 4\text{H}^+ + e^- = \text{Am}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,261
	$\text{Am}_2\text{O}_5 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{AmO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1,418
	$\text{Am}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{Am}(\text{OH})_4$	+1,530
	$\text{AmO}_2^{2+} + e^- = \text{AmO}_2^+$	+1,639
	$\text{Am}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{Am}^{3+} + 5\text{H}_2\text{O}$	+1,639
	$\text{AmO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{Am}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,694

Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал φ° , В
Америций Am	$\text{AmO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Am}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,721
	$\text{Am}(\text{OH})_4 + 4\text{H}^+ + e^- = \text{Am}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,746
	$2\text{AmO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Am}_2\text{O}_5 + 2\text{H}^+$	+1,804
	$\text{AmO}_2 + 4\text{H}^+ + e^- = \text{Am}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,856
	$2\text{AmO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Am}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$	+1,930
	$\text{Am}^{4+} + e^- = \text{Am}^{3+}$	+2,181
Барий Ва	$\text{Ba}^{2+} + 2e^- = \text{Ba}$	-2,905
Бериллий Ве	$\text{Be}^{2+} + 2e^- = \text{Be}$	-1,847
	$\text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Be} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,820
	$\text{Be}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{Be} + 3\text{H}_2\text{O}$	-1,387
	$\text{BeO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Be} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,909
Берклий Вк	$\text{Bk}^{4+} + e^- = \text{Bk}^{3+}$	1,6
Бор В	$[\text{BF}_4]^- + 3e^- = \text{B} + 4\text{F}^-$	-1,04
	$\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,869
	$\text{BO}_3^{3-} + 6\text{H}^+ + 3e^- = \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,165
Бром Вг	$2\text{BrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Br}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,45
	$\text{BrO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{BrO}^- + 4\text{OH}^-$	+0,54
	$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	+0,61
	$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Br} + 2\text{OH}^-$	+0,76
	$\text{Br}_3^- + 2e^- = 3\text{Br}^-$	+1,05
	$\{\text{Br}_2\} + 2e^- = 2\text{Br}^-$	+1,065
	$\text{BrCl} + 2e^- = \text{Br}^- + \text{Cl}^-$	+1,2
	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,44
	$\text{BrO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4e^- = \text{HBrO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,49
	$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,52
	$2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,59

Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал φ° , В
Ванадий V	$V^{2+} + 2e^- = V$	-1,175
	$V_2O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2V + 2H_2O$	-0,820
	$V^{3+} + e^- = V^{2+}$	-0,255
	$VO^{2+} + e^- = VO^+$	-0,044
	$VO^{2+} + 2H^+ + e^- = V^{3+} + H_2O$	+0,337
	$HV_2O_5^- + 9H^+ + 4e^- = 2V^{2+} + 5H_2O$	+0,338
	$[V(CN)_8]^{3-} + e^- = [V(CN)_8]^{4-}$	+0,51
	$H_3V_2O_7^- + 3H^+ + 2e^- = V_2O_4 + 3H_2O$	+0,806
	$V_2O_5 + 6H^+ + 2e^- = 2VO^{2+} + 3H_2O$	+0,958
	$VO_2^+ + 2H^+ + e^- = VO^{2+} + H_2O$	+1,004
	$H_3V_2O_7^- + 7H^+ + 2e^- = 2VO^{2+} + 5H_2O$	+1,096
	$VO_4^{3-} + 6H^+ + 2e^- = VO^+ + 3H_2O$	+1,256
	$H_2VO_4^- + 4H^+ + e^- = VO^{2+} + 3H_2O$	+1,314
Висмут Bi	$BiOCl + 2H^+ + 3e^- = Bi + H_2O + Cl^-$	+0,16
	$[BiCl_4]^- + 3e^- = Bi + 4Cl^-$	+0,16
	$Bi^{3+} + 3e^- = Bi$	+0,215
	$BiOH^{2+} + H^+ + 3e^- = Bi + H_2O$	+0,254
	$BiO + 2H^+ + 3e^- = Bi + H_2O$	+0,320
	$Bi_2O_3 + 6H^+ + 6e^- = 2Bi + 3H_2O$	+0,371
	$Bi_4O_7 + 2H^+ + 2e^- = 2Bi_2O_3 + H_2O$	+1,338
	$2Bi_2O_4 + 2H^+ + 2e^- = Bi_4O_7 + H_2O$	+1,541
	$Bi_2O_5 + 2H^+ + 2e^- = Bi_2O_4 + H_2O$	+1,607
	$Bi_2O_5 + 10H^+ + 4e^- = 2Bi^{3+} + 5H_2O$	+1,759
Водород H	$H_2 + 2e^- = 2H^-$	-2,251
	$H^+ + 2e^- = H^-$	-1,125
	$2H^+ + 2e^- = H_2$	0,000
	$H_1 + H^+ + e^- = H_2$	+2,106
	$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$	-0,828
Вольфрам W	$WO_2 + 4H^+ + 4e^- = W + 2H_2O$	-0,119
	$W_2O_6 + 2H^+ + 2e^- = 2WO_3 + H_2O$	-0,031
	$2WO_3 + 2H^+ + 2e^- = W_2O_6 + H_2O$	-0,029
	$WO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- = W + 4H_2O$	+0,049

Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал φ° , В
Вольфрам W	$[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-} + e^- = [\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$ $2\text{WO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ + 2e^- = \text{W}_2\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,457 +0,801
Гадолиний Gd	$\text{Gd}^{3+} + 3e^- = \text{Gd}$ $\text{Gd}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{Gd} + 3\text{H}_2\text{O}$	-2,397 -1,994
Галлий Ga	$\text{Ga}^{3+} + 3e^- = \text{Ga}$ $\text{Ga}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{Ga} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{GaO}_3^{3-} + 6\text{H}^+ + 3e^- = \text{Ga} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,529 -0,419 +0,319
Гафний Hf	$\text{Hf}^{4+} + 4e^- = \text{Hf}$ $\text{HfO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Hf} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{HfO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Hf} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,700 -1,685 -1,505
Германий Ge	$\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Ge}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{GeO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Ge} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{GeO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Ge} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{GeO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Ge} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ge}^{2+} + 2e^- = \text{Ge}$	-0,363 -0,286 -0,246 -0,182 -0,130 0,000
Гольмий Ho	$\text{Ho}^{3+} + 3e^- = \text{Ho}$ $\text{Ho}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{Ho} + 3\text{H}_2\text{O}$	-2,319 -1,937
Диспрозий Dy	$\text{Dy}^{3+} + 3e^- = \text{Dy}$ $\text{Dy}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{Dy} + 3\text{H}_2\text{O}$	-2,353 -1,956
Европий Eu	$\text{Eu}^{2+} + 2e^- = \text{Eu}$ $\text{Eu}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{Eu} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Eu}^{3+} + e^- = \text{Eu}^{2+}$	-3,395 -2,002 -0,429
Железо Fe	$\text{FeS} + 2e^- = \text{Fe} + \text{S}^{2-}$ $\text{FeCO}_3 + 2e^- = \text{Fe} + \text{CO}_3^{2-}$	-0,97 -0,756

Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал φ° , В
Железо Fe	$\text{Fe}_2\text{S}_3 + 2e^- = 2\text{FeS} + \text{S}^{2-}$	-0,7
	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0,440
	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 8e^- = 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,085
	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{Fe}(\text{OH})_2$	-0,057
	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,051
	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,047
	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,059
	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}^+ + e^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,271
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,36
	$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	+0,771
	$\text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+ + e^- = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,914
	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2e^- = 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,980
	$\text{FeO}_4^{2-} + 5\text{H}^+ + 4e^- = \text{HFeO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,001
	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e^- = \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,700
Золото Au	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + e^- = \text{Au} + 2\text{CN}$	-0,60
	$\text{AuI} + e^- = \text{Au} + \text{I}^-$	+50
	$[\text{Au}(\text{SCN})_2]^- + e^- = \text{Au} + 2\text{SCN}^-$	+0,69
	$[\text{AuBr}_4]^- + 2e^- = \text{AuBr}_2^- + 2\text{Br}^-$	+0,82
	$\text{AuO}_2 + \text{H}_2\text{O} + e^- = \text{HAuO}_2^- + \text{H}^+$	+0,822
	$[\text{AuBr}_4]^- + 2e^- = \text{Au} + 4\text{Br}^-$	+0,87
	$[\text{AuBr}_2]^- + e^- = \text{Au} + 2\text{Br}^-$	+0,96
	$[\text{AuCl}_4]^- + 3e^- = \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	+1,00
	$\text{AuCl} + e^- = \text{Au} + \text{Cl}^-$	+1,17
	$\text{Au}^{3+} + 2e^- = \text{Au}^+$	+1,401
	$\text{Au}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Au} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,457
	$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	+1,498
Индий In	$\text{H}_3\text{AuO}_3 + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{Au}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,502
	$\text{AuO}_2 + 4\text{H}^+ + e^- = \text{Au}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+2,507
	$\text{In}^{3+} + 3e^- = \text{In}$	-0,342
	$\text{InCl} + e^- = \text{In} + \text{Cl}^-$	-0,34
	$\text{In}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{In} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,172
	$\text{In}^+ + e^- = \text{In}$	-0,139
	$\text{InO}_2^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{In} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,146

Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал φ° , В
Иод I	$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	+0,26
	$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{I}^- + 2\text{OH}^-$	+0,49
	$\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{I}^-$	+0,536
	$\text{I}_3 + 3e^- = 3\text{I}^-$	+0,536
	$\text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{IO}^- + 4\text{OH}^-$	+0,56
	$2\text{ICN} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{I}_2 + 2\text{HCN}$	+0,63
	$\text{H}_3\text{IO}_6^{2-} + 2e^- = \text{IO}_3^- + 3\text{OH}^-$	+0,7
	$2\text{IBr}_2 + 4e^- = \text{I}_2 + 4\text{Br}^-$	+0,87
	$\text{HIO} + \text{H}^+ + 2e^- = \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
	$2\text{IBr} + 2e^- = \text{I}_2 + 2\text{Br}^-$	+1,02
	$2\text{ICl}_2 + 2e^- = \text{I}_2 + 2\text{Cl}^-$	+1,06
	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,085
	$2\text{ICl} + 2e^- = \text{I}_2 + 2\text{Cl}^-$	+1,19
	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,19
	$2\text{ICl}_2 + 6e^- = \text{I}_2 + 6\text{Cl}^-$	+1,28
Иридий Ir	$2\text{HIO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,45
	$\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^+ + 2e^- = \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,60
	$[\text{IrI}_6]^{2-} + e^- = [\text{IrI}_6]^{3-}$	+0,48
	$[\text{IrCl}_6]^{3-} + 3e^- = \text{Ir} + 6\text{Cl}^-$	+0,77
	$\text{IrO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Ir} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,93
	$[\text{IrBr}_6]^{2-} + e^- = [\text{IrBr}_6]^{3-}$	+0,947
Иттербий Yb	$[\text{IrBr}_6]^{3-} + e^- = [\text{IrBr}_6]^{4-}$	+0,99
	$\text{Ir}^{3+} + 3e^- = \text{Ir}$	+1,15
Иттербий Yb	$\text{Yb} + e^- = \text{Yb}^{2+}$	-1,205
Иттрий Y	$\text{Y}^{3+} + 3e^- = \text{Y}$	-2,372
	$\text{Y}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Y} + 3\text{H}_2\text{O}$	-1,676
Кадмий Cd	$\text{Cd} + \text{H}^+ + e^- = \text{CdH}$	-2,417
	$\text{CdS} + 2e^- = \text{Cd} + \text{S}^{2-}$	-1,24
	$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} + 2e^- = \text{Cd} + 4\text{CN}^-$	-1,09
	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2e^- = \text{Cd} + 4\text{NH}_3$	-0,61
	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$	-0,403

Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал φ° , В
Кадмий Cd	$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Cd} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CdO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Cd} + \text{H}_2\text{O}$	+0,005 +0,063
Калий K	$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-2,924
Кальций Ca	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2e^- = \text{Ca} + 2\text{OH}^-$ $\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	-3,03 -2,866
Кислород O	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{O} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{O}_2 + \text{H}^+ + 2e^- = \text{HO}_2^-$ $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$ $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^- = 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{HO}_2^- + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{O}$	+0,037 +0,338 +0,401 +0,682 +1,228 +1,511 +1,706 +1,776 +2,076 +2,421
Кобальт Co	$\beta\text{-CoS} + 2e^- = \text{Co} + \text{S}^{2-}$ $\alpha\text{-CoS} + 2e^- = \text{Co} + \text{S}^{2-}$ $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- = [\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ $\text{CoCO}_3 + 2e^- = \text{Co} + \text{CO}_3^{2-}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + 2e^- = \text{Co} + 6\text{NH}_3$ $\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$ $\text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Co} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CoO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Co} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HCoO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{Co} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CoO}_2 + 4\text{H}^+ + e^- = \text{Co}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CoO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Co}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Co}^{3+} + e^- = \text{Co}^{2+}$	-1,07 -0,90 -0,83 -0,64 -0,42 -0,277 +0,095 +0,166 +0,659 +1,416 +1,612 +1,808
Кремний Si	$\text{SiF}_6^{2-} + 4e^- = \text{Si} + 6\text{F}^-$ $\text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,2 -0,857

Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал φ° , В
Кремний Si	$\text{H}_2\text{SiO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Si} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,807
	$\text{H}_2\text{SiO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Si} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,789
	$\text{SiO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e^- = \text{Si} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,455
	$\text{Si} + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{SiH}_4$	+0,102
Лантан La	$\text{La}^{3+} + 3e^- = \text{La}$	-2,522
	$\text{La}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{La} + 3\text{H}_2\text{O}$	-1,856
Литий Li	$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-3,045
Лютеций Lu	$\text{Lu}^{3+} + 3e^- = \text{Lu}$	-2,255
	$\text{Lu}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Lu} + 3\text{H}_2\text{O}$	-1,892
Магний Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2,363
	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,862
Марганец Mn	$\text{MnCO}_3 + 2e^- = \text{Mn} + \text{CO}_3^{2-}$	-1,48
	$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$	-1,179
	$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,727
	$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- = [\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$	-0,22
	$\text{MnO}_4^- + e^- = \text{Mn}_4^{2-}$	+0,564
	$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,6
	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,228
	$\text{Mn}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,443
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,507
	$\text{Mn}^{3+} + e^- = \text{Mn}^{2+}$	+1,509
	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,692
	$\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+2,257
Медь Cu	$\text{Cu} + \text{H}^+ + e^- = \text{CuH}$	-2,775
	$\text{Cu}_2\text{S} + 2e^- = 2\text{Cu} + \text{S}^{2-}$	-0,93
	$\text{CuS} + 2e^- = \text{Cu} + \text{S}^{2-}$	-0,79
	$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- + e^- = \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	-0,43

Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал φ° , В
Медь Cu	$\text{CuSCN} + e^- = \text{Cu} + \text{SCN}^-$	-0,27
	$\text{CuI} + e^- = \text{Cu} + \text{I}^-$	-0,185
	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + e^- = \text{Cu} + 2\text{NH}_3$	-0,12
	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2e^- = \text{Cu} + 4\text{NH}_3$	-0,05
	$\text{CuI}_2 + e^- = \text{Cu} + 2\text{I}^-$	+0,00
	$\text{CuBr} + e^- = \text{Cu} + \text{Br}^-$	+0,03
	$\text{CuCl} + e^- = \text{Cu} + \text{Cl}^-$	+0,137
	$\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$	+0,153
	$2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	+0,203
	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	+0,337
	$\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$	+0,471
	$\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$	+0,520
	$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + e^- = \text{CuCl}$	+0,538
	$\text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$	+0,570
	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,609
	$\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^- + e^- = \text{CuBr}$	+0,640
	$2\text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	+0,669
	$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e^- = \text{CuI}$	+0,86
	$\text{Cu}^{2+} + \text{CN}^- + e^- = \text{CuCN}$	+1,12
	$\text{HCuO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,127
	$\text{CuO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,515
Молибден Mo	$\text{H}_2\text{MoO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{MoO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,091
	$\text{Mo}^{3+} + 3e^- = \text{Mo}$	-0,200
	$\text{MoO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Mo} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,072
	$\text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e^- = \text{Mo} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,154
	$\text{MoO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{MoO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,320
	$\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{MoO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,606
	$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-} + e^- = [\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$	+0,73
Мышьяк As	$\text{AsS}_2^- + 3e^- = \text{As} + 2\text{S}^{2-}$	-0,8
	$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{AsH}_3$	-0,608
	$\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{As} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,234
	$\text{AsO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e^- = \text{As} + \text{H}_2\text{O}$	+0,254
	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{AsO}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,550
	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,560
	$\text{AsO}_4^{3-} + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{As} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,648

Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал φ° , В
Натрий Na	$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	-2,714
Неодим Nd	$\text{Nd}^{3+} + 3e^- = \text{Nd}$ $\text{Nd}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Nd} + 3\text{H}_2\text{O}$	-2,431 -1,811
Нептуний Np	$\text{Np}^{3+} + 3e^- = \text{Np}$ $\text{Np}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Np} + 3\text{H}_2\text{O}$ $2\text{NpO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Np}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{Np}(\text{OH})_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Np}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Np}^{4+} + e^- = \text{Np}^{3+}$ $\text{NpO}_2 + 4\text{H}^+ + e^- = \text{Np}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Np}(\text{OH})_4 + 4\text{H}^+ + e^- = \text{Np}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{NpO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Np}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{NpO}_2^+ + 2\text{H}_2\text{O} + e^- = \text{Np}(\text{OH})_4$ $\text{NpO}_2^+ + e^- = \text{NpO}_2$ $\text{NpO}_2^+ + 4\text{H}^+ + e^- = \text{Np}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{NpO}_2^{2+} + e^- = \text{NpO}_2^+$ $\text{Np}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{Np}(\text{OH})_4$ $\text{Np}_2\text{O}_5 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{NpO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{NpO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Np}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NpO}_3 + 2\text{H}^+ + e^- = \text{NpO}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$	-1,856 -1,420 -0,962 +0,982 +0,152 +0,337 +0,391 +0,451 +0,530 +0,560 +0,749 +1,149 +1,219 +1,253 +1,310 +1,998
Никель Ni	$\gamma\text{-NiS} + 2e^- = \text{Ni} + \text{S}^{2-}$ $\alpha\text{-NiS} + 2e^- = \text{Ni} + \text{S}^{2-}$ $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} + e^- = [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{3-}$ $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 2e^- = \text{Ni} + 6\text{NH}_3$ $\text{NiCO}_3 + 2e^- = \text{Ni} + \text{CO}_3^{2-}$ $\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$ $\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Ni} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{NiO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HNiO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{Ni} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ni}_3\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 3\text{NiO} + \text{H}_2\text{O}$ $3\text{Ni}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{Ni}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{NiO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Ni}_2\text{O}_3$ $\text{NiO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,99 -0,83 -0,82 -0,49 -0,45 -0,250 +0,110 +0,116 +0,648 +0,897 +1,305 +1,434 +1,593

Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал φ° , В
Нйобий Nb	$\text{Nb}^{3+} + 3e^- = \text{Nb}$ $\text{NbO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Nb} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NbO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{NbO} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{NbO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-1,1 -0,733 -0,625 -0,289
Олово Sn	$\text{Sn} + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{SnH}_4$ $\text{SnS} + 2e^- = \text{Sn} + \text{S}^{2-}$ $\text{SnF}_6^{2-} + 4e^- = \text{Sn} + 6\text{F}^-$ $\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$ $\text{SnO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{SnO} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{SnO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{SnO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Sn} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Sn}(\text{OH}) + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Sn}(\text{OH})_4 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Sn} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Sn}^{4+} + 2e^- = \text{Sn}^{2+}$ $\text{HSnO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{SnO}_3^{2-} + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	-1,074 -0,94 -0,25 -0,136 -0,108 -1,106 -0,104 -0,091 -0,008 +0,151 +0,333 +0,374
Осмий Os	$\text{OsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{Os} + 4\text{OH}^-$ $\text{HOsO}_5 + 4\text{H}_2\text{O} + 8e^- = \text{Os} + 9\text{OH}^-$ $\text{OsO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{OsO}_2 + 4\text{OH}^-$ $\text{HOsO}_5^- + 2e^- = \text{OsO}_4^{2-} + \text{OH}^-$ $\text{OsO}_4 + 8\text{H}^+ + 8e^- = \text{Os} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{OsO}_4 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Os} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{OsO}_4 + 8\text{H}^+ + \text{Cl}^- + 4e^- = \text{OsCl}_2^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,15 +0,02 +0,1 +0,3 +0,85 +0,96 +1,00
Палладий Pd	$[\text{PdI}_6]^{2-} + 2e^- = [\text{PdI}_4]^{2-} + 2\text{I}^-$ $[\text{PdCl}_4]^{2-} + 2e^- = \text{Pd} + 4\text{Cl}^-$ $\text{PdO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pd} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Pd}^{2+} + 2e^- = \text{Pd}$ $[\text{PdBr}_6]^{2-} + 2e^- = [\text{PdBr}_4]^{2-} + 2\text{Br}^-$ $\text{PdO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{PdO} + \text{H}_2\text{O}$ $[\text{PdCl}_6]^{2-} + 2e^- = [\text{PdCl}_4]^{2-} + 2\text{Cl}^-$ $\text{PdO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{PdO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,482 +0,623 +0,896 +0,987 +0,993 +1,283 +1,288 +2,030
Платина Pt	$\text{PtS} + 2e^- = \text{Pt} + \text{S}^{2-}$ $\text{PtS}_2 + 2e^- = \text{PtS} + \text{S}^{2-}$	-0,95 -0,64

Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал φ° , В
Платина Pt	$\text{Pt}(\text{OH})_2 + 2e^- = \text{Pt} + 2\text{OH}^-$	+0,15
	$[\text{PtI}_6]^{2-} + 2e^- = [\text{PtI}_4]^{2-} + 2\text{I}^-$	+0,393
	$[\text{Pt}(\text{SCN})_6]^{2-} + 2e^- = [\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-} + 2\text{SCN}^-$	+0,468
	$[\text{PtBr}_4]^{2-} + 2e^- = \text{Pt} + 4\text{Br}^-$	+0,58
	$[\text{PtCl}_4]^{2-} + 2e^- = \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	+0,73
	$\text{Pt}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,980
	$\text{PtO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pt}(\text{OH})_2$	+1,045
	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- = \text{Pt}$	+1,188
	$\text{PtO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{PtO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2,000
Плутоний Pu	$\text{Pu}^{3+} + 3e^- = \text{Pu}$	-2,031
	$\text{Pu}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Pu} + 3\text{H}_2\text{O}$	-1,592
	$2\text{PuO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pu}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,455
	$2\text{Pu}(\text{OH})_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pu}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$	-0,135
	$\text{PuO}_2 + 4\text{H}^+ + e^- = \text{Pu}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,862
	$\text{PuO}_2^{2+} + e^- = \text{PuO}_2^+$	+0,928
	$\text{PuO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Pu}(\text{OH})_4$	+0,935
	$\text{Pu}^{4+} + e^- = \text{Pu}^{3+}$	+0,967
	$\text{PuO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{Pu}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,017
	$\text{PuO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,042
	$2\text{PuO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pu}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$	+1,062
	$\text{PuO}_2^{2+} + 2e^- = \text{PuO}_2$	+1,095
	$\text{PuO}_2^+ + 4\text{H}^+ + e^- = \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,157
	$\text{Pu}(\text{OH})_4 + 4\text{H}^+ + e^- = \text{Pu}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,182
	$\text{PuO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pu}(\text{OH})_4$	+1,325
	$\text{PuO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{PuO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1,485
	$\text{Pu}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{Pu}(\text{OH})_4$	+1,588
	$\text{Pu}_2\text{O}_5 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{PuO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1,908
Полоний Po	$\text{PoO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{Po} + 6\text{OH}^-$	-0,5
	$\text{Po}^{2+} + 2e^- = \text{Po}$	+0,65
	$\text{PoO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Po}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,8
Празеодим Pr	$\text{Pr}^{3+} + 3e^- = \text{Pr}$	-2,462
	$\text{Pr}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Pr} + 3\text{H}_2\text{O}$	-1,829

Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал φ° , В
Празеодим Pr	$2\text{PrO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{PrO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + e^- = \text{Pr}(\text{OH})_3$	+0,863 +1,431
Прометий Pm	$\text{Pm}^{3+} + 3e^- = \text{Pm}$ $\text{Pm}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{Pm} + 3\text{H}_2\text{O}$	-2,423 -2,008
Протактиний Pa	$\text{PaO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 5e^- = \text{Pa} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,0
Радий Ra	$\text{Ra}^{2+} + 2e^- = \text{Ra}$	-2,92
Рений Re	$\text{ReO}_2 + 4\text{H}^+ + e^- = \text{Re}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Re}^{3+} + 3e^- = \text{Re}$ $\text{ReO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{ReO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{ReO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e^- = \text{Re}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,157 +0,300 +0,510 +0,795
Родий Rh	$[\text{RhCl}_6]^{3-} + 3e^- = \text{Rh} + 6\text{Cl}^-$ $\text{Rh}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Rh} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{RhO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e^- = \text{Rh}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{RhO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ + 2e^- = \text{RhO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,44 +0,87 +1,4 +1,46
Ртуть Hg	$\text{Hg} + \text{H}^+ + e^- = \text{HgH}$ $\text{HgS} + 2e^- = \text{Hg} + \text{S}^{2-}$ $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} + 2e^- = \text{Hg} + 4\text{CN}^-$ $\text{Hg}_2\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{Hg} + 2\text{I}^-$ $\text{HgI}_4 + 4e^- = \text{Hg} + 4\text{I}^-$ $\text{Hg}_2\text{Br}_2 + 2e^- = 2\text{Hg} + 2\text{Br}^-$ $[\text{HgBr}_4]^{2-} + 2e^- = \text{Hg} + 4\text{Br}^-$ $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$ $[\text{HgCl}_4]^{2-} + 2e^- = \text{Hg} + 4\text{Cl}^-$ $\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e^- = 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$ $\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = 2\text{Hg}$ $\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}$ $2\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}_2^{2+}$	-2,281 -0,75 -0,37 -0,041 -0,04 +0,140 +0,21 +0,267 +0,48 +0,615 +0,789 +0,850 +0,920

Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал φ° , В
Ртуть Hg	$\text{HgO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Hg} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Hg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Hg} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,926 +1,034
Рубидий Rb	$\text{Rb}^+ + e^- = \text{Rb}$	-2,925
Рутений Ru	$\text{RuO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{Ru} + 4\text{OH}^-$ $\text{RuO}_4^- + e^- = \text{RuO}_4^{2-}$ $\text{RuCl}_3 + 3e^- = \text{Ru} + 3\text{Cl}^-$ $\text{RuO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Ru} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,04 +0,6 +0,68 +0,79
Самарий Sm	$\text{Sm}^{3+} + 3e^- = \text{Sm}$ $\text{Sm}^{3+} + e^- = \text{Sm}^{2+}$	-3,121 -1,000
Свинец Pb	$\text{Pb} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{PbH}_2$ $\text{PbS} + 2e^- = \text{Pb} + \text{S}^{2-}$ $\text{PbCO}_3 + 2e^- = \text{Pb} + \text{CO}_3^{2-}$ $\text{PbI}_2 + 2e^- = \text{Pb} + 2\text{I}^-$ $\text{PbSO}_4 + 2e^- = \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$ $\text{PbBr}_2 + 2e^- = \text{Pb} + 2\text{Br}^-$ $\text{PbCl}_2 + 2e^- = \text{Pb} + 2\text{Cl}^-$ $\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$ $\text{PbO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Pb}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{HPbO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Pb}_3\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 3\text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$ $3\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pb}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{PbO}_3^{2-} + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{HPbO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Pb}^{4+} + 2e^- = \text{Pb}^{2+}$ $\text{PbO}_3^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{PbO} + 2\text{H}_2\text{O}$ $3\text{PbO}_3^{2-} + 10\text{H}^+ + 4e^- = \text{Pb}_3\text{O}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	-1,507 -0,98 -0,506 -0,365 -0,356 -0,280 -0,268 -0,126 +0,248 +0,277 +0,702 +0,972 +1,127 +1,449 +1,547 +1,685 +1,694 +2,001 +2,515
Селен Se	$\text{Se} + 2e^- = \text{Se}^{2-}$ $\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{Se}$	-0,92 -0,40

Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал φ° , В
Селен Se	$\text{SeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Se} + 6\text{OH}^-$	-0,366
	$\text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{SeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	+0,05
	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,741
	$\text{Se}_2\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Se} + 2\text{Cl}^-$	+1,1
	$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{SeO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,15
Серебро Ag	$\text{AgBrO}_3 + e^- = \text{Ag} + \text{BrO}_3^-$	+0,55
	$\text{AgNO}_2 + e^- = \text{NO}_2^-$	+0,562
	$\text{AgCH}_3\text{COO} + e^- = \text{Ag} + \text{CH}_3\text{COO}^-$	+0,643
	$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	+0,799
	$\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$	+1,173
	$2\text{AgO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	+1,398
	$\text{Ag}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{AgO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,569
	$\text{Ag}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{Ag}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,670
	$\text{AgO}^+ + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O}$	+1,998
	$\text{AgO}^- + 2\text{H}^+ + e^- = \text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$	+2,220
Скандий Sc	$\text{Sc}^{3+} + 3e^- = \text{Sc}$	-2,077
	$\text{Sc}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{Sc} + 3\text{H}_2\text{O}$	-1,784
	$\text{Sc}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Sc} + 3\text{H}_2\text{O}$	-1,591
Стронций Sr	$\text{Sr}^{2+} + 2e^- = \text{Sr}$	-2,888
Сурьма Sb	$\text{SbS}_4^{3-} + 2e^- = \text{SbS}_2^- + 2\text{S}^{2-}$	-0,6
	$\text{Sb} + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{SbH}_3$	-0,510
	$\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Sb} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,152
	$\text{SbO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e^- = \text{Sb} + \text{H}_2\text{O}$	+0,212
	$\text{SbO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{SbO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,353
	$\text{SbO}_2^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{Sb} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,446
	$\text{Sb}_2\text{O}_5 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Sb}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,671
	$\text{SbO}_2^+ + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{SbO}^+ + \text{H}_2\text{O}$	+0,720
Таллий Tl	$\text{Tl}_2\text{S} + 2e^- = 2\text{Tl} + \text{S}^{2-}$	-0,93
	$\text{TlI} + e^- = \text{Tl} + \text{I}^-$	-0,753

Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал φ° , В
Таллий Tl	$\text{TlBr} + e^- = \text{Tl} + \text{Br}^-$	-0,658
	$\text{TlCl} + e^- = \text{Tl} + \text{Cl}^-$	-0,557
	$\text{Tl}^+ + e^- = \text{Tl}$	-0,336
	$\text{Tl}(\text{OH})_3 + 2e^- = \text{TlOH} + 2\text{OH}^-$	-0,05
	$\text{TlOH} + \text{H}^+ + e^- = \text{Tl} + \text{H}_2\text{O}$	+0,778
	$\text{Tl}^{3+} + 2e^- = \text{Tl}^+$	+1,252
Тантал Ta	$\text{Ta}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + 10e^- = 2\text{Ta} + 5\text{H}_2\text{O}$	-0,750
Теллур Te	$\text{Te} + 2e^- = \text{Te}^{2-}$	-1,14
	$2\text{Te} + 2e^- = \text{Te}_2^{2-}$	-0,84
	$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{Te}$	-0,72
	$\text{TeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{Te} + 6\text{OH}^-$	-0,57
	$\text{TeO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Te} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,529
	$\text{TeCl}_6 + 6e^- = \text{Te} + 6\text{Cl}^-$	+0,52
	$\text{TeOOH}^+ + 3\text{H}^+ + 4e^- = \text{Te} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,559
	$\text{Te}^{4+} + 4e^- = \text{Te}$	+0,568
	$\text{TeO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{TeO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	+0,892
	$\text{H}_6\text{TeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{TeO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,02
Сера S	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
	$\text{S}_2^{2-} + 2e^- = 2\text{S}^{2-}$	-0,524
	$2\text{S}_3^{2-} + 2e^- = 3\text{S}_2^{2-}$	-0,506
	$\text{S} + 2e^- = \text{S}^{2-}$	-0,48
	$3\text{S}_4^{2-} + 2e^- = 4\text{S}_3^{2-}$	-0,478
	$2\text{S} + 2e^- = \text{S}_2^{2-}$	-0,476
	$\text{S} + \text{H}^+ + 2e^- = \text{HS}^-$	-0,065
	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 8e^- = 2\text{S}^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,006
	$\text{S}_5^{2-} + 5\text{H}^+ + 8e^- = 5\text{HS}^-$	+0,003
	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2e^- = 2\text{SO}_3^{2-}$	+0,026
	$\text{S}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 6e^- = 4\text{HS}^-$	+0,033
	$\text{S}_3^{2-} + 3\text{H}^+ + 4e^- = 3\text{HS}^-$	+0,097
	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8e^- = \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,149
	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{S}$	+0,171

Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал φ° , В
Сера S	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,17
	$\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{S}^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,231
	$\text{HSO}_4^- + 9\text{H}^+ + 8e^- = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,289
	$\text{S}_2^{2-} + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{HS}^-$	+0,298
	$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e^- = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,303
	$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e^- = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,311
	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e^- = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,357
	$2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,416
	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,449
	$\text{SO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,451
	$2\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e^- = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,705
	$\text{SO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{S} + \text{H}_2\text{O}$	+1,507
	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,010
Серебро Ag	$\text{Ag}_2\text{S} + 2e^- = 2\text{Ag} + \text{S}^{2-}$	-0,69
	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + e^- = \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	-0,31
	$\text{AgI} + e^- = \text{Ag} + \text{I}^-$	-0,152
	$\text{AgCN} + e^- = \text{Ag} + \text{CN}^-$	-0,017
	$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + e^- = \text{Ag} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,01
	$\text{AgBr} + e^- = \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0,03
	$\text{AgSCN} + e^- = \text{Ag} + \text{SCN}^-$	+0,09
	$\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 4e^- = 4\text{Ag} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,194
	$\text{AgCl} + e^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,222
	$\text{AgN}_3 + e^- = \text{Ag} + \text{N}_3^-$	+0,292
	$\text{AgIO}_3 + e^- = \text{Ag} + \text{IO}_3^-$	+0,35
	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + e^- = \text{Ag} + 2\text{NH}_3$	+0,378
	$\text{AgCNS} + e^- = \text{Ag} + \text{CNS}^-$	+0,41
	$[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-} + e^- = \text{Ag} + 2\text{SO}_3^{2-}$	+0,43
	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2e^- = 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$	+0,446
	$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2e^- = 2\text{Ag} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	+0,472
Тербий Tb	$\text{Tb}^{3+} + 3e^- = \text{Tb}$	-2,391
	$\text{Tb}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{Tb} + 3\text{H}_2\text{O}$	-1,999

Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал φ° , В
Технеций Tc	$\text{TcO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Tc}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,144
	$\text{TcO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Tc} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,272
	$\text{Tc}^{3+} + 2e^- = \text{Tc}$	+0,400
	$\text{TcO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Tc}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,500
	$\text{TcO}_4^- + 2\text{H}^+ + e^- = \text{TcO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,700
	$\text{TcO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{TcO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,738
	$\text{TcO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{TcO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,757
Титан Ti	$\text{Ti}^{2+} + 2e^- = \text{Ti}$	-1,630
	$\text{TiO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Ti} + \text{H}_2\text{O}$	-1,306
	$\text{TiF}_6^{2-} + 4e^- = \text{Ti} + 6\text{F}^-$	-1,19
	$\text{TiO}_2 + 4\text{H}^+ + e^- = \text{Ti}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,666
	$\text{TiO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Ti}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,502
	$\text{Ti}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{Ti}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,478
	$\text{Ti}^{3+} + e^- = \text{Ti}^{2+}$	-0,368
	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Ti}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	-0,135
	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e^- = \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,100
	$\text{TiO}_2^{2+} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{TiO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	-1,800
	$\text{TiO}_2^{2+} + 2e^- = \text{TiO}_2$	+2,182
Торий Th	$\text{Th}^{4+} + 4e^- = \text{Th}$	-1,809
	$\text{ThO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Th} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,789
	$\text{Th}(\text{OH})_4 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Th} + 4\text{H}_2\text{O}$	-1,650
Тулий Tu	$\text{Tu}^{3+} + 3e^- = \text{Tu}$	-2,278
	$\text{Tu}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{Tu} + 3\text{H}_2\text{O}$	-1,913
Углерод C	$2\text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,386
	$\text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{HCO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	-0,156
	$\text{C} + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{CH}_4$	-0,132
	$\text{H}_2\text{CO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{HCON} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,050
	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{HCO}_2^-$	+0,013
	$\text{H}_2\text{CO}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,044
	$\text{HCO}_2\text{H} + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	+0,145

Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал φ° , В
Углерод С	$\text{HCO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{HCON} + \text{H}_2\text{O}$	+0,167
	$\text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e^- = \text{HCON} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,197
	$\text{HCO}_2^- + 5\text{H}^+ + 4e^- = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	+0,199
	$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,207
	$\text{CO}_3^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e^- = \text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,209
	$\text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{HCO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,227
	$\text{H}_2\text{CO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{C} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,228
	$\text{HCOOH} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{CH}_3\text{OH}$	+0,232
	$2\text{CO}_3^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,441
	$\text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e^- = \text{C} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,475
	$\text{CO} + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	+0,497
	$\text{CO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	+0,518
Уран U	$\text{U}^{3+} + 3e^- = \text{U}$	-1,798
	$2\text{UO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{U}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-1,738
	$\text{U}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{UO} + \text{H}_2\text{O}$	-1,163
	$\text{UO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{U} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,444
	$\text{UO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{U} + \text{H}_2\text{O}$	-1,438
	$2\text{U}(\text{OH})_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{U}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$	-1,375
	$\text{U}(\text{OH})_4 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{U} + 4\text{H}_2\text{O}$	-1,353
	$\text{U}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{U} + 3\text{H}_2\text{O}$	-1,346
	$\text{U}^{3+} + 3\text{H}^+ + 6e^- = \text{UH}_3$	-0,772
	$\text{UO}_2 + 7\text{H}^+ + 7e^- = \text{UH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,716
	$\text{U}(\text{OH})_4 + 7\text{H}^+ + 7e^- = \text{UH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,664
	$\text{U}^{4+} + e^- = \text{U}^{3+}$	-0,607
	$\text{U}_2\text{O}_3 + 12\text{H}^+ + 12e^- = 2\text{UH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,545
	$\text{UOH}^{3-} + \text{H}^+ + e^- = \text{U}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	-0,538
	$\text{UO} + 5\text{H}^+ + 5e^- = \text{UH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,422
	$3\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{U}_3\text{O}_8 + 4\text{H}^+$	-0,403
	$\text{UO}_2 + 4\text{H}^+ + e^- = \text{U}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,382
	$\text{U}(\text{OH})_4 + 4\text{H}^+ + e^- = \text{U}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,019
	$3\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{U}_3\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,038
	$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{U}(\text{OH})_4$	+0,040
	$\text{UO}_2^{2+} + e^- = \text{UO}_2^+$	+0,052
	$\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{UO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,368
	$\text{UO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{U}(\text{OH})_4$	+0,475

Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал φ° , В
Уран U	$U_3O_8 + 4H^+ + 4e^- = 3UO_2 + 2H_2O$	+0,533
	$UO_2^{+} + 3H^+ + e^- = UOH^{3+} + H_2O$	+0,546
	$UO_2^{+} + 4H^+ + e^- = U^{4+} + 2H_2O$	+0,612
	$UO_3 + 2H^+ + 2e^- = UO_2 + H_2O$	+0,657
	$3UO_3 + 2H^+ + 2e^- = U_3O_8 + H_2O$	+0,904
Фосфор P	$H_2PO_2^- + e^- = P + 2OH^-$	-2,05
	$HPO_3^{2-} + 2H_2O + 2e^- = H_2PO_2^- + 3OH^-$	-1,57
	$H_2PO_2^- + 3H_2O + 4e^- = PH_3 + 5OH^-$	-1,18
	$PO_4^{3-} + 2H_2O + 2e^- = HPO_3^{2-} + 3OH^-$	-1,12
	$2H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^- = H_4P_2O_6 + 2H_2O$	-0,94
	$H_3PO_2 + H^+ + e^- = 2H_2O$	-0,51
	$H_3PO_3 + 3H^+ + 3e^- = P + 3H_2O$	-0,502
	$H_3PO_4 + 5H^+ + 5e^- = P + 4H_2O$	-0,411
	$H_3PO_4 + 5H^+ + 5e^- = P + 4H_2O$	-0,383
	$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^- = H_3PO_3 + H_2O$	-0,276
	$P + 3H^+ + 3e^- = PH_3$	+0,06
	$H_4P_2O_6 + 2H^+ + 2e^- = 2H_3PO_3$	+0,38
Фтор F	$F_2O + 2H^+ + 4e^- = 2Fe^- + H_2O$	+2,1
	$F_2 + 2e^- = 2F^-$	+2,87
	$F_2 + 2H^+ + 2e^- = 2HF$	+3,06
Хлор Cl	$ClO_3^- + 3H_2O + 6e^- = Cl^- + 6OH^-$	+0,63
	$Cl_2 + 2H^+ + 2e^- = 2HCl$	+0,987
	$ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- = ClO_3^- + H_2O$	+1,189
	$Cl_2O + 4H^+ + 4e^- = 2HCl + H_2O$	+1,351
	$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	+1,359
	$2ClO_4^- + 16H^+ + 14e^- = Cl_2 + 8H_2O$	+1,385
	$ClO_4^- + 8H^+ + 8e^- = Cl^- + 4H_2O$	+1,389
	$ClO_2 + 5H^+ + 5e^- = HCl + 2H_2O$	+1,436
	$2ClO_3^- + 12H^+ + 10e^- = Cl_2 + 6H_2O$	+1,470
	$HClO + H^+ + 2e^- = Cl + H_2O$	+1,494
	$ClO_2 + 4H^+ + 5e^- = Cl^- + 2H_2O$	+1,511

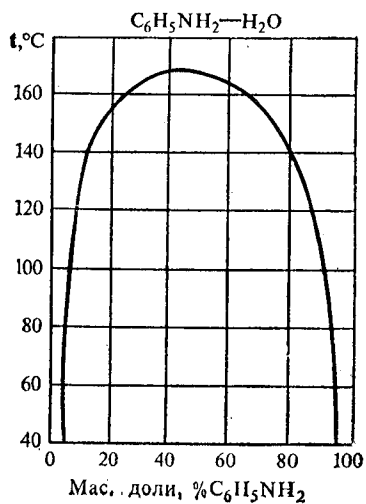
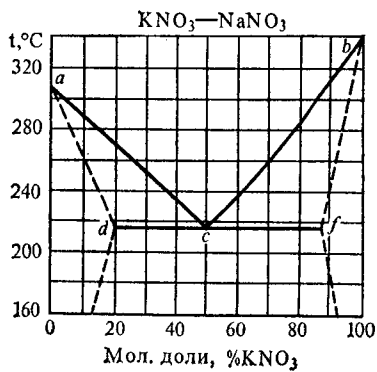
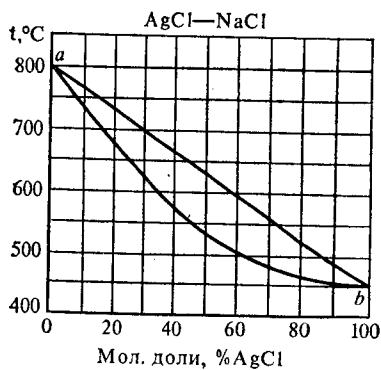
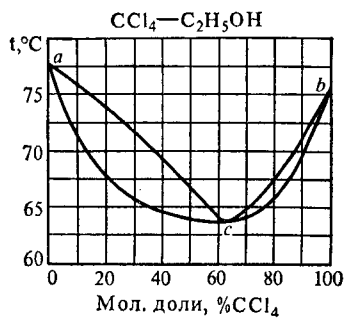
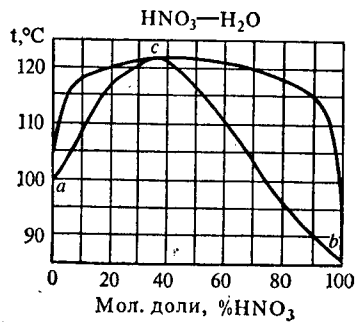
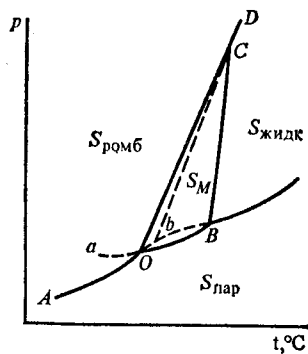
Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал φ° , В
Хлор Cl	$2\text{ClO}_2 + 8\text{H}^+ + 8e^- = \text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,540
	$2\text{ClO}_2 + 8\text{H}^+ + 8e^- = \text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,549
	$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4e^- = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,570
	$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,594
	$2\text{HClO}_2 + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,628
	$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,630
	$2\text{HClO}_2 + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,640
	$\text{Cl}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1,879
	$\text{Cl}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1,714
	$\text{Cl}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+2,152
Хром Cr	$\text{Cr}^{2+} + 2e^- = \text{Cr}$	-0,913
	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$	-0,744
	$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{Cr} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,654
	$\text{CrO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Cr} + \text{H}_2\text{O}$	-0,588
	$\text{Cr}^{3+} + e^- = \text{Cr}^{2+}$	-0,407
	$\text{CrO}_2^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{Cr} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,213
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 12e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+0,294
	$\text{H}_2\text{CrO}_4 + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{Cr} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,295
	$\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 3e^- = \text{CrO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,359
	$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e^- = \text{Cr} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,366
	$\text{CrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 3e^- = \text{Cr} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,374
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,945
	$\text{CrO}_2^- + 4\text{H}^+ + e^- = \text{Cr}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,188
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,333
	$\text{H}_2\text{CrO}_4 + 6\text{H}^+ + 3e^- = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,335
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{CrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,437
	$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e^- = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,477
	$\text{CrO}_2 + 4\text{H}^+ + e^- = \text{Cr}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,556
Цезий Cs	$\text{Cs}^+ + e^- = \text{Cs}$	-2,925
Церий Ce	$\text{Ce}^{3+} + 3e^- = \text{Ce}$	-2,483
	$\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}^+ + e^- = \text{Ce}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,731

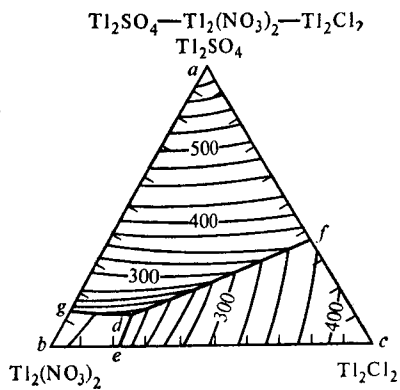
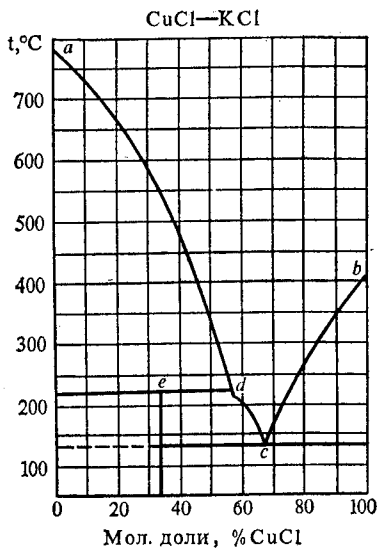
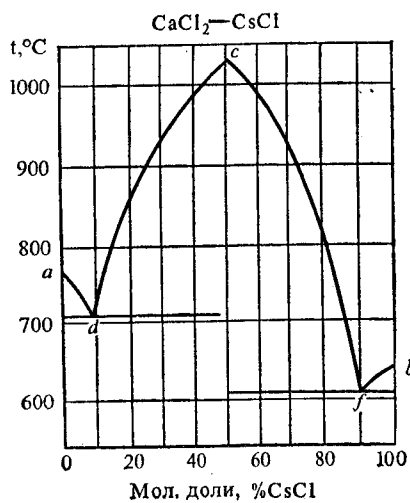
Название и символ элемента	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал Φ° , В
Цинк Zn	$\text{ZnS} + 2e^- = \text{Zn} + \text{S}^{2-}$	-1,44
	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} + 2e^- = \text{Zn} + 4\text{CN}^-$	-1,26
	$\text{ZnCO}_3 + 2e^- = \text{Zn} + \text{CO}_3^{2-}$	-1,06
	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2e^- = \text{Zn} + 4\text{NH}_3$	-1,04
	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0,763
	$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,439
	$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2e^- = \text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,400
	$\text{HZnO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,054
	$\text{ZnO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,441
Цирконий Zr	$\text{ZrO}_2^{2+} + 2\text{H}^+ + 4e^- = \text{Zr} + \text{H}_2\text{O}$	-1,570
	$\text{ZrO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Zr} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,553
	$\text{Zr}^{4+} + 4e^- = \text{Zr}$	-1,539
	$\text{HZrO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4e^- = \text{Zr} + 3\text{H}_2\text{O}$	-1,276
Эрбий Er	$\text{Er}^{3+} + 3e^- = \text{Er}$	-2,296

VII. Перенапряжение водорода и кислорода, В

Электрод	$\Delta\Phi_{\text{нпп}}$ водорода	$\Delta\Phi_{\text{нпп}}$ кислорода
Pt (черная)	0,03	0,3
Au	0,06	0,5
Fe	0,1	0,3
Pt (гладкая)	0,3	0,5
Ag	0,3	0,04
Ni	0,3	0,05
Cu	0,5	—
Cd	0,6	0,4
Zn	0,7	—
Hg	0,9	—

VIII. Типы диаграмм одно-, двух- и трехкомпонентных систем





IX. Криоскопические и эбуллиоскопические константы

Вещество	Формула	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$E_{кр}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	$E_{эб}$
Анилин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{H}_2$	-5,96	5,87	184,3	3,69
Бензойная кислота	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	122,05	8,79	250,0	—
Бензол	C_6H_6	5,478	5,08	80,2	2,57
Дифенил	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	71	8,0	254,9	7,06
Дифениламин	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	50,2	8,6	302,0	—
Диэтиловый эфир	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	-117	1,79	34,60	2,12
Камфора	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	178,3	39,8	204	6,09
Нафталин	C_{10}H_8	80,1	6,89	218	5,80
Нитробензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	5,82	8,1	210,9	5,27
Пиридин	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	-40	4,97	115,8	2,69
Метиловый спирт	CH_3OH	-97,8	—	67,0	0,84
Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	40	7,27	182,1	3,60
Хлороформ	CHCl_3	-63,2	4,90	61,1	3,63
Этиловый спирт	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-117	—	77,4	1,04
Четыреххлористый углерод	CCl_4	-23	29,8	76,7	5,3
Вода	H_2O	0,0	1,86	100,0	0,51

X. Цветные индикаторы

Индикатор	pK	Область перехода pH	Окраска	
Тимоловый голубой	1,51	1,2—2,8	Красная	Желтая
β -Динитрофенол	3,69	2,2—4,0	Бесцветная	»
Метиловый оранжевый	3,7	3,1—4,4	Красная	»
Бромфеноловый голубой	3,98	3,0—4,6	Желтая	Голубая
α -Динитрофенол	4,06	2,8—4,5	Бесцветная	Желтая
Бромкрезоловый зеленый	4,67	3,8—5,4	Желтая	Голубая
Метиловый красный	5,1	4,2—6,3	Красная	Желтая
γ -Динитрофенол	5,2	4,0—5,5	Бесцветная	»
Бромкрезоловый пурпурный	6,3	5,2—6,8	Желтая	Пурпурная
Бромтимоловый голубой	7,0	6,0—7,6	»	Голубая
<i>n</i> -Нитрофенол	7,1	5,6—7,6	Бесцветная	Желтая
Феноловый красный	7,9	6,8—8,4	Желтая	Красная
Крезоловый красный	8,3	7,2—8,8	»	»
<i>m</i> -Нитрофенол	8,35	6,7—8,4	Бесцветная	Желтая
Тимоловый голубой	8,9	8,0—9,6	Желтая	Голубая
Фенолфталеин	9,4	8,3—10,0	Бесцветная	Красная

XI. Константы электролитической диссоциации слабых кислот и оснований в водных растворах при 25 °C

Название	Формула	Степень диссоциации	K
Кислоты:			
азотистая	HNO_2		$4 \cdot 10^{-4}$
азотистоводородная	HNO_3		$2,6 \cdot 10^{-5}$
метаалюминиевая	HAlO_2		$6 \cdot 10^{-13}$
метаборная	HBO_2		$7,5 \cdot 10^{-10}$
		I	$5,8 \cdot 10^{-10}$
ортоборная	H_3BO_3	II	$5,8 \cdot 10^{-13}$
		III	$1,6 \cdot 10^{-14}$
бромноватая	HBrO_3		$2 \cdot 10^{-1}$
бромноватистая	HBrO		$2,1 \cdot 10^{-9}$
бромистоводородная	HBr		$1,0 \cdot 10^{-9}$
германиевая	H_2GeO_3	I	$1,7 \cdot 10^{-9}$
		II	$1,9 \cdot 10^{-13}$
иодноватая	HIO_3		$1,7 \cdot 10^{-1}$
селенистая	H_2SeO_3	I	$3,5 \cdot 10^{-3}$
		II	$50 \cdot 10^{-8}$
селенистоводородная	H_2Se	I	$1,7 \cdot 10^{-4}$
		II	$1 \cdot 10^{-11}$
серная	H_2SO_4	I	$1 \cdot 10^3$
		II	$1,2 \cdot 10^{-2}$
сернистая	H_2SO_3	I	$1,6 \cdot 10^{-2}$
		II	$6,3 \cdot 10^{-8}$
сероводородная	H_2S	I	$6 \cdot 10^{-8}$
		II	$1 \cdot 10^{-14}$
сурьмяная	H_3SbO_4	I	$4 \cdot 10^{-5}$
метасурьмянистая	HSbO_2		$1 \cdot 10^{-13}$
теллуристая	H_2TeO_3	I	$3 \cdot 10^{-3}$
		II	$2 \cdot 10^{-8}$
теллуристоводородная	H_2Te	I	$1 \cdot 10^{-3}$
теллуровая	H_2TeO_4	I	$2,3 \cdot 10^{-8}$
		II	$6,5 \cdot 10^{-12}$
угольная	H_2CO_3	I	$4,4 \cdot 10^{-7}$
		II	$4,7 \cdot 10^{-11}$
ортофосфористая	H_3PO_3	I	$1,6 \cdot 10^{-3}$
		II	$6,3 \cdot 10^{-7}$
уксусная	CH_3COOH		$1,75 \cdot 10^{-5}$
муравьиная	HCOOH		$1,77 \cdot 10^{-4}$
фтористоводородная	HF		$6,6 \cdot 10^{-4}$
хлорноватистая	HClO		$3,2 \cdot 10^{-8}$
кремневая	H_2SiO_3	I	$2,2 \cdot 10^{-10}$
		II	$1,6 \cdot 10^{-12}$
мышьяковая	H_3AsO_4	I	$5,98 \cdot 10^{-3}$
		II	$6 \cdot 10^{-7}$
		III	$3,89 \cdot 10^{-12}$
ортомышьяковистая	H_3AsO_3	I	$6 \cdot 10^{-10}$
		II	$1,7 \cdot 10^{-14}$
метамышьяковистая	HAsO_2		$6 \cdot 10^{-10}$

Название	Формула	Степень диссоциации	K
оловянистая	H_2SnO_2	I	$6 \cdot 10^{-18}$
оловянная	H_2SnO_3	I	$4 \cdot 10^{-10}$
роданистоводородная	$HSCN$		$1,4 \cdot 10^{-1}$
свинцовистая	H_2PbO_2	I	$2 \cdot 10^{-16}$
фосфорноватистая	H_3PO_2		$7,9 \cdot 10^{-2}$
Гидроксиды:			
аммония	NH_4OH		$1,79 \cdot 10^{-5}$
алюминия	$Al(OH)_3$	III	$1,38 \cdot 10^{-9}$
галлия	$Ga(OH)_3$	II	$1,6 \cdot 10^{-11}$
		III	$4 \cdot 10^{-12}$
железа (II)	$Fe(OH)_2$	II	$1,3 \cdot 10^{-4}$
железа (III)	$Fe(OH)_3$	II	$1,8 \cdot 10^{-11}$
		III	$1,3 \cdot 10^{-12}$
кадмия	$Cd(OH)_2$	II	$5 \cdot 10^{-3}$
кобальта	$Co(OH)_2$	II	$4 \cdot 10^{-5}$
лития	$Li(OH)$		$6,7 \cdot 10^{-1}$
магния	$Mg(OH)_2$	II	$2,5 \cdot 10^{-3}$
марганца	$Mn(OH)_2$	II	$5 \cdot 10^{-4}$
меди	$Cu(OH)_2$	II	$3,4 \cdot 10^{-7}$
никеля	$Ni(OH)_2$	II	$2,5 \cdot 10^{-5}$
свинца	$Pb(OH)_2$	I	$9,6 \cdot 10^{-4}$
серебра	$AgOH$		$1,1 \cdot 10^{-4}$
хрома	$Cr(OH)_3$	III	$1 \cdot 10^{-10}$
цинка	$Zn(OH)_2$	II	$4 \cdot 10^{-5}$

XII. Значения общих констант нестойкости комплексных ионов в водных растворах

Комплексный ион	Температура, °C	K	Комплексный ион	Температура, °C	K
-----------------	-----------------	---	-----------------	-----------------	---

Комплексы с аммиаком

$Ag(NH_3)_2^+$	30	$9,3 \cdot 10^{-8}$	$Hg(NH_3)_4^{2+}$	22	$5,3 \cdot 10^{-20}$
$Cd(NH_3)_4^{2+}$	30	10^{-7}	$Mg(NH_3)_6^{2+}$	22	1930,0
$Cd(NH_3)_6^{2+}$	30	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$Ni(NH_3)_6^{2+}$	30	$1,86 \cdot 10^{-9}$
$Cu(NH_3)_4^{2+}$	30	$2,14 \cdot 10^{-13}$	$Zn(NH_3)_4^{2+}$	30	$2,5 \cdot 10^{-10}$

Бромидные комплексы

$AgBr_2^-$	25	$7,8 \cdot 10^{-8}$	$HgBr_4^{2-}$	25	$1 \cdot 10^{-21}$
$AgBr_3^{2-}$	25	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$PbBr_4^{2-}$	25	$1 \cdot 10^{-3}$
$CdBr_4^{2-}$	25	$2 \cdot 10^{-4}$	$TiBr_4$	25	$1,3 \cdot 10^{-24}$
$CuBr_2^-$	20	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$ZnBr_3^-$	25	50

Продолжение прилож. XII

Комплексный ион	Температура, °C	K	Комплексный ион	Температура, °C	K
<i>Иодидные комплексы</i>					
AgI_4^{3-}	25	$1,8 \cdot 10^{-14}$	CdI_6^{4-}	25	$1,0 \cdot 10^{-6}$
BiI_6^{3-}	20	$3,1 \cdot 10^{-12}$	HgI_4^{2-}	25	$1,5 \cdot 10^{-30}$
CdI_4^{2-}	25	$8 \cdot 10^{-7}$	PbI_4^{2-}	25	$1,4 \cdot 10^{-4}$
<i>Роданидные комплексы</i>					
$\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$	25	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$\text{Cd}(\text{SCN})_4^{2-}$	30	$1,7 \cdot 10^{-2}$
$\text{Ag}(\text{SCN})_3^-$	25	$8,3 \cdot 10^{-11}$	$\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$	25	$5,9 \cdot 10^{-23}$
$\text{Au}(\text{SCN})_4^-$	25	$1,0 \cdot 10^{-12}$	$\text{Ni}(\text{SCN})_3^-$	20	$1,5 \cdot 10^{-2}$
<i>Тиосульфатные комплексы</i>					
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	25	$2,5 \cdot 10^{-14}$	$\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$	25	$3,6 \cdot 10^{-30}$
$\text{Cd}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$	25	$3,6 \cdot 10^{-7}$	$\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{4-}$	25	$1,3 \cdot 10^{-32}$
$\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	25	$6,0 \cdot 10^{-13}$	$\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_4^{6-}$	25	$5,8 \cdot 10^{-34}$
<i>Хлоридные комплексы</i>					
AgCl_2^-	25	$1,76 \cdot 10^{-5}$	CuCl_3^{2-}	18,0	$5,0 \cdot 10^{-6}$
AgCl_4^{3-}	25	$1,2 \cdot 10^{-6}$	HgCl_3^{2-}	25	$8,5 \cdot 10^{-13}$
AuCl_4^-	18	$5,0 \cdot 10^{-22}$	HgCl_4^{2-}	25	$8,5 \cdot 10^{-16}$
BiCl_6^{3-}	18	$3,8 \cdot 10^{-7}$	PbCl_4^{2-}	25	$7,1 \cdot 10^{-3}$
CdCl_4^{2-}	18	$9,3 \cdot 10^{-3}$	PtCl_4^{2-}	25	$1,0 \cdot 10^{-16}$
<i>Цианидные комплексы</i>					
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	18	$1,0 \cdot 10^{-21}$	$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	25	$4,0 \cdot 10^{-12}$
$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	25	$5,0 \cdot 10^{-39}$	$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	25	$1,8 \cdot 10^{-14}$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	25	$1,0 \cdot 10^{-24}$	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	20	$1,3 \cdot 10^{-17}$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	25	$1,0 \cdot 10^{-31}$	$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	20	$1,4 \cdot 10^{-19}$

XIII. Растворимость (S) и произведение растворимости (L) труднорастворимых веществ при 25° C

Кристаллическая фаза	S, г/100г H ₂ O	L	Кристаллическая фаза	S, г/100г H ₂ O	L
AgBr	$1,89 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$3,07 \cdot 10^{-11}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,56 \cdot 10^{-10}$	MnS	—	$3,0 \cdot 10^{-15}$
AgI	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$9,7 \cdot 10^{-17}$	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	—	$5 \cdot 10^{-14}$
AgCN	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$7,5 \cdot 10^{-15}$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$2,96 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-16}$
Ag_2CrO_4	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$4,10 \cdot 10^{-12}$	NiCO_3	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$

Кристаллическая фаза	S , г/100 г H ₂ O	L	Кристаллическая фаза	S , г/100 г H ₂ O	L
Ag ₂ SO ₄	0,84	$7,7 \cdot 10^{-5}$	PbBr ₂	0,49	$9,2 \cdot 10^{-6}$
Ag ₃ PO ₃	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$1,46 \cdot 10^{-21}$	PbCl ₂	0,48	$2,12 \cdot 10^{-5}$
BaCrO ₄	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-10}$	PbI ₂	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$9,8 \cdot 10^{-9}$
BaSO ₄	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$1,08 \cdot 10^{-10}$	Pb(OH) ₂	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-15}$
BaCO ₃	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$8,1 \cdot 10^{-9}$	PbSO ₄	$3,8 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$
CaCO ₃	$9,8 \cdot 10^{-4}$	$9,3 \cdot 10^{-9}$	PbCrO ₄	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-14}$
CaSO ₄	0,1	$6,1 \cdot 10^{-5}$	Sn(OH) ₂	$3,3 \cdot 10^{-8}$	$5,0 \cdot 10^{-26}$
CdS	—	$1,2 \cdot 10^{-28}$	SrCO ₃	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$
Cd(OH) ₂	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-14}$	SrSO ₄	—	$3,5 \cdot 10^{-7}$
Co(OH) ₂	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-18}$	TlBr	$5,6 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$
Cr(OH) ₃	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$6,7 \cdot 10^{-31}$	TlCl	0,33	$1,9 \cdot 10^{-4}$
CuS	—	$4,0 \cdot 10^{-38}$	TlI	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$
Fe(OH) ₂	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$1,65 \cdot 10^{-15}$	Th(OH) ₄	—	10^{-50}
FeS	—	10^{-19}	Zn(OH) ₂	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-17}$
Hg ₂ Cl ₂	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-18}$	$\alpha = \text{ZnS}$	—	$7,4 \cdot 10^{-27}$
Hg ₂ SO ₄	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-7}$	ZnCO ₃	10^{-4}	$6 \cdot 10^{-11}$
MgCO ₃	0,12	$2 \cdot 10^{-4}$	$\beta = \text{ZnS}$	—	$4,5 \cdot 10^{-24}$

XIV. Кинетические константы гомогенных реакций в газах
 k — константа скорости реакции, E — энергия активации, A —
 предэкспоненциальный множитель в уравнении $k = Ae^{-E/RT}$

Реакция	A , с ⁻¹	E , кДж/моль
---------	-----------------------	-------------------

Первый порядок

Реакции между молекулами

А. Разложение

C ₂ H ₅ Br → C ₂ H ₄ + HBr	$7,2 \cdot 10^{12}$	218,0
C ₂ H ₅ Cl → C ₂ H ₄ + HCl	$4 \cdot 10^4$	247,5
CH ₃ CHCl ₂ → CH ₂ =CHCl + HCl	$1,3 \cdot 10^{12}$	207,8
CCl ₃ CH ₃ → CCl ₂ =CH ₂ + HCl	$3,2 \cdot 10^{12}$	201,0
CH ₃ COOC ₂ H ₅ → CH ₃ COOH + C ₂ H ₄	$3,2 \cdot 10^{12}$	200,5
цикло (CH ₃ CHO) ₃ → 3CH ₃ CHO	$1,3 \cdot 10^{15}$	185,5
N ₂ O ₅ → N ₂ O ₄ + $\frac{1}{2}$ O ₂	$4,6 \cdot 10^{13}$	103,5
N ₂ O ₄ → 2NO ₂	10^{16}	54,4

Б. Изомеризация

транс-Дихлорэтилен → цис	$4,9 \cdot 10^{12}$	175,8
Циклопропан → пропилен	$1,5 \cdot 10^{13}$	272,8
Винилаллиловый эфир → аллилацетальдегид	$5 \cdot 10^{11}$	128,3

Реакция	$A, \text{с}^{-1}$	$E, \text{кДж/моль}$
---------	--------------------	----------------------

Реакции с участием атомов и радикалов

$\text{CCl}_4 \rightarrow \text{CCl}_3 + \text{Cl}$	$2 \cdot 10^{13}$	356,2
$\text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{Cl}$		356,2
$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2\text{CH}_3$		354,0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{Br}$		225,2
$\text{C}_2\text{H}_5\text{I} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{I}$		216,0

Реакции между молекулами

$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 + \text{HBr} \rightarrow$ $\rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBrCH}_3$	$1,6 \cdot 10^{10}$	94,2
$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$4 \cdot 10^{13}$	180,5
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$	$1,6 \cdot 10^{14}$	165,5
$\text{HI} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{I}_2$	$2 \cdot 10^{14}$	140,0
$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	$9,2 \cdot 10^{13}$	186,4
$2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	$9,4 \cdot 10^{12}$	112,6

Второй порядок

Реакции с участием атомов и радикалов

	$A, \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	
$\text{Br} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HBr} + \text{CH}_3$	$5 \cdot 10^{13}$	76,6
$\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{HBr} + \text{C}_2\text{H}_5$	—	58,2
$\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$	$6,9 \cdot 10^{13}$	74,2
$\text{Cl} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3$	$2,5 \cdot 10^{13}$	16,3
$\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5$	$1,3 \cdot 10^{14}$	4,2
$\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$	$9,5 \cdot 10^{13}$	23,0
$\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3$	$3,2 \cdot 10^{10}$	27,6
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3$	$2 \cdot 10^{11}$	75,4
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5$	$3,2 \cdot 10^{13}$	17,2
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5$	$3,2 \cdot 10^{12}$	28,5
$\text{H} + \text{CCl}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{CCl}_3$	—	14,6
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5$	—	33,5
$\text{H} + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$	$1,3 \cdot 10^{13}$	4,6
$\text{Na} + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{CH}_3$	—	42,7
$\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NOCl} + \text{Cl}$	$4 \cdot 10^{12}$	85,0
$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$1,4 \cdot 10^{14}$	41,8
$\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	$1,3 \cdot 10^{13}$	29,3
$\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3$	—	36,2
$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5$	—	23,0

Третий порядок

	$A,$ $\text{см}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	
$2\text{NO} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{NOBr}$	$2,7 \cdot 10^{10}$	5,44
$2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$	$4,6 \cdot 10^9$	15,5
$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$	$1,0 \cdot 10^9$	-4,7

XV. Кинетические константы реакций в растворах (второй порядок)

Реакции	Растворитель	$A,$ $\text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$E,$ кДж/моль
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- \rightarrow$ $\rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	H_2O	$1,4 \cdot 10^{10}$	46,9
$\text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7 + \text{OH}^- \rightarrow$ $\rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	То же	$1,9 \cdot 10^{10}$	47,3
$\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9 + \text{OH}^- \rightarrow$ $\rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	»	$2,1 \cdot 10^{10}$	47,7
$\text{CH}_2\text{ICOOH} + \text{OH}^- \rightarrow$ $\rightarrow \text{CH}_2\text{OHCOOH} + \text{I}^-$	»	$6,3 \cdot 10^{14}$	98,0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{OH}^- \rightarrow$ $\rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Br}^-$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$4,3 \cdot 10^{14}$	89,6
$\text{CH}_2\text{ICOOH} + \text{Cl}^- \rightarrow$ $\rightarrow \text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{I}^-$	H_2O	$7,9 \cdot 10^{14}$	95,8
$\text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{I}^- \rightarrow$ $\rightarrow \text{CH}_2\text{ICOOH} + \text{Cl}^-$	То же	$1,3 \cdot 10^{13}$	82,9
$\text{CH}_3\text{Br} + \text{I}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{Br}^-$	»	$1,7 \cdot 10^{13}$	76,6
$\text{CH}_3\text{Br} + \text{I}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{Br}^-$	CH_3OH	$2,3 \cdot 10^{13}$	76,2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{Cl} + \text{I}^- \rightarrow$ $\rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{I} + \text{Cl}^-$	CH_3COCH_3	$1,0 \cdot 10^{15}$	93,0
$\text{CH}_3\text{I} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- \rightarrow$ $\rightarrow \text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{I}^-$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$2,4 \cdot 10^{14}$	81,6
$\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- \rightarrow$ $\rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{I}^-$	То же	$1,5 \cdot 10^{14}$	86,6
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{I} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- \rightarrow$ $\rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{I}^-$	»	$1,5 \cdot 10^{13}$	83,3
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- \rightarrow$ $\rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{I}^-$	»	$3,5 \cdot 10^{14}$	94,2
$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{I} \rightarrow$ $\rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{NaI}$	»	$1,5 \cdot 10^{14}$	86,2

Реакции	Растворитель	A , $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	E , кДж/моль
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow$ $\rightarrow [\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_3\text{N}]^+ + \text{I}^-$	CH_2Cl_4	$2,2 \cdot 10^7$	49,0
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow$ $\rightarrow [(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+ + \text{Br}^-$	C_6H_6	$2,8 \cdot 10^3$	46,9
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow$ $\rightarrow [(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+ + \text{Br}^-$	CH_3COCH_3	$8,5 \cdot 10^3$	49,0
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{N} + \text{C}_2\text{H}_5\text{I} \rightarrow$ $\rightarrow [\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{N}]^+ + \text{I}^-$	CH_3COCH_3	$2,7 \cdot 10^4$	57,4
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{N} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow$ $\rightarrow [\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_3\text{N}]^+ + \text{I}^-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	$2,6 \cdot 10^4$	54,4
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{N} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow$ $\rightarrow [\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_3\text{N}]^+ + \text{I}^-$	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	$2,1 \cdot 10^4$	49,0
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{N} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow$ $\rightarrow [\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_3\text{N}]^+ + \text{I}^-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	$7,0 \cdot 10^6$	60,2
$\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}_3^-$	H_2O	$1,5 \cdot 10^{13}$	38,2

XVI. Ионные радиусы атомов, вычисленные из межатомных расстояний ($\cdot 10^{10}$ м)

Периоды	Группы элементов										
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
1	H +1 0,00										
2	Li 3 +1 0,68	Be 4 +2 0,35	B 5 +3 0,23	C 6 +4 0,16	N 7 +5 0,13 +3 0,16	O 8 0,09 +2 1,32	F 9 +7 0,07 -1 1,33				
3	Na 11 +1 0,97	Mg 12 +2 0,66	Al 13 0,51	Si 14 +4 0,42	P 15 +5 0,35 +3 0,44	S 16 0,30 +6 0,37 +4 1,74	Cl 17 +7 0,27 +5 0,34 -1 1,81				
4	K 19 +1 1,33	Ca 20 +2 0,99	Sc 21 0,81	Ti 22 +4 0,68	V 23 +5 0,59	Cr 24 +6 0,52 +3 0,63	Mn 25 +7 0,46 +4 0,60 +2 0,80	Fe 26 +3 0,64 +2 0,74	Co 27 +3 0,63 +2 0,72	Ni 28 +2 0,69	
	Zn 30 +2 0,72 +1 0,96	Cu 31 +2 0,83	Ga 32 +3 0,62	Ge 33 +4 0,44 +2 0,73	As 34 +5 0,46 +3 0,58	Se 35 +6 0,42 +4 0,50 -2 1,91	Br 36 +5 0,47 -1 1,96				

Пери- оды	Группы элементов										
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
5	Rb 37 +1 1,47	Sr 38 +2 1,12	Y 39 1,06 +3	Zr 40 +4 0,87	Nb 41 +5 0,69	Mo 42 +6 0,62	Tc 43 +7 0,56	Ru 44 +4 0,67	Rh 45 +3 0,68	Pd 46 +2 0,80	
	47 Ag +1 1,26	48 Cd +2 0,97	In 49 +3 0,81	Sn 50 +4 0,71 +2 0,93	Sb 51 +5 0,62 +3 0,76	Te 52 +6 0,56 +4 0,70 -2 2,11	I 53 +7 0,50 +5 0,62 -1 2,20				
6	Cs 55 +1 1,67	Ba 56 +2 1,34	La 57 +3 1,14	Hf 72 +4 0,78	Ta 73 +5 0,68	W 74 +6 0,62	Re 75 +7 0,56	Os 76 +6 0,69	Ir 77 +4 0,66	Pt 78 +2 0,80	
	79 Au +3 0,85	80 Hg +2 1,10	81 Tl +3 0,95 +1 1,47	Pb 82 +4 0,84 +2 1,20	Bi 83 +5 0,74 +3 0,96	Po 84 +6 0,67	85 +7 0,62				
7	Fr 87 +1 1,80	Ra 88 +2 1,43	Ac 89 +3 1,18	(Th) 90 +4 1,02	(Pa) 91 +4 0,65	(U) 92 +6 0,80					

XVII. Теоретически вычисленные И. Вабером и Д. Кроммером ионные и атомные радиусы ($\cdot 10^{10}$ м)

Периоды	Группы элементов									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1	H 1 0 0,529 +1 0,00									
2	Li 3 0 1,586 +1 0,189	Be 4 0 1,040 +2 0,139	B 5 0 0,776 +3 0,11	C 6 0 0,596 +4 0,09	N 7 0 0,488 +5 0,08	O 8 0 0,414 -2 0,46	F 9 0 0,360 -1 0,369			
3	Na 11 0 1,713 +1 0,278	Mg 12 0 1,279 +2 0,246	Al 13 0 1,312 +3 0,221	Si 14 0 1,068 +4 0,20	P 15 0 0,919 +5 0,18	S 16 0 0,810 -2 0,83	Cl 17 0 0,725 -1 0,742			
4	K 19 +0 2,162 1 0,592	Ca 20 0 1,690 +2 0,538	Sc 21 0 1,570 +3 0,493	Ti 22 0 1,477 +4 0,456	V 23 0 1,401 +3 0,430 +5 0,424	Cr 24 0 1,453 +2 0,414 +3 0,401	Mn 25 0 1,278 +2 0,388 +4 0,365	Fe 26 0 1,227 +2 0,364 +3 0,355	Co 27 0 1,181 +2 0,343 +3 0,336	Ni 28 0 1,139 +2 0,325 +3 0,319
	Zn 30 0 1,191 +1 0,312 +2 0,308	Ga 31 0 1,065 +2 0,293	Ge 32 0 1,090 +4 0,26	As 33 0 0,982 +3 0,826 +5 0,247	Se 34 0 0,918 -2 0,92	Br 35 0 0,851 -1 0,869				

Периоды	Группы элементов										
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
5	Rb 37 0 2,287 +1 0,734	Sr 38 0 1,836 +2 0,683	Y 39 0 1,693 +3 0,640	Zr 40 0 1,593 +4 0,603	Nb 41 0 1,589 +3 0,703 +5 0,550	Mo 42 0 1,520 +3 0,661 +6 0,542	Tc 43 0 1,391	Ru 44 0 1,410 +3 0,598 +4 0,582	Rh 45 0 1,364 +3 0,570 +4 0,560	Pd 46 0 0,567 +2 0,553 +4 0,536	
	47 Ag 0 1,286 +1 0,536 +2 0,529	48 Cd 0 1,184 +2 0,507	49 In 0 1,382 +3 0,481	50 Sn 0 1,240 +2 0,997 +4 0,458	51 Sb 0 1,140 +3 0,931 +5 0,438	52 Te 0 1,11 +2 1,12	53 I 0 1,044 -1 1,065				
6	Cs 55 0 2,518 +1 0,921	Ba 56 0 2,060 +2 0,866	La 57 0 1,915 +3 0,819	Hf 72 0 1,476 +4 0,610	Ta 73 0 1,413 +5 0,589	W 74 0 1,360 +6 0,570	Re 75 0 1,310 +2 0,73	Os 76 0 1,266 +4 0,655	Ir 77 0 1,227 +4 0,649	Pt 78 0 1,221 +4 0,628	
	79 Au 0 1,187 +1 0,633 +3 0,600	80 Hg 0 1,126 +1 1,099 +2 0,605	Tl 81 0 1,319 +1 1,049 +3 0,580	Pb 82 0 1,215 +2 0,986 +4 0,558	Bi 83 0 1,130 +3 0,933	Po 84 0 1,212	85 At 0 1,146				
7	Fr 87 0 2,447	Ra 88 0 2,042	Ac 89 0 1,895	Th 90 0 1,788 +4 0,880	Pa 91 0 1,804	U 92 0 1,775 +4 0,843 +6 0,811					

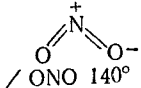
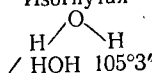
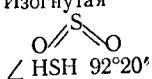
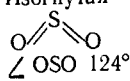
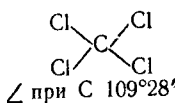
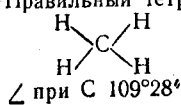
XVIII. Энергия (потенциал) ионизации для разных ступеней ионизации

Порядковый номер	Элемент	I		II		III		IV	
		$I \cdot 10^{-5}$, Дж/моль	I , эВ	$I \cdot 10^{-5}$, Дж/моль	I , эВ	$I \cdot 10^{-5}$, Дж/моль	I , эВ	$I \cdot 10^{-5}$, Дж/моль	I , эВ
1	H	13,12	13,59	—	—	—	—	—	—
2	He	23,72	24,58	52,2	54,1	—	—	—	—
3	Li	5,21	5,39	73,0	75,7	117,5	121,8	—	—
4	Be	8,99	9,32	17,6	18,2	148,5	153,9	209,0	216,6
5	B	8,01	8,30	24,2	25,1	36,6	37,9	250,2	259,3
6	C	10,87	11,26	23,9	24,8	46,2	47,9	62,2	64,5
7	N	14,02	14,53	28,6	29,6	45,7	47,4	74,7	77,4
8	O	13,13	13,61	34,0	35,2	53,0	54,9	74,7	77,4
9	F	16,81	17,42	33,7	34,9	60,5	62,7	84,2	87,3
10	Ne	20,81	21,56	39,5	40,9	61,7	63,9	93,0	96,4
11	Na	4,96	6,14	45,6	47,3	69,2	71,7	95,4	198,9
12	Mg	7,37	7,64	14,5	15,0	77,4	80,2	105,5	109,3
13	Al	5,77	5,98	18,1	18,8	27,5	28,5	115,8	120,0
17	Cl	12,55	13,01	22,9	23,7	38,5	39,9	51,6	53,5
18	Ar	15,21	15,76	26,5	27,5	39,3	40,7	(59)	(61)
19	K	4,19	4,31	30,6	31,7	43,9	45,5	58,5	60,6
20	Ca	5,90	6,11	11,5	11,9	49,2	51,0	65	67
21	Sc	6,31	6,54	12,4	12,8	23,9	24,8	71,0	73,6
35	Br	11,43	11,84	18,5	19,2	34,4	35,6	48,4	50,2
36	Kr	13,5	14,0	23,6	24,5	35,5	36,8	(50)	(52)
37	Rb	4,03	4,18	26,3	27,3	38,3	39,7	(51)	(53)
38	Sr	5,49	5,69	10,6	11,0	(41)	(43)	55,0	57,0
39	Y	6,16	6,38	11,9	12,3	19,7	20,4	(60)	(62)
53	I	10,08	10,45	18,3	19,0	(30)	(31)	(40)	(42)
54	Xe	11,71	12,13	20,5	21,2	31,0	32,1	(43)	(45)
55	Cs	3,75	3,89	22,6	23,4	(33)	(34)	(44)	(46)
56	Ba	5,03	5,21	9,6	10,0	(36)	(37)	(47)	(49)
57	La	5,41	5,61	11,0	11,4	18,4	19,1	(50)	(52)
86	Rn	10,37	10,75	(19)	(20)	(29)	(30)	(42)	(44)

XIX. Средство атомов к электрону I_0

Порядковый номер	Элемент	$I_0 \cdot 10^{-5}$, Дж/моль	I_0 , эВ	Порядковый номер	Элемент	$I_0 \cdot 10^{-5}$, Дж/моль	I_0 , эВ
1	H	—0,721	—0,747	9	F	—3,45	—3,53
2	He	—0,18	—0,19	10	Ne	0,55	0,57
3	Li	—0,79	—0,82	11	Na	—0,45	—0,47
4	Be	—0,18	0,19	12	Mg	0,31	0,32
5	B	—0,32	—0,33	13	Al	—0,50	—0,52
6	C	—1,08	—1,12	17	Cl	—3,63	—3,76
7	N	—0,048	—0,05	19	K	—0,79	—0,82
8	O	—1,42	—1,47	35	Br	—3,42	—3,54
				53	I	—3,17	—3,29

XX. Строение многоатомных молекул в газообразном состоянии

Молекула	Форма	Межъядерное расстояние $r \cdot 10^{10} \text{ м}$
CO ₂	Линейная симметричная O=C=O	1,13
CS ₂	Линейная симметричная S=C-S	1,54
N ₂ O	Линейная несимметричная $\bar{N} = \overset{+}{N} = O$	$\overset{+}{N} = O, \quad 1,22$ $\bar{N} = \overset{+}{N}, \quad 1,10$
NO ₂	Изогнутая  $\angle \text{ONO} \ 140^\circ$	1,18
H ₂ O	Изогнутая  $\angle \text{HOH} \ 105^\circ 3'$	O-H 0,97 H-H 1,53
H ₂ S	Изогнутая  $\angle \text{HSH} \ 92^\circ 20'$	S-H 1,35
SO ₂	Изогнутая  $\angle \text{OSO} \ 124^\circ$	S=O 1,45
NH ₃	Симметричная пирамида	H-N 1,01 H-H 1,61 Высота пирамиды $h = 0,3$
PCl ₃	Симметричная пирамида	Cl-Cl 3,1 P-Cl 2,0
CCl ₄	Правильный тетраэдр  $\angle \text{при C} \ 109^\circ 28'$	C-Cl 1,76 C-Cl 2,99
CH ₄	Правильный тетраэдр  $\angle \text{при C} \ 109^\circ 28'$	C-H 1,09

Молекула	Форма	Межъядерное расстояние $r \cdot 10^{10}$ м
C_2H_4	Плоская $\begin{array}{c} H & & H \\ & \diagdown & / \\ & C = C \\ & / & \diagdown \\ H & & H \end{array}$ $\angle HCH \sim 114^\circ 55'$	C—H 1,071 C—C 1,353
C_2H_2	Линейная симметричная $H-C \equiv C-H$	C—H 1,06 C $\equiv$ C 1,20
CH_3Cl	Тетраэдр $\begin{array}{c} H \\ \\ H-C-Cl \\ \\ H \end{array}$	C—H 1,1 C—C 1,77
$CHCl_3$	Тетраэдр $\begin{array}{c} Cl \\ \\ Cl-C-H \\ \\ Cl \end{array}$ $\angle ClCCl \ 112^\circ$	C—H 1,10 C—Cl 1,80 Cl—Cl 2,93

XXI. Энергия связи (кДж/моль)

Средняя энергия связи E_0 (термохимическая энергия связи) — величина, приписываемая каждой связи, так что сумма энергий всех связей равна теплоте атомизации газообразной молекулы при 0 К в основном состоянии. Длина связи r_0 — среднее межъядерное расстояние при 0 К в основном состоянии. В термохимических расчетах можно полагать $E_0 \approx E_{298}$.

Связь	Соединения или группы	$r_0 \cdot 10^{10}$, м	E_{298} (по Полин- гу— Сыркину)	E_0 (по Кот- треллу)	E_0 (по Мель- вин— Хьюзу)
<i>Многоатомные молекулы</i>					
C—C	Парафины (алканы)	1,54	262,30	277,0	331,8
C=C	Олефины (алкены)	1,34	423,25	472,4	587,8
C $\equiv$ C	Ацетиленовые (алкины)	1,20	759,40	628,8	823,1
C—C	Бензольное кольцо	1,398	—	—	487,1
C—C	Альдегиды и кетоны	1,516	—	—	350,5

Продолжение прилож. XXI

Связь	Соединения или группы	$r_0 \cdot 10^{10}$, м	$E_{\text{эв}}$ (по Полин- гу— Сыркину)	E_0 (по Кот- треллу)	E_0 (по Мель- вин— Хьюзу)
C—H	Парафины	1,095	357,98	378,6	413,0
C—H	Олефины	1,07			415,9
C—H	Ацетиленовые	1,064			402,9
C—H	Бензольное кольцо	1,084			421,2
C—Br	Галогеналкилы или галогенарилы	1,94	238	—	264,9
C—Cl	То же	1,767	293	—	318,0
C—F	»	1,381	~435	—	486,6
C—I	»	2,14	180	—	197,4
C—N	Амины, нитропарафины	1,472	223,8	232,2	275,7
C=O	CO ₂	1,160	711—753	732	799,1
C—O	Спирты, простые эфиры	1,43	314	322,6	333,1
C=O	Кетоны	1,23	653	678	705,8
C=O	Альдегиды	1,23	628	665	
C=O	Кислоты, сложные эфиры	~1,2	1340— 1505	—	—
C—S	≡ C—S—	—	226	247	—
C=S	CS ₂	1,554	492,9	506	573
As—H	AsH ₃	1,523	—	245,2	198,7
H—O	H ₂ O	0,958	460,2	462,7	458,7
H—O	Спирты	0,96	—	—	438,0
H—P	PH ₃	1,42	264	322,2	—
H—S	H ₂ S	1,334	343	364	363,2
H—C	HCN	1,066	—	403,3	—
N—N	>N—N<	1,47	113	88	—
N—H	NH ₃ , амины	1,008	348,5	352,7	385,0
N≡O	NO ₂	~1,4	—	452	464,8
N≡O	Нитропарафины	1,22	452	527	434,6
O—O	H ₂ O ₂	1,48	146	146	139,3
O—O	Перекиси	—	—	188	—
O—Cl	Cl ₂ O	1,70	206	205	204,6
O—F	F ₂ O	1,42	—	189,5	188
S=O	SO ₂	1,432	—	535	526,8
S=O	SO ₃	1,43	385,8	473	472,9
Si—Cl	SiCl ₄	2,02	—	364	—
Si—H	SiH ₄	1,456	—	318	—
Si=O	SiO ₂	~1,5	—	489	435
Теплота	возгонки углерода	—	~523	577	669

Двухатомные молекулы

C≡O	CO	1,131	884,9	937	1070
K—Br	KBr	2,94	—	379,0	—
K—Cl	KCl	2,79	—	423,4	—
Na—Br	NaBr	2,64	366,9	366,1	—
Na—Cl	NaCl	2,51	407,9	410,3	—

XXII. Энергия U_{298} кристаллических решеток (кДж/моль)

	F	Cl	Br	I	O	S	OH ⁻	H ⁻
Li	1028	848	803	752	—	—	858	920
Na	916	782	744	698	—	—	882	807
K	812	711	678	644	—	—	790	690
Rb	778	686	656	623	—	—	766	678
Cs	732	644	623	590	—	—	720	652
NH ₄	816	640	615	577	—	—	—	—
Cu	—	866	828	786	2708	2578	—	—
Ag	941	890	874	866	—	—	—	—

	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂	O	S		
Mg	2880	2490	2413	2313	3930	3252	—	—
Ca	2580	2198	2124	2038	3520	3020	—	—
Sr	2428	2109	2043	1953	3315	2870	—	—
Ba	2290	1958	1936	1840	3125	2743	—	—
Cu	—	2760	—	—	4140	3720	—	—
Zn	—	2685	2650	2592	4060	3620	—	—
Cd	2770	2500	2480	2355	3820	3352	—	—
Hg	—	2610	2610	2635	3930	3520	—	—
Pb	2470	2234	2210	2080	3610	3060	—	—
Mn	—	2462	—	—	3850	3518	—	—

Рекомендуемая литература

- Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. М., 1981.
Барнард А. Теоретические основы неорганической химии. М., 1968.
Введение в общую химию/Под ред. Г. П. Лучинского. М., 1980.
Дей. М., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. М., 1977 г.
Зайцев О. С. Химическая термодинамика к курсу общей химии. М., 1973.
Карапетьянц М. Х. Введение в теорию химических процессов. М., 1970.
Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Строение вещества. М., 1970.
Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Общая и неорганическая химия. М., 1981.
Коттон Ф., Уилкинсон, Дж. Современная неорганическая химия. М., 1970.
Краснов К. С. Молекулы и химическая связь. М., 1977.
Курс общей химии/Под ред. Н. В. Коровина. М., 1981.
Некрасов Б. В. Основы общей химии. М., 1965—1970. Т. 1—3.
Новиков Г. И. Физические методы неорганической химии. Минск, 1976.
Полинг Л. Общая химия. М., 1968.
Реми Г. Курс неорганической химии. М., 1963—1966. Т. 1, 2.
Угай Я. А. Общая химия. М., 1977.
Щукарев С. А. Неорганическая химия. М., 1970—1974. Т. 1, 2.
Яцимирский К. Б., Яцимирский В. К. Химическая связь. Киев, 1975.

Предметный указатель

- Адсорбция 185
Азеотропы 101
Аккумуляторы 158, 167
Активный комплекс 55
Аммиакаты 267
Амфотерность 23
— воды 108
Ароматические соединения 259
Атомизация 47
Атомный остов 292
- Валентность 20
Взаимная растворимость жид-
костей 83
Водородный электрод 144
Волновая функция 204
Волны де Бройля 202
— стоячие 203
- Гальванические элементы 140,
156
Гетеросоединения 19
Гетерогенно-каталитические
процессы 184
Гибридизация 252
Гидролиз солей 121
Гиромагнитное отношение 194
Гомосоединения 18
Гомогенно-каталитические про-
цессы 181
Границы периодической систе-
мы 198
- Двусторонние реакции 171
— состояния 74
— состояния воды 76
Делокализация электрона 258
Деполаризация 161
Дефективные структуры 78
Джоуля — Томсона эффект 346
Диаграмма плавкости 171
Дисперсионный эффект 348
Диполь 298
Донорно-акцепторное взаимо-
действие 248
- Закон Генри 82
— Гесса 42
— Дальтона 99
— действующих масс 54
— кратных отношений 15
— Кулона 10
— Максвелла—Больцмана 53
— объемных отношений газов
15
— постоянства состава 15
— разведения Оствальда 116
— Рауля криоскопический 93
— Рауля тоноскопический 97
— Рауля эбуллиоскопический
95
— сохранения заряда 10, 30
— сохранения массы, энергии
10
— стехиометрии 8
— удельных теплоемкостей 16
— Фарадея 155
— эквивалентов 13
Зонная теория 337

Изомерия 269
Изотонический коэффициент
Вант-Гоффа 111
Изоэлектронные молекулы 248
Ингибиторы 178
Индикаторы 129
Индукционный эффект 348
Инкогруэнтное плавление 89
Ионная изомерия 269
Ионное произведение воды 113
Интегралы кулоновские 238
— обменные 238
— перекрывания 239
Интерметаллические соединения 343
Испарение 29, 74
Истинные заряды атомов 224

Катализаторы 178
Квантовая механика 200
Квантовые числа 193
Квантовый дефект 224
— химия 235
Кварки 9
Кинетика 163
Кислоты 22
Классическая механика 200
Клатраты (гидраты газов) 111
Комплексные соединения 32, 365
Конгруэнтное плавление 89
Кондуктометрический анализ 92
Константа гидролиза 123
— Маделунга 327
— нестойкости 273
— скорости 164
— химического равновесия 54
Координационная изомерия 269
— теория Вернера 270
Координационное число 267
Координационные соединения 234
Коррозия металлов 160
Коэффициент активности 138
Кривая потенциальной энергии 240
Кривые титрования 128
Кристаллогидраты 267
Кристаллохимические формулы 320
Кристаллы 319

Лиганды 266
Ликвидуса линия 85

Линейная комбинация атомных орбиталей 286
Ложное равновесие 51

Магические числа 12
Магнитное квантовое число 194
Международный электрод сравнения 144
Металлическая связь 337
Металлические валентные соединения 345
Метод Хартри — Фока 213
Методы валентных связей 240
— молекулярных орбиталей 284
Механика квантования 200
Молекула 233
Молекулы аммиака строение 310
— воды строение 313
— метана строение 308
— фтористого водорода строение 315
— с кратными связями 245
Молекулярные моменты диполей 301
— соединения включения 353
Молярная масса эквивалента 14
Момент диполя 107, 208
Мономолекулярные реакции 166

Направленность ковалентной связи 249
Насыщенные растворы 81
Независимые компоненты системы 72
Нейтрализация 120
Нейтрон 189
Несолеобразующие соединения 27
Нестехиометрические кристаллы 335
Низкоспиновое комплексообразование 378

Обменный интеграл 238
Ограниченная растворимость 81
Односторонние реакции 171
Окислители 33
Оксохлориды 28
Основания 22
Операторы 205
Орбиталь 207
Орбитальный момент электрона 190

- Ориентационный эффект 348
- Очарование 9
- Парамагнетизм 245, 285
- Паспорт электронной орбитали 208
- Период полураспада 172
- Периодическая решетка кристалла 319
- Перитектика 88
- Пи-комплексы 260
- Пи-связь 243
- Плавление 29, 75
- Планетарная модель атома 190
- Побочное квантовое число 193
- Полупроводники 336
- Порядок реакции 166
 - связи 291
- Потенциал ионизации 215
 - поляризации 151
- Правила Фаянса 330
 - фаз Гиббса 71
- Правило Клетковского 196
 - Хунда 213
- Превращения необратимые 69
 - фазовые 28
 - химические 29
- Предэкспоненциальный коэффициент 165
- Произведение растворимости 136
- Промотирование валентного состояния 245
- Промоторы 179
- Простое вещество 18
- Протон 189
- Процессы восстановительного обжига 46
 - окислительного обжига 47
 - смещения жидкостей 47
- Работа 40
- Равновесие химическое 50
- Радиальная часть волновой функции 207
- Радикал 226
- Радиус атома 225
 - иона 229
- Разведение 116
- Разрыхляющие орбитали 286, 290
- Растворимость гидроксидов 133
 - карбонатов 136
 - нейтратов 135
 - ограниченная 81
- хлоридов 134
- Растворы буферные 131
 - идеальные 79
- Реакторы идеального смещения 176
 - идеального вытеснения 177
- Реакции в закрытых системах 17
 - обменного разложения 31
 - окислительно - восстановительные 32
- Релятивистская механика 200
 - эффект 11
- Ректификация 102
- Рентгено-структурный анализ 92
- Решетки с дефектами 332
 - соединения 353
- Сандвичевые соединения 261
- Связь водородная 108, 356
- Связевые моменты диполей 301
 - орбитали 259
- Смещение равновесия 66
- Сигма-связь 241
- Сила электролитов 22
- Совместный гидролиз
- Соединения включения 352
 - внешнего порядка 265
 - Лавеса 344
 - первого порядка 265
 - Юм-Розери 345
- Солевой эффект 138
- Соли 25
- Сольваты 78
- Соотношение неопределенностей 200
- Сопряжение связи 257
- Спин 9
- Спин-валентное взаимодействие 249
- Спиновое квантовое число 195
- Среднее время жизни 172
- Сродство к электрону 223
- Стандартные электродные потенциалы 145
- Степени свободы системы 72
- Степень диссоциации 68
 - окисления 20
 - окисления углерода 37
- Странность 9
- Строение графика 262
 - молекулярного иона водорода 286
- Структура воды 107

Структура комплексных соединений 267
Структурная инверсия 312
Сублимация 29, 74

Твердые растворы 322
Тензиметрический анализ 92, 95
Теории кислот и оснований 117
— апротонная Усановича 119
— протолитическая Бенстеда и Лоури 117
— сольво-систем 118
— электронная Льюиса 119
Теория индикаторов 130
— кристаллического поля 273
— строения Бутлерова 234
— электролитической диссоциации 107
— электронного газа 338
Тепловой эффект реакции 40
Теплосодержание 41
Теплород 39
Теплота 39
— образования соединения 42
Терм 275
Термическое разложение реакции 34
Термохимия 39
Тримолекулярные реакции 166
Тройная точка 76
Типы гибридизации 253
Топливные элементы 159

Угловая часть волновой функции 208
Угловой момент электрона 193
Уравнение Больцмана 56
— Борна 327
— Борна—Майера 329
— Ван-дер-Ваальса 78, 346
— Капустинского 329
— Клаузиса—Клапейрона 75
— Леннарда—Джонса 352
— Менделеева—Клапейрона 16
— Нернста 142
— сжимаемости кристалла 327
— Слетера 225
— Шредера—Ле Шателье 89
— Шредингера 204
Учение о химическом равновесии 52

Фазовая диаграмма состояния 74
Фазовые превращения 28

Фазы системы 61
Фактор эквивалентности 14
Ферменты 183
Ферроцен 261
Фигуративная точка 85
Флегма 104
Форма электронной орбитали 208
Фотон 201
Фотоэффект 201
Функции симметричные 237
— антисимметричные 234

Химические источники тока 156
— превращения 29, 45
Химические связи 233
— водородная 356
— ковалентная 241
— координационная 249
— металлическая 337
Химическое равновесие 50

Цеолиты 355
Цепные реакции 168
Цикл Борна—Гебера 323

Эвтектика 85
Экзотермические процессы 19
Экстенсивность 44
Электродные потенциалы 142, 145
Электролиз 151
Электролитическая диссоциация 45
Электрон 189
Электроннография 204
Эндотермические процессы 19
Энергетическая диаграмма 290, 295
Энергия активации 164
— Гиббса 58
— металлической решетки 340
— кристаллической решетки 48
Энтропия 55
Эффект Джоуля—Томсона 346
Эффективная степень диссоциации 112
Эффективный заряд 223

Число независимых компонентов 72

Щелочи 22

Оглавление

	Стр.
Предисловие	3
I. Основные законы химии	7
Глава 1. Фундаментальные законы и законы стехиометрии	8
II. Классы химических соединений и типы реакций	17
Глава 2. Основные классы простых и сложных соединений	18
Глава 3. Типы химических реакций	28
III. Основы химической термодинамики и кинетики	38
Глава 4. Термохимия	39
Глава 5. Химическое равновесие	49
Глава 6. Смещение химического равновесия	60
Глава 7. Правило фаз Гиббса	71
Глава 8. Диаграммы растворимости	79
Глава 9. Законы Рауля	93
Глава 10. Растворы электролитов	107
Глава 11. Гидролиз солей и нейтрализация	120
Глава 12. Растворимость электролитов	133
Глава 13. Электрохимические процессы	140
Глава 14. Прикладная электрохимия	151
Глава 15. Кинетика химических реакций	163
Глава 16. Катализ	178
IV. Строение вещества	187
Глава 17. Исторические предпосылки теории строения	188
Глава 18. Волновая модель атома	199
Глава 19. Потенциалы ионизации и эффективные параметры атомов	215
Глава 20. Теория валентных связей (ВС)	233
Глава 21. Молекулы с кратными связями и гибридными орбиталями	242
Глава 22. Комплексные соединения и координационный тип химической связи	264
Глава 23. Теория молекулярных орбиталей (МО)	284
Глава 24. Молекулярные орбитали в молекулах гетеросоединений	298
Глава 25. Строение ионных кристаллов	317
Глава 26. Кристаллические решетки с дефектами	331
Глава 27. Соединения с невалентными связями	346
Приложения	360
Рекомендуемая литература	426
Предметный указатель	427
	431

Учебное издание

Георгий Иванович Новиков

Основы общей химии

Зав. редакцией С. Ф. Кондрашкова
Редактор С. С. Трапезникова
Мл. редакторы С. М. Ерохина и Л. С. Макаркина
Художник Н. Ф. Маникало
Художественный редактор С. Г. Абелин
Технический редактор А. К. Нестерова
Корректор С. К. Завьялова

ИБ № 7201

Изд. № Хим -711. Сдано в набор 26.03.87. Подп. в печать 30.09.87. Формат 84×108¹/₃₂. Бум. тип. № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Объем 22,68 усл. печ. л.+форзац 0,21 усл. печ. л. 23,10 усл. кр.-отт. 22,14 уч.-изд. л.+форзац 0,35 уч.-изд. л. Тираж 40 000 экз. Зак. № 705. Цена 1 р. 10 к.

Издательство «Высшая школа», 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14.

Ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени МПО «Первая Образцовая типография» имени А. А. Жданова Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 113054, Москва, Валовая, 28