У. Слейбо, Т. Персонс

ОБЩАЯ ХИМИЯ

АТОМНЫЕ ВЕСА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Элемент	Символ	Порядковый номер	Атомный вес	Элемент	Символ	Порядковый номер	Атомный вес	Элемент	Символ	Порядковый номер	Атомный волвес
Азот	N	7	14,0067	Кобальт	Co	27	58,9332	Родий	Rh	45	102,9055
Актиний	Ac	89	227	Кремний	Si	14	28,086	Ртуть	Hg	80	200,59
Алюминий	Al	13	26,9815	Криптон	Kr	36	83,80	Рубидий	Rb	37	85,4678
Америций	Am	95	243	Ксенон	Xe	54	131,30	Рутений	Ru	44	101,07
Аргон	Ar	18	39,948	Курчатовий	Ku	104	260	Самарий	Sm	62	150,4
Астат	At	85	210	Кюрий	Cm	96	247	Свинец	Pb	82	207,2
Барий	Ba	56	137,34	Лантан	La	57	138,905	Селен	Se	34	78,96
Бериллий	Be	4	9,0122	Литий	Li	3	6,941	Сера	S	16	32,06
Берклий	Bk	97	247	Лоуренсий	Lr	103	257	Серебро	Ag	47	107,868
Бор	B	5	10,811	Лютеций	Lu	71	174,97	Скандий	Sc	21	44,9559
Бром	Br	35	79,904	Магний	Mg	12	24,305	Стронций	Sr	38	87,62
Ванадий	V	23	50,9414	Марганец	Mn	25	54,9380	Сурьма	Sb	51	121,75
Висмут	Bi	83	208,9806	Медь	Cu	29	63,546	Таллий	Tl	81	204,37
Водород	H	1	1,0080	Менделевий	Md	101	256	Тантал	Ta	73	180,948
Вольфрам	W	74	183,85	Молибден	Mo	42	95,94	Теллур	Te	52	127,60
Гадолиний	Gd	64	157,25	Мышьяк	As	33	74,9216	Тербий	Tb	65	158,9254
Галлий	Ga	31	69,72	Натрий	Na	11	22,9898	Технеций	Tc	43	98,9062
Гафний	Hf	72	178,49	Неодим	Nd	60	144,24	Титан	Ti	22	47,90
Гелий	He	2	4,0026	Неон	Ne	10	20,179	Торий	Th	90	232,0381
Германий	Ge	32	72,59	Нептуний	Np	93	237,0482	Тулий	Tm	69	168,9342
Гольмий	Ho	67	164,9303	Никель	Ni	28	58,71	Углерод	C	6	12,011
Диспрозий	Dy	66	162,50	Ниобий	Nb	41	92,9064	Уран	U	92	238,029
Европий	Eu	63	151,96	Нобелий	No	102	254	Фермий	Fm	100	253
Железо	Fe	26	55,847	Олово	Sn	50	118,69	Фосфор	P	15	30,9738
Золото	Au	79	196,9665	Осмий	Os	76	190,2	Франций	Fr	87	223
Индий	In	49	114,82	Палладий	Pd	46	106,4	Фтор	F	9	18,9984
Иод	I	53	126,9045	Платина	Pt	78	195,09	Хлор	Cl	17	35,453
Иридий	Ir	77	192,22	Плутоний	Pu	94	242	Хром	Cr	24	51,996
Иттербий	Yb	70	173,04	Полоний	Po	84	210	Цезий	Cs	55	132,9055
Иттрий	Y	39	88,9059	Празеодим	Pr	59	140,9077	Церий	Ce	58	140,12
Кадмий	Cd	48	112,40	Прометий	Pm	61	147	Цинк	Zn	30	65,37
Калий	K	19	39,102	Протактиний	Pa	91	231,0359	Цирконий	Zr	40	91,22
Калифорний	Cf	98	251	Радий	Ra	88	226,0254	Эйнштейний	Es	99	254
Кальций	Ca	20	40,08	Радон	Rn	86	222	Эрбий	Er	68	167,26
Кислород	O	8	15,9994	Рений	Re	75	186,2				

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

		Непереходные элементы		Переходные *d*-элементы										Непереходные элементы					Благородные газы
Группа		IA	IIA	IIIБ	IVБ	VБ	VIБ	VIIБ	VIII			IБ	IIБ	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0
Период	Валентная оболочка	s^1	s^2	$d^1s^2f^x$	d^2s^2	$(d^3s^2)‡$	$(d^5s^1)‡$	d^5s^2	$(d^6s^2)‡$	$(d^7s^2)‡$	$(d^8s^2)‡$	s^1d^{10}	s^2	s^2p^1	s^2p^2	s^2p^3	s^2p^4	s^2p^5	s^2p^6
$n=1$	$1s$	1 H 1,0080																	2 He 4,0026
$n=2$	$2s2p$	3 Li 6,941	4 Be 9,0122											5 B 10,81	6 C 12,01115	7 N 14,0067	8 O 15,9994	9 F 18,9984	10 Ne 20,179
$n=3$	$3s3p$	11 Na 22,9898	12 Mg 24,305											13 Al 26,9815	14 Si 28,086	15 P 30,9738	16 S 32,06	17 Cl 35,453	18 Ar 39,948
$n=4$	$4s3d4p$	19 K 39,102	20 Ca 40,08	21 Sc 44,956	22 Ti 47,90	23 V 50,941	24 Cr 51,996	25 Mn 54,9380	26 Fe 55,847	27 Co 58,9332	28 Ni 58,71	29 Cu 63,54	30 Zn 65,37	31 Ga 69,72	32 Ge 72,59	33 As 74,9216	34 Se 78,96	35 Br 79,909	36 Kr 83,80
$n=5$	$5s4d5p$	37 Rb 85,467	38 Sr 87,62	39 Y 88,906	40 Zr 91,22	41 Nb 92,9064	42 Mo 95,94	43 Tc 99,906	44 Ru 101,07	45 Rh 102,905	46 Pd 106,4	47 Ag 107,868	48 Cd 112,40	49 In 114,82	50 Sn 118,69	51 Sb 121,75	52 Te 127,60	53 I 126,9045	54 Xe 131,30
$n=6$	$6s4f5d6p$	55 Cs 132,905	56 Ba 137,34	57–71 ☆	72 Hf 178,49	73 Ta 180,947	74 W 183,85	75 Re 186,2	76 Os 190,2	77 Ir 192,2	78 Pt 195,09	79 Au 196,967	80 Hg 200,59	81 Tl 204,37	82 Pb 207,2	83 Bi 208,980	84 Po 210	85 At 210	86 Rn 222
$n=7$	$7s5f6d7p$	87 Fr 223	88 Ra 226,025	89–103 ★	104	105													

f-Элементы

☆ Лантаноиды	57 La 138,905	58 Ce 140,12	59 Pr 140,907	60 Nd 144,24	61 Pm 145	62 Sm 150,4	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,925	66 Dy 162,50	67 Ho 164,930	68 Er 167,26	69 Tm 168,934	70 Yb 173,04	71 Lu 174,97
★ Актиноиды	89 Ac 227	90 Th 232,038	91 Pa 231,036	92 U 238,029	93 Np 237,05	94 Pu 242	95 Am 243	96 Cm 247	97 Bk 247	98 Cf 249	99 Es 254	100 Fm 253	101 Md 256	102 No 254	103 Lr 257


ИЗДАТЕЛЬСТВО
МИР

THIRD EDITION

GENERAL CHEMISTRY

Wendell H. Slabaugh
Professor of Chemistry
/ Oregon State University /
Theran D. Parsons
Professor of Chemistry
/ Oregon State University /

JOHN WILEY
AND SONS,
INC.

NEW YORK — LONDON — SYDNEY — TORONTO

У. Слейбо, Т. Персонс

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Перевод с английского
канд. хим. наук
Е. Л. Розенберга

3036

МОСКВА 1979

УДК 546

В книге в ясной и доступной форме и вместе с тем на хорошем научном уровне излагаются основы общей химии и затрагиваются практически все ее аспекты. Написанная как вводный курс для студентов, начинающих серьезное знакомство с химией, она подробно освещает вопросы строения вещества, знакомит с основами химической термодинамики и кинетики, электрохимии, коллоидной химии, радиохимии. Отдельные главы посвящены органической химии, биохимии, геохимии. Книга прекрасно иллюстрирована.

Может служить ценным пособием по изучению общей химии в вузах и техникумах, а также хорошим дополнительным материалом для преподавателей средней школы.

Редакция литературы по химии

1801000000

С $\frac{20501\text{-}099}{041(01)\text{-}79}$ 99-79

Copyright © 1966, 1971, and 1976, by John Wiley & Sons, Inc.
All Rights Reserved Authorized translation from English language edition, published by John Wiley & Sons Inc.

© Перевод на русский язык, «Мир», 1979

ПРЕДИСЛОВИЕ ПЕРЕВОДЧИКА

В наше время издается немало учебников по общей химии, рассчитанных на читателей с разной подготовкой и преследующих различные цели. Книга американских авторов У. Слейбо и Т. Персонса предназначена для тех, кто уже получил первые сведения о химии в рамках школьной программы и переходит к более серьезному изучению этого предмета. В ясной и доступной форме и вместе с тем на хорошем научном уровне в ней излагаются основы современной общей химии во всех ее аспектах. Конечно, данная книга — еще не строгий университетский курс общей химии с характерным для него широким использованием математики. Основная роль в ней отведена обстоятельному разъяснению физической и химической сути описываемых понятий, явлений и закономерностей, а также ознакомлению с объясняющими их теориями на качественном уровне. В то же время значительное место отводится и прикладным вопросам.

Условно книгу можно разделить на две части. В первой из них (гл. 1 — 17, а также 24 и 29) изложены общие основы и законы химии и теоретические представления, на которых эта наука базируется. Подробно освещены вопросы строения вещества, свойства различных его агрегатных состояний и растворов, читатель знакомится с важнейшими типами химических реакций и классами веществ, излагаются основные представления химической термодинамики и кинетики, законы химического равновесия, начала электрохимии, ядерной химии, химии поверхностных явлений и коллоидных систем.

Вторая часть книги содержит разнообразный материал описательной химии. Основной упор здесь сделан на изложение неорганической химии, которое сопровождается последовательным выявлением периодических закономерностей в свойствах различных типов соединений. Более подробно, чем обычно, рассматривается химия простых анионов и катионов, а также оксианионов различных элементов и их кислородсодержащих кислот; на современном уровне изложены основы химии координационных соединений, в том числе вопросы их строения, устойчивости и стереоизомерии. Сравнительно более лаконично подана органическая химия, хотя по существу затронуты все важнейшие стороны этой обширной области химии, включая механизмы органических реакций, химию полимеров и биохимию. В конце книги помещена не совсем обычная для учебных пособий глава, посвященная актуальной теме — связи химии с загрязнением окружающей среды. Во второй части книги постоянно применяются структурные представления, законы химического равновесия и подходы, использующие теоретические воззрения на природу кислотно-основных и окислительно-восстановительных процессов. Благодаря этому описательная химия превращается из несколько монотонного перечисления свойств веществ и наблюдаемых закономерностей их поведения в увлекательное объяснение научных, практических, а нередко и известных из повседневного опыта фактов на базе химических представлений.

В книге с успехом использованы методические достижения последних лет, которые увенчали усилия, направленные на доходчивое и научно пра-

вильное изложение теории строения вещества и химической связи, термодинамических критериев осуществимости химических процессов, а также кинетических законов протекания реакций и установления равновесий. Вместе с тем, авторы не пытаются создать у читателей впечатления, что в этих и других разделах химии окончательно разрешены все спорные вопросы и выкристаллизовались единственно правильные теории. Наоборот, нередко они умышленно показывают, насколько сложен и порою противоречив характер науки. Так, при изложении теории химической связи сопоставляются традиционный метод валентных связей и современный метод молекулярных орбиталей, при рассмотрении кислотно-основных процессов приводятся различные теории кислот и оснований, а для обсуждения окислительно-восстановительных реакций наряду с широко знакомыми диаграммами Латимера привлекаются сравнительно мало известные, но более удобные диаграммы Фроста.

Следует отметить и такую особенность книги: многие проблемы в ней затрагиваются неоднократно — в первой половине при изложении основ явлений, когда вводятся новые понятия, а затем во второй половине при более подробном обсуждении химических закономерностей. Так, например, обстоит дело с обсуждением свойств простых ионов (гл. 8, 18 и 19), кристаллов (гл. 10 и 22), поверхностных явлений (гл. 11 и 29), резонанса (гл. 7 и 27) и в ряде других случаев. Указанный подход позволяет взглянуть на одну и ту же проблему под разными углами зрения, поочередно концентрируя внимание на тех ее сторонах, которые наиболее важны при рассмотрении той или иной темы. Вместе с тем, вся книга в целом написана логически последовательно и по очень четкому плану.

Книга У. Слейбо и Т. Персонса читается с большим интересом, она обильно иллюстрирована и содержит много полезных фактических сведений (часто совершенно новых для книг такого типа), а также занимательных историко-биографических данных. Для закрепления изученного материала включено большое число упражнений. Все сказанное позволяет надеяться, что книга послужит хорошим дополнительным пособием при изучении общей и, в частности, неорганической химии в вузах и техникумах, а также окажется полезным подспорьем для преподавателей средней школы.

Е. Розенберг

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ

Эта книга, как и предыдущие издания, представляет собой учебник по химии для первого курса колледжей. Она рассчитана на студентов, имеющих среднее образование и знакомых с алгеброй, хотя в ней и не проводятся сколько-нибудь сложные вычисления.

Все термины, встречающиеся в книге впервые, набраны курсивом и сопровождаются определениями. Исключение составляет первая глава, представляющая собой краткий обзор химической науки в целом. В этой главе могут встречаться отдельные термины, для которых сразу же не дается определения, но при желании их можно найти в тексте книги, пользуясь предметным указателем.

В первой части книги, охватывающей гл. 2—17, излагаются основные законы химии, которые иллюстрируются многочисленными примерами реальных химических систем. Во второй части эти законы часто применяются для рассмотрения более сложных случаев. Вторая половина книги — гл. 18—30 — содержит материал, посвященный описательной химии элементов, координационной химии, ядерной химии, геохимии, органической химии, биохимии и некоторым вопросам экологии.

Хотя общее построение книги мало изменилось по сравнению с прежними изданиями, в него внесены некоторые важные изменения. Вводные главы перестроены так, чтобы в них рассматривалась химическая стереохимия и ряд экспериментальных аспектов химии. Это способствует более удобному размещению материала и позволяет дать теоретическую подготовку, необходимую на самых первых стадиях лабораторного практикума. Кроме того, рассмотрение строения атома и химической связи отодвигается на несколько более поздний период, когда студенты лучше подготовлены к восприятию довольно сложных рассуждений, которыми сопровождается изучение этих вопросов.

В новое издание книги включено много существенно нового материала, в том числе биографические и исторические очерки, дополняющие основной текст, а также другая информация, имеющая характер дополнений. Совершенно новой является гл. 30, посвященная экологическим проблемам.

В конце каждой главы помещены упражнения, которые подразделяются на три типа. Упражнения группы А служат для контроля правильности общего восприятия темы; упражнения группы Б — для контроля надежности усвоения количественных закономерностей и способности к решению четко сформулированных химических задач, и, наконец, упражнения

группы В — для оценки способности к обобщениям и применению полученных знаний к решению задач повышенной сложности.

Мы глубоко признательны нашим студентам и коллегам за советы при обсуждении рукописи и благодарны преподавателям, использовавшим прежние издания этой книги в своей работе, за многие полезные замечания. Кроме того, мы выражаем искреннюю признательность за внимание и помощь многочисленным рецензентам рукописи: Нейлу Р. Колей, Эрлину Е. Джибергу, Луису Дж. Киршенбауму, Дж. Дж. Лаговски, Раймонду Т. О'Доннеллу, Тимоти А. О'Ши, Джеку Е. Пауэллу, Стефену Е. Шуллери и Петеру Ч. Скотту. Их помощь позволила нам улучшить содержание книги, достичь большей точности и повысить качество данного издания.

Слейбо
Персонс

1. ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ

Эта книга написана для рядовых учащихся колледжей, которые уже имеют начальные знания по химии. В ней вы встретитесь со многими знакомыми понятиями, которые должны быть известны из школьных курсов природоведения, биологии, химии и физики. В наше время любой человек наслышан об атомах и молекулах, и даже в детективных романах можно встретить формулу H_2O, описывающую состав воды, как будто каждый читатель должен знать что-то о химических формулах.

Однако для того, чтобы все учащиеся могли получить одинаково хорошую основу, необходимую для изучения более сложных вопросов, подобным понятиям, а также другим представлениям и идеям, которые могут показаться вам уже знакомыми, будут вновь даны определения каждый раз, когда они впервые появятся в тексте. Впрочем, для некоторых из них будет приведено даже несколько определений в тех случаях, когда возникнет необходимость в их уточнении. Поэтому, если вы захотите пропустить какой-то раздел книги или, наоборот, освежить в памяти какой-либо уже известный вам термин из прочитанной ранее части, следует воспользоваться для его поиска в тексте предметным указателем, помещенным в конце книги.

Нередко студентов озадачивает сложный и запутанный характер химии, но, по-видимому, дело в самой особенности этой науки. Например, для полного понимания темы А может потребоваться знание темы Б, а это в свою очередь основано на знании темы В. Но может оказаться, что понимание темы В прочно основывается на знании темы А. Скажем, изучение электрических свойств веществ включает обсуждение таких понятий и тем, как ионы, строение атома, электроны, закон Кулона, силы Ван-дер-Ваальса, и лишь тогда обнаруживается, что необходимо иметь более глубокие знания об электрических свойствах вещества. Другим показателем взаимосвязи различных тем в химии является неодинаковая последовательность их изложения в разных учебниках. При изучении химии возможны самые различные подходы к выбору последовательности тем, и выбор наилучшей из них всегда был и остается одной из самых сложных задач как для преподавателя или студента, так и для авторов учебников. Имея это в виду, мы попытались сделать все возможное, чтобы в данном учебнике осуществлялся логически оправданный переход от одной темы к другой, позволяющий в максимальной мере избежать любых запутанных ситуаций, которые могут осложнять понимание химии.

1.1. Химия и естествознание

В общей системе наук химию относят к естественным наукам, так как она занимается изучением явлений и объектов природы. Иногда вызывает удивление отсутствие полной системы, в которую укладывалась бы вся химия в целом. Однако пробелы в существующей системе показывают, что химия — все еще развивающаяся дисциплина, в которой пока что не установлены все факты, законы и не созданы все теории. Позже мы познакомимся с некоторыми из современных достижений химии и рассмотрим области, где от химии ожидаются значительные успехи в ближайшем будущем. Все это показывает, что химия — это наука сегодняшнего дня, которая обещает в будущем сделать много ярких открытий.

Знания человека о самом себе и об окружающем его мире постепенно составили несколько различных дисциплин. Появление отдельных наук произошло в результате естественного процесса, а не преднамеренного действия. Разделение естественных наук на физические и биологические науки, а физических наук в свою очередь на физику и химию позволило выделить в огромном объеме научных знаний более обозримые части. В то же время не следует забывать, что представления, методы и применения различных наук взаимосвязаны и не являются принадлежностью лишь какой-нибудь одной из них. В этом отношении химия играет главную роль среди естественных наук, и независимо от того, какую из них предпочтут выбрать в качестве своей профес-

сии студенты, они нуждаются по крайней мере в ознакомлении с основными законами и простейшими приложениями химии, чтобы полученные ими впоследствии специальные знания покоились на прочном фундаменте.

Взаимосвязь различных дисциплин во многих случаях можно проиллюстрировать примерами из истории науки. Скажем, периодический закон был открыт химиками, но объяснен на основе теории строения атома физиками; тем не менее атомистическая теория строения материи была еще раньше предложена химиками. Периодический закон и периодическая система элементов служат интересам не только химиков, но также физиков и биологов. В качестве второго примера укажем, что процесс фотосинтеза долгое время был предметом изучения ботаников, но химикам удалось вскрыть его механизм, который имеет чисто химическую природу. Это открытие привело к появлению новых областей исследования для биохимиков и даже инженеров, которые ищут пути использования солнечной энергии как дешевого источника, удобного для применения в промышленности.

Химия — это наука о свойствах вещества и его превращениях; она включает законы и принципы, описывающие эти превращения, а также представления и теории, позволяющие дать им объяснение. Исторически в химии выделились четыре составляющие части: органическая, неорганическая, физическая и аналитическая химия.

Традиционно область органической химии связана в первую очередь с изучением соединений углерода, а неорганическая химия имеет дело с соединениями всех остальных элементов. Название «органическая» возникло в связи с тем, что в свое время предполагалось, будто соединения углерода могут быть получены только из живой материи. С тех пор многие соединения углерода были синтезированы из неорганических веществ, причем значительная часть этих соединений вообще не встречается в природе, но название «органическая химия» сохранилось, и мы еще коснемся ее в данной книге. Может показаться странным, что органическая химия посвящена в основном одному элементу и его соединениям, в то время как неорганическая химия имеет дело со всеми остальными элементами. Однако такое разделение химии на отдельные области основано на наличии у углерода ряда особых, исключительных свойств. Число соединений углерода, которое может быть синтезировано, практически ничем не ограничено, между тем как из большинства остальных элементов можно создать лишь относительно небольшое число соединений.

Физическая химия, возникшая в результате плодотворного союза физики и химии, занимается проблемами протекания химических реакций, связанной с ними энергией, строением молекул, а также свойствами вещества в различных состояниях. Аналитическая химия посвящена развитию точных методов анализа химического состава веществ. Анализ может быть качественным (т. е. отвечать на вопрос о том, что́ входит в состав данного вещества) или количественным (т. е. отвечать на вопрос о том, какова доля каждого из компонентов данного вещества). В последнее время появление разнообразных электронных приборов намного ускорило эту работу химиков и открыло возможность проведения более точных измерений, а также получения принципиально новых данных о строении соединений.

В последние годы появилась тенденция подразделять химию на три большие части: «структурную химию», «синтетическую химию» и «химическую энергетику». На первый взгляд, такое деление имеет мало общего с четырьмя указанными выше традиционными разделами химии. Однако нетрудно убедиться, что те вопросы органической и неорганической химии, которые связаны с получением веществ и их очисткой, относятся к «синтетической химии». Атомно-молекулярное строение всех веществ — основа так называемой «структурной химии», а выяснение механизмов химических реакций и сопровождающих их энергетических изменений составляют «химическую энергетику». В любом случае основной целью выделения различных отраслей химии является систематизация, а также облегчение ее понимания и применения.

Многие тесно связанные с химией отрасли науки являются ответвлениями четырех основных ее направлений. В американском информационном химическом издании Chemical Abstracts, которое раз в две недели публикует рефераты оригинальных статей по химии, вся она подразделена на несколько десятков областей, таких, как электрохимия, металлургия, микробиология, пищевая химия, агрохимия, нефтехимия, химия красителей, резины и полимерных материалов. Воздействие химической науки на сельское хозяйство, где применение удобрений, регуляторов роста растений, инсектицидов и пищевых добавок в корм скоту позволило добиться поразительных успехов, воспринимается широкой публикой как нечто само собой разумеющееся. Мы привыкли ожидать от промышленности непрерывного улучшения искусственных волокон, разработки более прочных металлов, выпуска продуктов питания все более высокого качества и появления более эффективных лекарственных препаратов. Взаимопроникновение науки и техники привело к таким поразительным результатам, что становится трудным предсказать, каких открытий следует ожидать в ближайшее время.

Целью данного курса химии отнюдь не является ознакомление с действием различных приспособлений и технических устройств, скажем реактивных двигателей или пластических материалов, а также описание других полезных вещей, которые обычно неправильно воспринимаются публикой, читающей газеты, как предмет науки. Вместо этого мы будем изучать химическую науку, чтобы достичь лучшего понимания реального мира, в котором живем. Мы рассмотрим основные законы химии и попытаемся найти правильные ответы на возникающие у человека вопросы об окружающем его мире. Что, например, заставляет растянутую полоску резины сжиматься и принимать свою первоначальную форму? Почему происходит ржавление железа и чем объясняется то, что кубик льда плавает на поверхности воды в стакане? Как осуществляются реакции одних веществ с другими? Существует ли какой-нибудь порядок в хаосе веществ, из которых состоит вселенная?

1.2. Химия — точная наука

Точные науки возникают в тех случаях, когда накапливается множество согласующихся между собой систематизированных фактов, которые исследуются и дискутируются, испытываются и применяются в течение длительного периода времени. Предметы, входящие в программу обычного колледжа, в основном представляют собой точные дисциплины, однако для усвоения этих дисциплин необходимы совершенно различные качества. Например, при изучении биологии и физики должны предъявляться существенно отличающиеся требования.

Рассмотрим три основных отличия, присущие точным наукам: а) наличие отвлеченных рассуждений, б) воспроизводимость фактов и в) применимость на практике. В химии роль отвлеченных рассуждений играют теории, гипотезы и законы, которые разработаны так, чтобы соответствовать фактам, установленным при лабораторных наблюдениях. Если такие факты и их интерпретация правильно отражают объективную реальность, то результаты их изучения могут быть применены к практическим проблемам, а также для получения других экспериментальных данных. Например, если скорость химического превращения вещества согласуется с термодинамической теорией, то следует ожидать, что яйцо быстрее сварится при более высокой температуре.

Химия выделилась в самостоятельную науку всего лишь 200 лет назад. Она гораздо моложе астрономии, но старше физиологии. Когда в наше время студенты начинают изучать такую дисциплину, как химия, им кажется, что она полностью разработана, что в ней найдены ответы на все вопросы и нечего больше исследовать. Это и понятно, если учесть, какое огромное количество знаний — факты, теории и их применение — уже накоплено. Однако на самом деле во всех этих трех аспектах сейчас обнаружено больше химических проблем, чем когда-либо раньше. Количество статей в периодической химической литературе достигает двух миллионов в год, ежегодное число вновь синтезированных соединений превышает 300 000, не говоря уже о том, что многие работы не публикуются в печати, так как они выполняются по закрытым правительственным программам или составляют секрет промышленных лабораторий. В последнем отношении важно отметить, что всякая наука требует свободы обмена идеями, открытиями и фактами применения, другими словами, что наука процветает в академической атмосфере.

Постепенный рост химии как науки можно проиллюстрировать, изобразив три указанных выше аспекта перекрывающимися кружками (рис. 1.1). На такой диаграмме область перекрывания между фактами и теориями соответствует тем фактам, которые получили теоретическое истолкование. В химии существует множество фактов, еще не интерпретированных никакой подходящей для этого теорией, и каждый день устанавливается множество новых фактов. Вместе с тем существуют области химических фактов и химической теории, которые согласуются и перекрываются с областями применения химии. Разумеется, наряду с этим имеется множество используемых на практике химических процессов,



Рис. 1.1. *Химия — экспериментальная наука.*

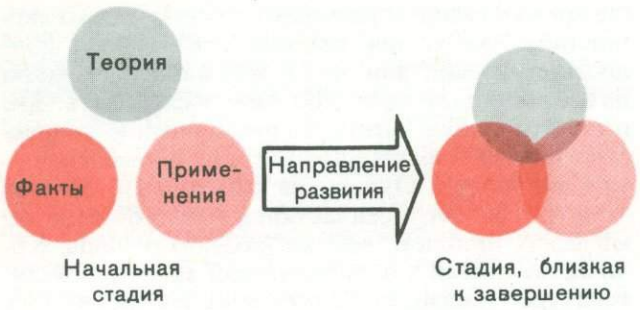


Рис. 1.2. *Фазы развития науки.*

для которых еще не существует теоретического обоснования. Например, бакелитовые смолы получены более 60 лет назад, но протекающие при этом химические реакции до сих пор полностью не выяснены и не объяснены всецело приемлемой теорией.

По мере накопления фактов области теории и применения также возрастают, и сегодня имеются все основания утверждать, что химия как наука продолжает свой рост. На рис. 1.2 схематически изображено развитие любой науки. На такой диаграмме химия занимает промежуточное положение. В данной книге рассмотрены некоторые из установленных фактов, а также наиболее общие и полезные теории. Поскольку мы вынуждены ограничиться изучением перекрывающихся областей диаграммы, которые соответствуют согласующимся между собой фактам, теориям и их применению, у читателей может возникнуть ощущение, что в химии все «до конца определено и выяснено», в то время как на самом деле мы ограничиваемся лишь той частью химии, которая считается общепризнанной большинством химиков. При более глубоком изучении химии обнаруживается много интересных нерешенных проблем, которых, по-видимому, должно с избытком хватить на всех студентов-старшекурсников химических факультетов и квалифицированных ученых-химиков.

1.3. Химическая технология

Все мы хорошо знакомы с химическими продуктами, широко применяемыми в быту. Большинству людей известно, что эластичные ткани, синтетическую резину и многие замечательные лекарства получают «в пробирках». Однако никого не занимают подробности открытия этих продуктов, их химическая предыстория, а также экономические аспекты производства.

Например, синтетическая резина дает возможность выпускать 100 млн. автомашин, доставляющих нас на работу. Вместе с тем лишь очень немногие знают, что химия синтетической резины выросла из фундаментальных исследований химии ацетилена, проведенных около 1910 г. В то время эта тема считалась эксцентричной причудой одного профессора химии, и никто не мог подумать, что она когда-нибудь будет иметь практическое значение. Многие блага современной цивилизации появились при сходных обстоятельствах. Например, выбор наиболее эффективных видов топлива для современных космических кораблей основан на термохимических измерениях теплот сгорания ряда соединений, проведенных в лабораторных условиях около 50 лет назад, задолго до того, как человеку удалось впервые проникнуть в космос.

Приведем некоторые цифры, характеризующие масштабы химической промышленности. Только в США ежегодно производится свыше 30 млн. тонн серной кислоты, которая потребляется в промышленных целях. Ежегодно потребляется по 10 млн. тонн аммиака, хлора, этилена и едкого натра. Выпускается около 3,5 млн. тонн полиэтилена. Свыше 50 различных химических веществ производятся в количествах, превышающих 0,5 млн. тонн в год.

Таким образом, мы видим, что в современном обществе на долю химиков приходится много работы. Они не только заняты производством многих полезных веществ, но также стараются найти новое практическое применение тем знаниям, которые получены при фундаментальных химических исследованиях. В наше время около 80 % молодых людей, получивших химическое образование, направляются для работы в химическую промышленность.

1.4. Химия и проблемы современного общества

Недавно группа крупнейших ученых сформулировала наиболее актуальные проблемы, с которыми сталкивается человечество, и указала те из них, в решение которых, как ожидается, смогли бы внести важный вклад химики. Приведем здесь этот перечень нерешенных проблем.

Проблема продуктов питания. В тех частях мира, где население удваивается приблизительно за 25 лет при почти неизменяющемся уровне производства продуктов питания, возникает угроза голода. Успехи сельскохозяйственной науки, в частности селекционное улучшение зерновых культур, несколько снизили остроту этой проблемы, но химикам, по-видимому, придется принимать постоянное участие в создании новых средств борьбы с болезнями растений и их вреди-

телями, а также в разработке более эффективных удобрений. Необходимо найти более приемлемые способы регулирования рождаемости и вместе с тем создать технологию получения искусственной пищи из сырья несельскохозяйственного происхождения. Разумеется, занимаясь этой проблемой, приходится учитывать также социальные, экономические, политические, психологические и религиозные факторы, но не вызывает никакого сомнения, что химики или те, кто понимает химию и может применять ее на практике, будут играть ключевую роль в решении этой важнейшей задачи человечества.

Океанические источники сырья. До сих пор лишь незначительная часть огромных океанических ресурсов использовалась в практических целях. Мы уже научились получать из океана пищу и некоторые минералы, например магний и бром, но в сущности еще даже не осознали возможностей океана как кладовой сырьевых материалов. Кроме того, в некоторых частях мира ощущается сильная нехватка воды, что делает чрезвычайно актуальной проблему получения пресной воды из океана.

Охрана окружающей среды. Все уже достаточно наслышаны о проблеме загрязнения воздуха и воды, но до сих пор никак не удается найти ее приемлемое решение. Даже в том случае, если бы каждый из нас сумел справиться со своей природной склонностью захламлять окружающую среду, ее бы по-прежнему продолжали загрязнять наш современный способ перемещения, наши санитарно-технические сооружения и промышленность. Например, в Лос-Анджелесе каждый глоток воздуха по пять раз в день проходит через двигатели внутреннего сгорания автомобилей и в воздух над этим городом ежедневно выбрасывается свыше 2000 тонн несгоревших остатков бензина и свыше 10 000 тонн моноксида углерода. Учитывая, насколько прочно развитие современной цивилизации связано с автомобилем, можно не сомневаться, что указанная проблема должна привести к необходимости изыскания новых видов горючего, новых типов двигателей и новых катализаторов; вместе с тем возможны также большие перемены в самих видах транспорта.

Биохимические процессы. Применение химических методов исследования к биохимическим процессам привело к внушительным достижениям в изучении обмена веществ в живых организмах, фотосинтеза и других важных биологических явлений. Новизна этой области науки связана с наличием в ней большого числа нерешенных проблем. К их числу относятся вопросы о химических механизмах мышления, наследственности, действия лекарственных препаратов на организм и происхождения жизни.

Новые источники энергии. По мере того как человечество исчерпывает запасы нефти, газа и угля в земной коре, ему придется все больше обращаться к использованию ядерной энергии, солнечной энергии, а также энергии ветра и приливов. Каждый из этих новых источников энергии потребует в свою очередь создания новых материалов и способов для производства и передачи энергии от ее источников к потребителям.

Новые вещества. Развитие цивилизации приводит к постоянному спросу на новые продукты, что вызывает необходимость в новых веществах. Уже созданы полупроводниковые и сверхпроводниковые материалы, находят все большее применение термостойкие пластики и композиционные полимеры для машиностроения и строительной промышленности, но эти примеры только свидетельствуют о том, какие возможности открываются при использовании синтетических материалов и сколь многое предстоит еще открыть на этом пути.

Подобные проблемы невозможно решать, не имея химических знаний и опыта. Между тем их решение направлено на то, чтобы улучшить нашу жизнь, сделать ее более безопасной и долговечной.

Теоретические исследования. Большинство перечисленных выше задач представляются в основном технологическими, хотя несомненно их решение связано с учетом основных законов химии и знанием химической теории. Но не только эти целенаправленные исследования вызывают интерес у ученых-теоретиков. Их занимают некоторые фундаментальные проблемы химии, которые еще до сих пор не разрешены. Окончательно не выяснены еще механизмы некоторых простейших химических реакций, действие катализаторов, процессы роста кристаллов. Не решен спор о происхождении солнечной системы и вселенной, а также нескольких десятков элементарных частиц, входящих в состав атомных ядер.

1.5. Успехи химии в современный период

Вернемся мысленно на 20 лет назад, к тому времени, когда должны были родиться нынешние студенты. Какими важнейшими химическими открытиями ознаменовался этот период?

Обычно о химических открытиях сообщается в специальных периодических изданиях — технических журналах. Немногие из этих открытий попадают в ежедневные газеты, потому что широкая публика не в состоянии оценить их значение

и важность. Однако оценить число таких открытий можно по новым продуктам и веществам, появление которых основано на этих фундаментальных открытиях. Например, после 1953 г. все узнали о транзисторных радиоприемниках, а в последнее время и о других подобных устройствах, таких, как вычислительные машины и карманные счетные устройства, ставшие возможными благодаря фундаментальным исследованиям, которые привели физика Вильяма Шокли в 1948 г. к открытию полупроводников. Успехи полупроводниковой техники, требующей получения чрезвычайно чистых и тщательно приготовленных веществ, связаны непосредственно с химическими проблемами. Таким образом, перечисление некоторых широко известных товаров промышленного производства, которые появились за последние 20 лет, позволяет дать представление о современном характере химии.

1954 г.— При выплавке стали впервые вместо воздуха использован чистый кислород, что представляет собой применение в промышленных масштабах основных законов химического равновесия и кинетики (гл. 13). В этом же году началось промышленное изготовление полиуретана.

1955 г.— Получение синтетических алмазов, основанное на прямом применении законов химической термодинамики, установленных еще в прошлом веке (гл. 17).

1957 г.— Изготовление форсунок (для жидкого топлива высокой мощности) из содержащего бор материала, основанное на достижениях предварительного 25-летнего изучения химии этого ранее ничем не примечательного элемента. В этом же году были получены поликарбонатные полимеры, из которых изготовляют чрезвычайно стойкие к ударному воздействию, «пуленепробиваемые» листы, превосходящие в этом отношении любые другие стекла.

1959 г.— Первое применение бутилового каучука для изготовления автомобильных покрышек (до этого он использовался главным образом для изготовления труб), ставшее возможным благодаря развитию ряда основополагающих идей органической химии (гл. 27).

1962 г.— Улучшение качества полиэфирных тканей и их первое использование в качестве шинного корда для автомобильных покрышек.

1963 г.— Промышленное получение биоразлагающихся моющих средств, что привело к значительному уменьшению загрязнения сточных вод бытовыми моющими средствами. В том же году разработан процесс окрашивания автомобилей методом электроосаждения, основанный на использовании электрических свойств коллоидных частиц (гл. 29).

1965 г.— Создание нового типа заводов по синтезу аммиака, производительностью до 600 тонн в день, где используется процесс, основанный на применении важнейших законов химического равновесия, кинетики и катализа (гл. 13).

1966 г.— Первое применение искусственного покрытия на стадионах — использование в широких масштабах синтетических полимеров и достижений органической химии (гл. 27).

1972 г.— В этом году в США было продано больше велосипедов, чем автомобилей. Увлечению велосипедами, несомненно, способствовало их изготовление из легких, высокопрочных металлов и сплавов, разработанных за последние 30 лет (гл. 25). Симптоматично, что на больших велосипедных заводах работают десятки химиков и инженеров.

Около 1972 г. было установлено химическое строение генов, управляющих синтезом белка одного из вирусов. При этом путем химического синтеза было подтверждено представление о трехчленных кодонах — трехбуквенных «словах» генетического кода.

1.6. Научные методы, применяемые в химии

В химии применяются научные методы, основанные главным образом на индуктивном и дедуктивном способах мышления. Наблюдая за каким-либо явлением природы и собирая факты о том или ином его аспекте, химик может подметить в них определенную закономерность, которая позволяет ему сделать некоторое обобщение. Это и есть *индуктивный способ мышления*. В некоторых случаях он приводит к формулировке законов. Например, около 100 лет назад предпринимались попытки установить общую взаимосвязь между химическими элементами. Сравнивая между собой свойства элементов и устанавливая их сходство и различия, ученые обнаружили, что все элементы подчиняются общим закономерностям фундаментального характера. Это привело к установлению так называемого периодического закона (гл. 6).

Научный *закон* представляет собой обобщение, которое предполагается справедливым в отношении какого-либо явления природы. Это по существу описание происходящего в действительности, а не требование, чтобы то или иное обстоятельство имело или не имело места. Например, закон всемирного тяготения описывает наблюдаемое в природе явление гравитационного притяжения между любыми двумя телами. Научные законы нередко указывают путь к новым фактам. Например, периодический закон оказы-

вает большую помощь в обнаружении новых элементов, позволяя устанавливать правильные атомные веса элементов и указывая новые направления их поиска. Применение законов к конкретным ситуациям представляет собой *дедуктивный способ мышления* — от общего к частному.

Научный закон — это еще не объяснение, а только обобщение, основанное на наблюдениях. Объяснение закона, т. е. установление причин, по которым он может считаться правильным, является одной из наиболее продуктивных (и почитаемых) форм научной деятельности. Эта деятельность обычно начинается с выдвижения *гипотезы* — возможного объяснения, которое затем подвергается проверке. Если гипотеза удовлетворительно объясняет известные факты и способна указывать путь к дальнейшим исследованиям, она превращается в *теорию*. Разумеется, такая теория еще не является окончательной. По словам Дж. Дж. Томсона, английского ученого, получившего в 1906 г. Нобелевскую премию по физике, «с точки зрения физика, теория скорее должна рассматриваться как политика, а не как незыблемые убеждения, она призвана связывать между собой и согласовывать явно не согласующиеся явления, а кроме того, указывать новые объекты для исследования, пробуждать к ним интерес и направлять эксперимент».

Применение научного метода в химии хорошо иллюстрируется историей развития атомистических воззрений на природу материи (подробнее об этом см. разд. 3.2). На протяжении XVII и XVIII вв. были проведены многочисленные наблюдения над химическими реакциями. К концу XVIII в. на основании большого числа собранных фактов удалось сделать определенные обобщения, т. е. сформулировать ряд законов. Один из этих законов утверждает, что всякое чистое вещество, как, например, вода или соль, характеризуется строго определенным составом. Для объяснения наличия определенного состава у чистых веществ выдвигались различные предположения, однако благодаря Дальтону в конце концов появилось общепризнанное объяснение, или теория, которая получила название атомистической теории материи. Предложенная атомистическая теория подверглась всесторонней проверке и критике, даже осмеянию, но в конце концов стала рассматриваться как логичное объяснение законов, к которым ее применяют.

Последовательное развитие науки — от накопления экспериментальных фактов к установлению закона, затем к выдвижению гипотезы, созданию теории и, наконец, обращение к новым экспериментальным исследованиям — не так уж часто происходит на самом деле. На практике различные стадии научного процесса обычно не строго разграничены и могут осуществляться более или менее одновременно. Выдвижение новой гипотезы, проверка и отказ от нее иногда занимают лишь несколько минут мыслительного процесса одного ученого. Вместе с тем в научном мире нередко сосуществуют несколько противоположных гипотез, объясняющих одну и ту же совокупность экспериментальных фактов, и такое положение может продолжаться до тех пор, пока не накопится больше данных, подтверждающих одну гипотезу и исключающих остальные.

Классическим примером, показывающим, как зарождаются и отмирают теории, является история понятия о флогистоне. Флогистонная теория горения пользовалась влиянием в течение почти всего XVIII в., и еще долгое время после этого в нее продолжали верить отдельные твердолобые упрямцы, стоявшие в стороне от основного русла развития химии. В самом начале XVIII столетия Бехер и Шталь выдвинули предположение, что в процессе горения веществ из них выделяется флогистон. Они считали, что, например, при сгорании дерева оно превращается в золу и флогистон. Поскольку золу и дерево можно было взвесить, разность их весов рассматривалась как количественная мера выделившегося флогистона. Хотя после всесторонней проверки и обсуждения было установлено, что представление о флогистоне не позволяет последовательно объяснить химию процесса горения, тем не менее оно вызвало большой интерес к исследованию этого явления и позволило найти правильный путь к его объяснению. Открытие кислорода и диоксида углерода положили конец теории флогистона.

В наше время также случаются отдельные научные «осечки». Расскажем об одном таком интересном случае. В 1962 г. советский ученый Б. В. Дерягин наблюдал такие факты, которые позволили ему сделать предположение об открытии новой разновидности воды. Позднее то, что он наблюдал, было названо другими учеными аномальной водой или поливодой. Это вещество получали при конденсации водяных паров в небольших капиллярных кварцевых трубках. Его плотность была на 40% больше, чем у обычной воды, оно кипело при температуре, превышающей 200 °С, а замерзало приблизительно при −50 °С и обладало большой вязкостью — в 10—15 раз превышающей вязкость обычной воды. В течение пяти последующих лет десятки ученых в Англии, США и других странах увлекались получением собственных образцов поливоды и исследованиями ее свойств. На эту тему было опубликовано много научных статей, и ей посвящались целые симпозиумы в разных странах. Все это хорошо показывает, какими способами ученые проверяют новые идеи и соглашаются с ними или отвергают их. Дело дошло до того, что правительство США выделило значительные средства для проведения исследований поливоды. Основные усилия по изучению поливоды были направлены на выяснение ее физических свойств, включая тщательные ис-

следования ее молекулярного строения. Однако в конце концов после того, как сам Дерягин провел тщательный химический анализ поливоды, который показал, что по существу она представляет собой не что иное, как раствор кремнезема в воде (а вовсе не чистую воду), образующийся при растворении поверхности кварцевых капиллярных трубок, проблема оказалась исчерпанной. И все же, хотя само по себе это открытие, по-видимому, не представляло ничего исключительного и привело многих ученых только к бесплодным усилиям, описанный эпизод весьма поучителен, так как он показывает, насколько важно выяснить химический состав вещества, прежде чем перейти к его серьезным исследованиям. К современной науке как нельзя больше подходит старое правило — ложные предпосылки приводят к неправильным выводам.

По мере изучения химии нам представится много случаев познакомиться с тем, как связаны между собой факты, законы, гипотезы и теории. Пока что следует лишь запомнить, что всякий хорошо установленный закон или теория могут подвергнуться изменениям при дальнейших исследованиях. Хорошая теория должна не только объяснять множество известных фактов из какой-либо отдельной области естествознания, но также должна быть способна предсказывать новые факты и согласовываться с ними. Если ее не удается согласовать со всеми вновь полученными данными, то она должна быть видоизменена либо заменена новой теорией. Это показывает, что изучаемые нами современные теории могут впоследствии измениться, однако все факты, на которых основываются теории, остаются неизменными, как сама природа.

Среди научных методов, применяемых в химии, следует отметить еще один, чрезвычайно важный, а именно обмен информацией. С одной стороны, обмен информацией сводится к публикации и накоплению научных отчетов о проведенных исследованиях, откуда химики извлекают нужные им сведения, на которых они основываются затем в своей собственной работе. С другой стороны, обмен информацией осуществляется путем установления личных контактов между химиками на их многочисленных профессиональных встречах. Как бы то ни было, любой химик обязательно сообщает о своих открытиях другим ученым, и это рассматривается скорее как привилегия его профессии, чем как неприятная обязанность.

Просматривая хотя бы некоторые из химических журналов, можно убедиться в том, насколько широким фронтом ведутся современные исследования. Например, в журнале Американского химического общества (Journal of the American Chemical Society) за 1973 г. было помещено около 1800 научных статей, в то время как за 1953 г. этот журнал опубликовал менее 1000 работ. Оценить общее число всех научных статей в области химии позволяет американский реферативный журнал Chemical Abstracts. За двадцатилетний период, с 1953 по 1973 г., ежегодное число таких статей выросло от 68 500 до 170 000.

Упражнения

А

1.1. Перечислите известные вам дисциплины, относящиеся к естествознанию.

1.2. В чем заключается различие между научной теорией и научным законом?

1.3. Пользуясь представлением о «перекрывании» (взаимном соответствии) фактов, теорий и их применения, укажите для каждой из перечисленных ниже пар областей ту, которая достигла большего развития: астрономия и астрология; математика и геология; химия и математика; физика и математика; экономика и математика; музыка и диетология.

1.4. Чем, по вашему мнению, объясняется удивительное несоответствие между общепринятым отношением к химии как к занятию, связанному с неприятными запахами и различными загрязнениями, и одновременным восхищением пластмассовыми изделиями, найлоном, материалами для космической техники и т. п.?

1.5. Назовите известные вам химические вещества, которые производятся в больших масштабах химической промышленностью.

Б

1.6. Попытайтесь установить какую-либо совокупность связанных между собой фактов, которые ведут к обобщающей их теории или закону, и укажите применение этого закона или теории к какой-нибудь практической проблеме.

1.7. Каким, по вашему мнению, должно быть в общих чертах решение проблемы увеличения производства продуктов питания в мировых масштабах и какую роль в этом должна сыграть химия и другие науки?

1.8. Выберите какое-либо общеизвестное вещество, например найлон или синтетическую резину, и проследите историю его открытия, так чтобы при этом выяснилось, на каких достижениях химии оно было основано. Если вам нравится история, будет особенно интересно выяснить, как произошло открытие серной кислоты или стекла.

1.9. Как вы думаете, могло ли быть такое время, когда один человек знал все науки? На каком периоде истории один человек был в состоянии охватить все познания в области химии? Как далеко то время, когда один человек мог обладать полными познаниями в какой-либо из основных отраслей химии? Наконец, сколько, по-вашему, ученых работает в наше время в такой отрасли, как физическая химия?

1.10. Укажите, какое из нижеперечисленных утверждений представляет собой факт, закон или теорию.

1. Хлорид натрия обладает большей растворимостью в воде, чем хлорид серебра.
2. Произведение атомного веса любого элемента на его удельную теплоемкость приблизительно равно 6,4.
3. Все вещества состоят из атомов.
4. Все газы при обычных условиях легко сжимаются.
5. Сжимаемость газа объясняется большим расстоянием между его молекулами.
6. Число элементов, которые могут быть получены искусственным путем, ограниченно.

Список литературы

1. *Gresky A. T.*, "Science or Superstition?" J. Chem. Educ., **47** (12), 794–795 (1970). Обсуждение основ научного метода и возможностей его распространения за рамки обычных пределов.
2. *Ifft J. B., Hearst J. E.*, General Chemistry, W. H. Freeman, San Francisco, 1974. Сборник статей по общей химии, опубликованных в научно-популярном журнале *Scientific American*. Рекомендуется как хорошее дополнительное пособие к данному курсу.
3. *Lange N. A.*, Handbook of Chemistry, Handbook Publishers, Sandusky, Ohio. Справочник по химии.
4. Handbook of Physics and Chemistry, Chemical Rubber Publishing, Cleveland, Ohio. Справочник по физике и химии.
5. *Weeks M. E., Leicester H. M.*, "Discovery of the Elements", Chemical Education Publishing, Easton, Pa., 1968. Открытие химических элементов.
6. *Leicester H. M.*, The Historical Background of Chemistry, Wiley, New York, 1956. История химии.

3036



2. ИЗМЕРЕНИЯ И ПОНЯТИЯ В ХИМИИ

Химия — это наука, в которой существует тесная связь между теорией и экспериментом. Основную роль в химии играют теория строения атома и теория химической связи, однако эти темы обсуждаются несколько позже. В этой главе мы рассмотрим несколько методов, относящихся скорее к экспериментальным аспектам химии, а также основные представления, связанные с энергией.

Будучи экспериментальной наукой, химия достигла своего современного уровня развития главным образом благодаря разработке методов, позволяющих исследовать, что́ происходит в химических реакциях. Отделение химии от алхимии и разрыв с теорией флогистона произошли тогда, когда были найдены методы измерения малых весовых количеств вещества. Аналитические весы, без которых теперь немыслима ни одна химическая лаборатория, несомненно явились важнейшим инструментом химика. И несмотря на то, что сегодня мы располагаем также гораздо более совершенными приборами, химики попрежнему заняты главным образом измерениями весов или масс, независимо от того, применяют ли они в своих экспериментах весы или масс-спектрометры.

Помимо этого, в химии используются приборы, предназначенные для разделения смесей и измерения температуры, давления и множества других физических свойств. Созданы приборы, позволяющие устанавливать, что́ представляют собой те или иные вещества, а также судить о превращениях веществ в химических реакциях. Поскольку вы встретитесь со многими из них в вашем химическом кабинете, целью настоящей главы является ознакомление с некоторыми из этих приборов.

Все химические реакции сопровождаются изменениями энергии. Изменение энергии, происходящее в результате химической реакции, может проявляться различными способами — как выделение (или поглощение) света, тепла, механической или электрической энергии. Иногда энергетический эффект химической реакции представляет для нас больший интерес, чем сами продукты данного химического превращения. Оказывается, что между излучаемой веществом энергией и его атомным строением существует важная взаимосвязь. Поэтому, предваряя обсуждение строения атомов в гл. 4 и 5, мы рассмотрим в настоящей главе спектр электромагнитного излучения и квантовые представления об излучении.

Прежде чем перейти к изучению экспериментальных методов химии, следует ввести определение наиболее употребительных понятий и объяснить смысл некоторых химических терминов. Эти термины нередко смущают начинающих изучать химию: заимствуя отдельные слова из обычного языка, химики вкладывают в них особый смысл, иногда совершенно не совпадающий с общепринятым.

2.1. Материя и вещество

В естествознании существует ряд понятий, которым трудно дать строгое определение. Очень нелегко, например, определить такие термины, как *время*, *пространство*, *энергия* и *материя*. И все же эти слова часто используются не только в химии, но и в нашем повседневном языке. Значение указанных слов становится понятным благодаря самому их использованию в определенном контексте и в результате их связи с другими важнейшими понятиями химии. Однако четко определить смысл этих слов нельзя даже с помощью хорошего словаря.

В качестве примера того, насколько трудно бывает дать определения некоторым из самых важных слов, которыми мы пользуемся, укажем, что *время* можно определить как интервал продолжительности какого-либо процесса или как момент совершения какого-либо явления; возможны и другие определения. Однако ни одно из них не передает истинной сути времени, поскольку такие слова, как интервал, момент или час, являются по существу синонимами слова «время» и не проясняют его подлинного значения.

Интересное высказывание о смысле понятия времени принадлежит одному из основателей католической церкви, св. Августину (354 – 430 гг. н. э.): «Что есть время? Если меня не спрашивают об этом, я знаю, но когда меня просят дать объяснение, мне нечего ответить».

В наше время известный математик и философ Альфред Уайтхед говорит по этому поводу следующее: «Невозможно размышлять о времени и о тайне эволюции природы, не испытывая при этом глубочайшего ощущения ограниченности человеческого разума».

Что же остается делать? В практической деятельности мы просто соглашаемся принять какое-нибудь условное определение единицы времени, как, например, секунда, которая измеряется с помощью механических или электрических устройств и находится в определенном соотношении с периодом обращения Земли вокруг Солнца (тропический год). Мы можем пользоваться единицами измерения времени в миллионы раз меньшими, чем секунда, или, наоборот, в миллионы раз большими, чем год, но при этом мы всего лишь измеряем нечто, что не поддается никакому определению.

Слово «материя» может иметь в зависимости от обстоятельств различный смысл. В общем смысле оно используется для обозначения того, что заполняет пространство и имеет массу (правда, не так легко определить понятия *пространство* и *масса*), а также в тех случаях, когда речь идет об общих свойствах вещества. Совсем в другом смысле говорят о конкретных веществах — например, можно сказать, что для какого-либо эксперимента необходимы определенные вещества. Иногда слово *вещество* используется в еще более узком смысле, для обозначения химического элемента или соединения, как, например, железо или сахар. Понятия *элемент* и *соединение* имеют в химии совершенно определенный смысл и будут рассмотрены в следующей главе.

Для определения количества вещества обычно используется понятие *массы* (см. разд. 2.6). В свою очередь, массу вещества чаще всего устанавливают по его весу. Вес представляет собой результат действия силы тяжести на массу, и путаница между этими двумя понятиями частично обусловлена тем, что для них иногда используются одинаковые единицы измерения. Строго говоря, масса и вес совсем не одно и то же. Масса — это неотъемлемое свойство вещества, и ее можно определить не только по его весу. Так, например, движущийся предмет характеризуется импульсом (произведением массы на скорость), и если можно измерить импульс и скорость предмета, то это позволяет вычислить его массу. Вместо этого можно измерить кинетическую энергию предмета, которая также связана с его массой и скоростью. Допустим, например, что кто-то бросил вам два внешне одинаковых шара, один из которых — теннисный мяч, а другой сделан из свинца. Вы без труда отличите один от другого, «почувствовав» больший эффект от свинцового шара просто потому, что он имеет бóльшую массу. Подобный эксперимент, позволяющий определить массу предмета, может быть выполнен где угодно — на Земле, на Луне или в космосе. В отличие от этого вес предмета можно измерить только в гравитационном поле, но поскольку обычно эксперименты проводятся на Земле, удобно наблюдать результат действия силы тяжести на предмет, т. е. его вес (см. разд. 2.6). В разд. 4.3 мы узнаем, как можно экспериментально определять массы отдельных атомов, измеряя их импульс или кинетическую энергию.

Вещества характеризуют по их свойствам, подразделяемым на физические и химические. К физическим свойствам относятся внешний вид вещества (цвет, блеск и т. п.), его температуры плавления и кипения, способность проводить тепло или электрический ток, состояние (газообразное, жидкое или твердое) и плотность (масса, приходящаяся на единицу объема). В процессе установления или измерения любого физического свойства состав вещества не изменяется. В отличие от этого при необходимости определить какое-либо химическое свойство вещества мы подвергаем его состав изменению. Например, так можно установить, что вещество способно гореть или реагировать с кислотой или что при нагревании оно образует одно или несколько новых веществ.

Образец какого-либо вещества может оказаться *смесью* двух или большего числа других веществ. Смеси не имеют определенного состава и могут быть разделены на компоненты (составные части) в результате физического превращения; другими словами, при этом не образуются новые вещества. Существуют *гомогенные смеси*, любая сколь угодно малая часть которых имеет такой же состав, как любая другая микроскопическая часть. Если смешение компонент достигает молекулярного уровня, т. е. перемешанные частицы обладают молекулярными размерами, смесь называется *раствором*. В качестве примера приведем раствор хлорида натрия в воде; такой раствор имеет однородный состав, потому что хлорид натрия равномерно распределен по всей воде. Однако раствор хлорида натрия не имеет определенного состава, так как его компоненты могут быть смешаны в самых различных отношениях. *Гетерогенные смеси* не имеют однородного состава. Обычно одна часть такой смеси заметно отличается по цвету, твердости и другим свойствам от соседних частей смеси. В качестве примеров гетерогенных смесей, встречающихся в природе в естественном состоянии, можно привести дерево и гранит. В некоторых случаях, однако, гетерогенная смесь выглядит гомогенной и для выяснения ее подлинного характера требуется детальный анализ. Такой смесью является уголь — хотя он выглядит однородным, его нетрудно разделить на отдельные компоненты. На

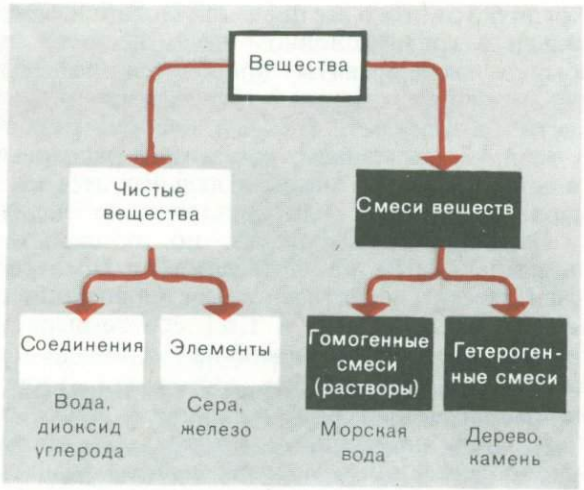


Рис. 2.1. *Классификация веществ.*

рис. 2.1 схематически изображена классификация различных типов веществ и приведены их примеры.

Вещество может существовать в трех формах, или *состояниях*: газообразном, жидком и твердом. Эти состояния знакомы нам из повседневного опыта. Например, вода в твердом состоянии представляет собой лед, в жидком — обычную воду, а в газообразном — водяные пары. Состояние, в котором находится вещество, определяется его температурой и давлением. Большинство веществ, находящихся в твердом состоянии, могут быть переведены в жидкое при их нагревании до температуры плавления, а при дальнейшем нагревании до температуры кипения они переходят в газообразное состояние.

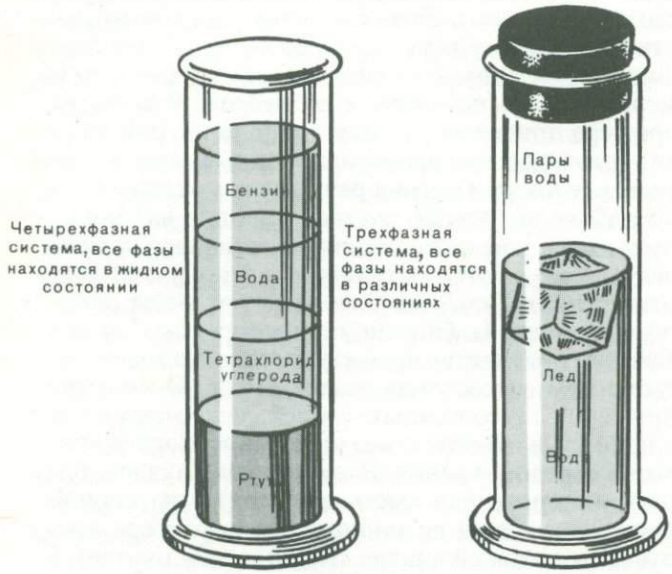


Рис. 2.2. *Системы, иллюстрирующие различие между фазами и состояниями.*

Понятие *состояние* часто путают с понятием *фаза*, хотя они имеют разные значения. Слово *фаза* происходит от греческого *внешность* и используется для обозначения однородной и физически выделенной части системы. Фазы могут существовать в любом из трех состояний вещества. Чтобы пояснить сказанное, предположим, что мы поместили две несмешиваемые друг с другом жидкости, например бензин и воду, в общий сосуд (см. рис. 2.2). Обе жидкости находятся в одинаковом состоянии, но представляют собой отдельные фазы системы бензин — вода. Мы ясно различаем границу между двумя фазами, потому что бензин и вода обладают различными оптическими свойствами. Общепринятыми признаками, по которым судят о наличии различных фаз в системе, являются цвет, оптическая плотность (мера прозрачности), текстура и общий вид. Системы, содержащие более одной фазы, называются гетерогенными.

Для характеристики различных свойств вещества часто используется понятие *плотности*, например плотность массы, плотность электрического заряда и т. д. Под плотностью понимается физическое свойство, определяемое как отношение какого-либо присущего веществу свойства, например массы, электрического заряда, энергии, к его объему. Понятие *плотность массы*, определяемое как масса, приходящаяся на единицу объема, используется настолько широко, что, если не сделано особой оговорки, под плотностью понимают плотность массы (см. разд. 2.6). Хотя на массу вещества не влияют изменения температуры и давления, объем вещества (особенно в газообразном состоянии) существенно зависит от этих изменений, поэтому необходимо указывать температуру и давление, при которых выполнялось измерение плотности.

2.2. Физические и химические превращения

Существует множество разнообразных физических и химических превращений. Железо превращается в ржавчину, краска шелушится или крошится, мыло растворяется в воде и образует пену, вода замерзает зимой, превращаясь в лед, который тает весной и снова превращается в воду; в чайнике вода кипит. Кислоты нейтрализуются щелочами; сахар подвергается ферментативному брожению, способствуя получению хлеба или вина; растения взаимодействуют с пи-

тательными веществами почвы, воздухом, водой и солнечным светом, и в результате сложных превращений получаются пищевые продукты, которые мы едим.

Превращения, не изменяющие химического состава вещества, называются *физическими превращениями*. Например, плавление льда не изменяет химического состава молекул воды, хотя при этом изменяются связи между молекулами. При кипячении воды эта жидкость переходит в пар, при этом одни молекулы просто отделяются от других. Сами молекулы воды при плавлении или кипении не изменяются. Таким образом, здесь мы имеем дело с физическими превращениями.

При *химических превращениях* происходит изменение состава вещества, химические связи в молекулах разрушаются или перестраиваются и образуются новые вещества. Например, когда железо ржавеет, оно превращается в оксид железа — вещество, состав которого существенно отличается от железа и кислорода, из которых образуется ржавчина. При брожении сахара его молекулы разрушаются, давая диоксид углерода (который заставляет тесто «подниматься») и этиловый спирт (винный спирт), а сельскохозяйственные растения синтезируют множество замечательных веществ, превращая минеральные соли, диоксид углерода и воду в полезные продукты. Все эти процессы относятся к химическим превращениям, потому что в результате получаются новые вещества.

Впрочем, иногда мы сталкиваемся с такими случаями, когда трудно отличить физическое превращение от химического. Примером таких превращений является взаимодействие газов с поверхностью твердых тел, называемое адсорбцией. Однако в подавляющем большинстве случаев различие между физическими и химическими превращениями совершенно очевидно, и, руководствуясь их определениями, мы облегчаем себе классификацию и изучение различных превращений в лаборатории и в природе.

2.3. Разделение смесей

Большинство веществ, встречающихся в природе, представляет собой смеси, и получаемые в лабораторных условиях вещества чаще всего также оказываются смесями. Существует много способов разделения смесей, но мы остановимся только на наиболее общих из них, с которыми вы, возможно, познакомитесь в химическом кабинете.

Перегонка (дистилляция) представляет собой процесс последовательного испарения и конденсации, применяемый обычно для разделения компонентов жидкой смеси или раствора, содержащих нелетучие вещества. Если мы, например, поместим немного морской воды в перегонную колбу (рис. 2.3), то при кипячении этого раствора его пары проходят через холодильник, где они конденсируются в жидкость, которая стекает в приемную колбу. Поскольку в пар превращаются только летучие компоненты раствора, его нелетучие компоненты скапливаются в перегонной колбе; в конце концов там останутся все соли, содержащиеся в морской воде. Если мы захотим разделить эту смесь солей, нам следует применить один из методов химического осаждения, в которых используется различие между химическими свойствами этих веществ, либо прибегнуть к методам кристаллизации, основанным на различии физических свойств солей.

При необходимости разделить раствор, состоящий из летучих компонентов, как, например, раствор бензола в толуоле, процесс перегонки проводят в несколько стадий. В самом начале кипения такого раствора большая часть перегнанной жидкости (дистиллята) представляет собой бензол, потому что температура кипения бензола ниже, чем у толуола. Однако по мере кипения раствора содержание толуола в дистилляте повышается. Поэтому через некоторое время заменяют приемную колбу другой. Спустя еще некоторое время заменяют вторую колбу третьей и так далее. Когда перегонная колба опустеет, в нее вливают содержимое первой приемной колбы и начинают процесс повторной перегонки. Измеряя температуру паров, мы обнаружим, что в начале процесса повторной перегонки она почти совпадает с температурой кипения чистого бензола. В тот момент, когда температура паров начнет повышаться, заменим приемную колбу, добавим в перегонную колбу содержимое второй приемной колбы и продолжим перегонку. Описанный процесс, называемый *фракционной перегонкой*, продолжают до тех пор, пока бензол не будет почти полностью отделен от толуола. Принципы, на которых основана фракционная перегонка, описаны в гл. 12.

По существу, фракционная перегонка представляет собой последовательное испарение и конденсацию жидкой смеси, причем на каждой стадии этого процесса испаряемая смесь все более обогащается низкокипящим компонентом. Остающаяся жидкость обогащается компонентом с более высокой температурой кипения. Если поместить между перегонной колбой и приемником фракционную колонку, разделение становится более эффективным и отпадает необходимость заменять приемные сосуды. На рис. 2.4 изобра-

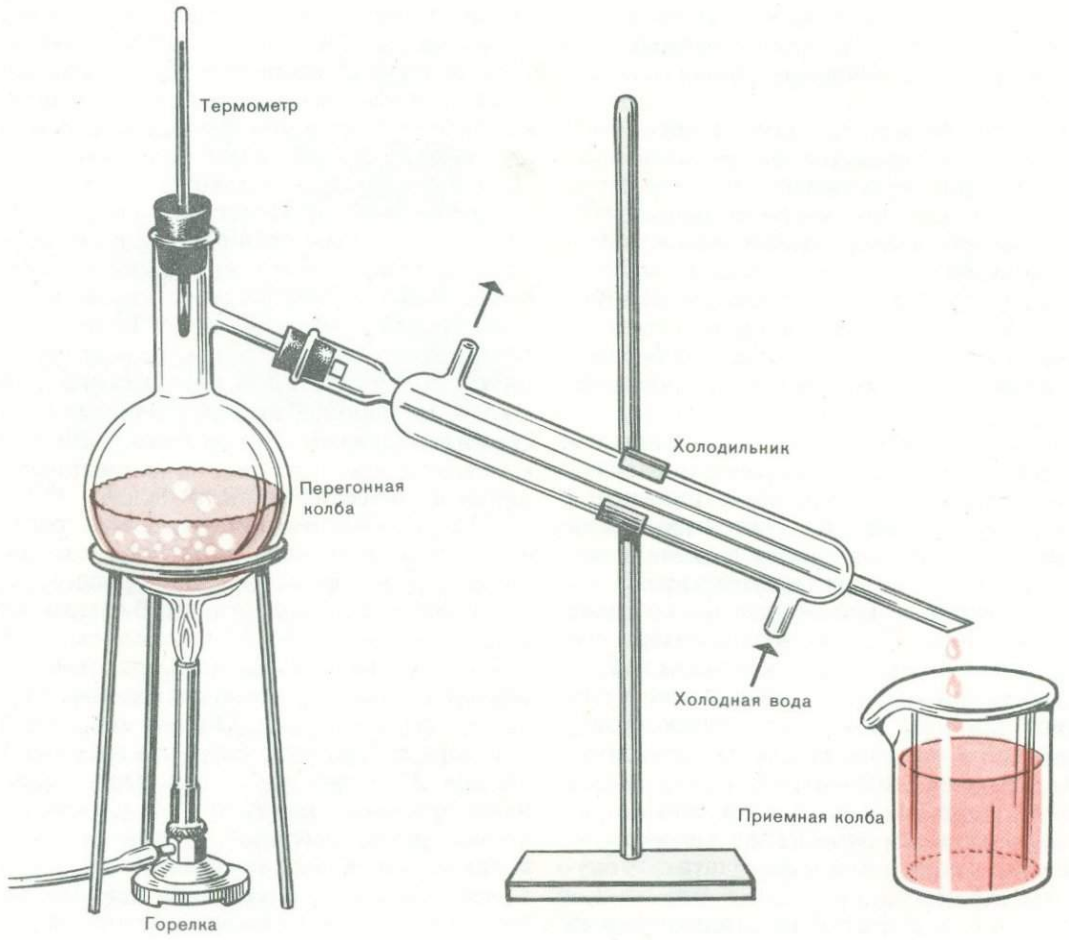


Рис. 2.3. *Установка для перегонки жидкостей.*

жена фракционная колонка, наполненная стеклянными шариками. Более высококипящий компонент перегоняемой жидкости конденсируется на огромной поверхности многочисленных шариков и стекает назад в перегонную колбу. Более низкокипящий летучий компонент остается в парообразном состоянии и проходит в холодильник.

Фракционная перегонка используется не только как лабораторное средство для разделения жидких смесей, но также широко применяется в промышленности. Высокие башни на химических и нефтеперегонных заводах обычно представляют собой не что иное, как огромные фракционные колонки, предназначенные для разделения сложных смесей различных веществ.

Хроматографией называется метод разделения газовых или жидких смесей, основанный на их последовательной адсорбции и десорбции в сочетании с подходящим способом обнаружения или механического разделения компонентов смеси. В одном из вариантов хроматографии — колоночной хроматографии — используется колонка, наполненная каким-либо адсорбирующим веществом, например оксидом алюминия (Al_2O_3) или оксидом кремния (SiO_2); такая колонка изображена на рис. 2.5. Жидкую смесь, например раствор, полученный при экстрагировании петролейным эфиром зеленых пигментов растений, медленно пропускают через колонку. Пигменты разделяются на зоны или слои, и это легко устанавливается по их окраске. Содержимое колонки можно целиком выдавить из нее и разрезать на куски, тем самым разделив компоненты смеси растительных пигментов.

Жидкую смесь можно также разделить с помощью хроматографии на бумаге, при которой разделение осуществляется на полоске фильтровальной бумаги. Небольшое количество смеси, меньше капли, помещают на полоску бумаги



Рис. 2.4. *Фракционная колонка.*



Рис. 2.5. *Колоночная хроматография.*

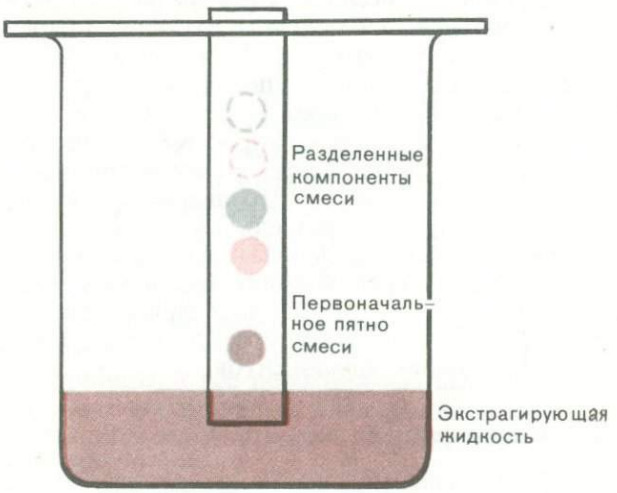


Рис. 2.6. *Хроматография на бумаге.*

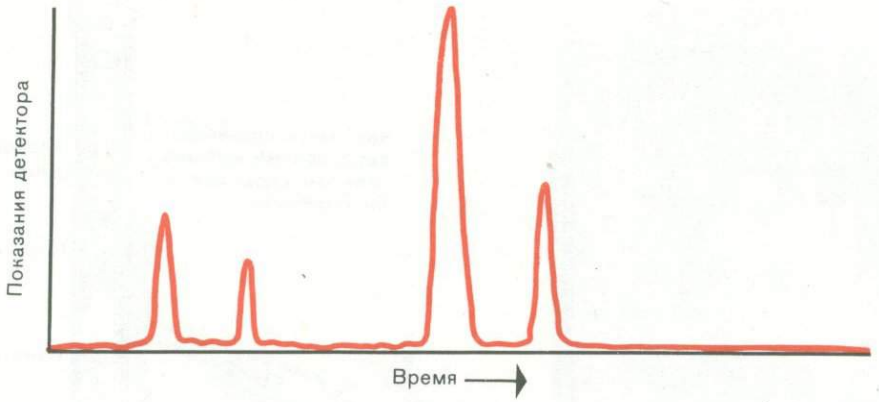


Рис. 2.7. *Типичная запись показаний прибора при хроматографическом разделении газов.*

вблизи ее нижнего конца, затем этот конец полоски приводят в соприкосновение с поверхностью подходящего растворителя, и все это вместе помещают в закрытый сосуд, чтобы предотвратить испарение растворителя (рис. 2.6). По мере того как растворитель поднимается по бумаге, смесь разделяется, поскольку ее компоненты переносятся растворителем с различной скоростью. Если смесь содержит бесцветные вещества, их окончательное положение на бумаге можно установить специальной обработкой, при которой они превращаются в окрашенные соединения. Как и в большинстве видов хроматографического разделения, смеси органических или неорганических веществ удается разделить при использовании подходящих адсорбентов и растворителей.

Газовая хроматография основана на пропускании газа или смеси паров через колонку с помощью инертного газа-носителя, например гелия. Колонку наполняют самыми разнообразными адсорбентами, начиная от толченого кирпича и кончая специально обработанными кремнеземом или оксидом алюминия. По мере продвижения газа-носителя через колонку он переносит с собой с различными скоростями компоненты разделяемой смеси. Детектор, основанный на измерении теплопроводности, инфракрасного спектра (см. следующий раздел), плотности пара или других свойств, последовательно реагирует на прохождение через колонку различных компонентов смеси. На рис. 2.7 изображена типичная запись показаний детектора для смеси, состоящей из четырех компонентов.

2.4. Идентификация веществ

После разделения смеси на компоненты необходимо установить, что представляет собой каждый из них. Химик обращает внимание на окраску и внешний вид каждого полученного вещества, но главным образом полагается на важные сведения о химическом составе продукта, получаемые с помощью химического анализа (см. гл. 3). Иногда на окончательное установление химического состава вещества уходят многие месяцы труда, но здесь мы рассмотрим лишь несколько простейших способов идентификации веществ.

При исследовании твердого вещества большую пользу может принести определение его температуры плавления, поскольку температура плавления является характерным физическим свойством каждого чистого вещества. *Температурой плавления* называется температура, при которой твердое вещество переходит в жидкое состояние. Не все вещества плавятся: некоторые из них вместо этого разлагаются. Но в таком случае для идентификации вещества можно определить его температуру разложения. Если вы, например, захотите разделить вишневый сироп на компоненты и обнаружите, что один из них имеет температуру плавления 185 °С, следует предположить, что этот компонент представляет собой обычный сахар, называемый сахарозой, потому что он тоже имеет температуру плавления 185 °С. Однако затем следует провести еще другие исследования этого компонента, поскольку могут существовать различные вещества с близкими температурами плавления, но все же определение температуры плавления идентифицируемого вещества обычно дает какой-то ключ к решению задачи.

Для жидкостей роль аналогичного ключа при идентификации вещества играет определение температуры кипения. Задача еще больше упрощается, если удается установить температуру плавления (замерзания) и температуру кипения вещества.

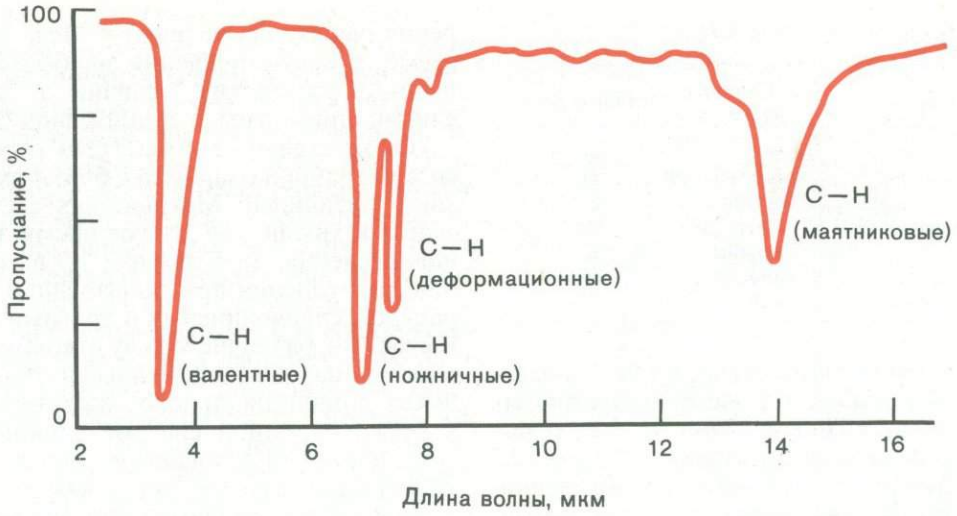


Рис. 2.8. *Спектр поглощения додекана* $C_{12}H_{26}$ *в инфракрасной области.*

Многие окрашенные вещества удается идентифицировать по их специфической способности поглощать или пропускать свет различных длин волн (см. разд. 2.8). Для этой цели используют особый прибор, называемый *спектрофотометром*. Образец исследуемого вещества помещают на пути пучка света и анализируют спектр прошедшего через образец света, измеряя его интенсивность при различных длинах волн.

Для идентификации химических соединений наибольшую роль играют те части спектра, которые находятся за пределами его видимой области, а именно ультрафиолетовая и инфракрасная области. Принципы идентификации веществ путем их спектрофотометрирования в этих областях ничем не отличаются от описанного выше для видимой области; каждое вещество обладает совершенно своеобразным поглощением или пропусканием на различных длинах волн. Более того, инфракрасный анализ позволяет установить наличие отдельных групп атомов в молекулах исследуемого вещества. Такая возможность особенно ценна в том случае, когда пытаются синтезировать вещество с большими молекулами из веществ с меньшими молекулами, представляющими собой части больших: хочется иметь уверенность, что присоединяемые части действительно входят в новые молекулы. На рис. 2.8 изображен спектр инфракрасного поглощения додекана, молекулы которого подобны молекулам обычного парафина, но меньше их по размеру. В той части инфракрасного спектра, которая обычно используется для указанной цели (в интервале длин волн от 2 до 16 мкм), додекан дает четыре полосы поглощения. Не входя пока что в детали обсуждения химической связи, укажем, что полоса при 3,5 мкм отвечает колебаниям связи углерод – водород, которые называются валентными. В этом случае связь C – H в додекане, как и во многих других органических молекулах, колеблется так, будто она представляет собой крохотную пружинку, которая все время то удлиняется, то сокращается. Колебания других типов, называемые деформационными и маятниковыми, происходят при других длинах волн, указанных на рисунке.

Взаимосвязь между инфракрасным спектром поглощения молекул и их строением станет понятнее после того, как мы познакомимся с природой химической связи, обсуждаемой в последующих главах.

2.5. Метрическая система единиц (СИ)

Как экспериментальная, так и теоретическая химия имеют дело с измеряемыми величинами, а это делает необходимым использование системы единиц для их выражения. В настоящее время в большинстве стран используется метрическая система, называемая Международной системой единиц СИ (от французского Le Systeme International d'Unites).

Основным принципом построения СИ является простота — в ней никогда не используются лишние единицы, а все необходимые выводятся из семи основных единиц, перечисленных в табл. 2.1. Допускается использование единиц, кратных положительным или отрицательным степеням десяти (см. приложение III), преимущественно кратных 10^3. Например, метр может быть разде-

Таблица 2.1. *Основные единицы СИ*

Величина	Единица измерения	Обозначение
Длина	метр	м
Масса	килограмм	кг
Время	секунда	с
Сила электрического тока	ампер	А
Температура	кельвин	К
Сила света	кандела	кд
Количество вещества	моль	моль

лен на 1000 частей (миллиметры), но не рекомендуется разделять его на 10^{10} частей (ангстремы), хотя, по-видимому, химикам будет нелегко отвыкнуть от использования ангстрема. В табл. 2.2 перечислены принятые в СИ приставки к единицам и соответствующие множители, использование которых требует знания степенных функций из математики (см. приложение III).

При сокращенной записи единиц СИ заглавные буквы используются только для обозначения приставок, соответствующих очень большим множителям (тера, гига и мега), а также для обозначения единиц, представляющих собой сокращение от имен собственных. Полные названия единиц, названных по именам собственным, записываются строчными буквами, например джоуль. Более подробный перечень единиц измерения различных величин в Международной системе, а также значения наиболее распространенных физических величин в этой системе единиц приведены в приложении V.

Таблица 2.2. *Множители и приставки для обозначения кратных и дольных единиц СИ*

Множитель	Приставка	Сокращенное обозначение	Множитель	Приставка	Сокращенное обозначение
10^{12}	тера	Т	10^{-1}	деци	д
10^{9}	гига	Г	10^{-2}	санти	с
10^{6}	мега	М	10^{-3}	милли	м
10^{3}	кило	к	10^{-6}	микро	мк
10^{2}	гекто	г	10^{-9}	нано	н
10^{1}	дека	да	10^{-12}	пико	п
			10^{-15}	фемто	ф
			10^{-18}	атто	а

Таблица 2.3. *Сопоставление единиц СИ с некоторыми традиционными единицами*

Величина	Единицы СИ (МКС)	Единицы системы СГС	Соотношения между единицами
Сила	ньютон $= м \cdot кг \cdot с^{-2}$	дина $= см \cdot г \cdot с^{-2}$	1 Н $= 10^5$ дин
Энергия	джоуль $= м^2 \cdot кг \cdot с^{-2}$	эрг $= см^2 \cdot г \cdot с^{-2}$	1 Дж $= 10^7$ эрг
			1 кал $= 4{,}184$ Дж

Окончательный и быстрый переход к новой системе единиц сопряжен с большими трудностями и путаницей. Метрическая система используется в химии уже долгое время, но некоторые нововведения, требуемые СИ, вызывают большие затруднения при пользовании старой литературой, справочниками и другими источниками. К счастью, различие между старыми метрическими единицами и современными единицами СИ не имеет принципиального характера. Например, в Международной системе единицы измерения силы и энергии основаны на системе МКС (метр, килограмм, секунда), тогда как старые единицы силы и энергии являются производными системы СГС (сантиметр, грамм, секунда). Соотношения между единицами силы и энергии в системах МКС и СГС приведены в табл. 2.3.

Учитывая, что пока система СИ еще не получила повсеместного распространения, а также чтобы иметь возможность разбираться в старой литературе, следует знать старые единицы; иначе невозможно иметь дело с некоторыми широко распространенными константами и результатами измерений. Например, далее в тексте этой книги мы встретимся с постоянной Планка, выраженной как $6{,}625 \cdot 10^{-27}$ эрг·с, хотя правильнее было бы представить ее как $6{,}625 \cdot 10^{-34}$ Дж·с. Поверхностное натяжение воды приблизительно равно 72 эрг·$см^{-2}$, но правильнее выразить его как $7{,}2 \cdot 10^{-6}$ Дж·$см^{-2}$. Радиус иона калия равен 1,33 Å, или, правильнее, 0,133 нм. Ионный потенциал, важное понятие, которое вводится для обсуждения химических свойств многих элементов, обычно определяется как отношение заряда иона к его радиусу, выраженному в ангстремах. Выраженные в таких величинах ионные радиусы различных элементов представляют собой небольшие, удобные для сравнения числа. Очевидно, в системе СИ ионные потенциалы должны выражаться через метры или нанометры, но в химической литературе их значения традиционно приводятся выраженными через ангстремы. Один ангстрем равен 10^{-8}см или 10^{-10}м, эта единица получила широкое распространение, потому что радиусы большинства атомов имеют величину порядка 10^{-8}см.

Общепринятой единицей тепловой энергии является калория, но эта единица не входит в систему СИ. Для выражения всех энергетических величин в СИ используется джоуль, но в химической литературе и лабораторной практике настолько привычно пользоваться калорией, что

в данной книге энергетические величины чаще выражены в калориях, чем в джоулях. Живучесть этой единицы объясняется тем, что калория представляет собой количество тепловой энергии, необходимое для нагревания 1 г воды от 14,5 до 15,5°С. Хотя известно, что 1 кал равна 4,184 Дж, измерять тепловую энергию непосредственно в джоулях с помощью обычного термометра и в принятых единицах массы очень неудобно.

Следует оговорить еще отказ от использования в этой книге рекомендуемой СИ единицы давления паскаль. Давление в лабораторных условиях обычно измеряют с помощью ртутного барометра или в барометрических единицах. Таким образом, стандартное давление в 1 атмосферу полагается равным 760 торр (1 торр равен 1 мм рт. ст.), или давлению, поддерживающему 760 мм рт. ст. Сконструировать барометр из стеклянной трубки, наполненной ртутью, и метровой линейки не составляет большого труда. Единицей давления в СИ является паскаль — сила в 1 Н, действующая на площадь в 1 $м^2$. Стандартное атмосферное давление 1 атм (760 торр) равно 101 325 Па. Понятно, что паскаль не мог еще получить широкого распространения при измерении давления газов, и в этой книге мы пользуемся для выражения давления миллиметрами ртутного столба или атмосферами (см. гл. 9).

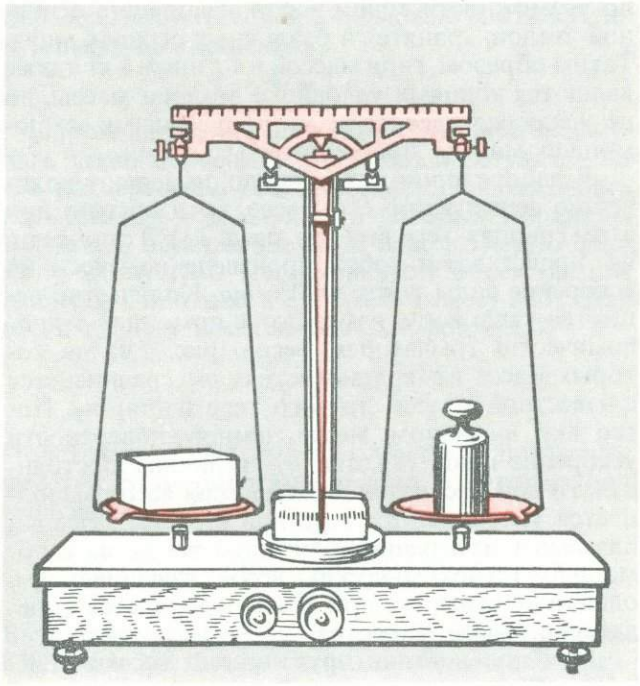


Рис. 2.9. *Технохимические весы.*

2.6. Масса, объем и плотность

Всякое измерение, например массы, объема или плотности, всегда ограничено точностью измерительного устройства. Метровая линейка обычно калибрована в миллиметрах, и измерение длины какого-либо предмета с ее помощью может дать результат 0,542 м или 54,2 см. Не исключено, что при более тщательном проведении измерения нам удастся оценить длину предмета с точностью до следующего десятичного знака, получив результат 54,26 см. В этом случае цифра 6 считается недостоверной, хотя она также получена в результате измерения. Все цифры, описывающие измеряемую величину, называются *значащими цифрами;* более подробно об этом см. в приложении I. Существуют определенные правила выполнения измерений и проведения вычислений над их результатами.

В химии широко используется понятие массы как меры количества вещества. Начнем с рассмотрения различных способов измерения массы.

Единицей массы в СИ является килограмм. Эталон килограмма представляет собой специально изготовленный платиноиридиевый цилиндр, хранящийся в сейфе Международного бюро мер и весов в Севре, под Парижем. Его копии,

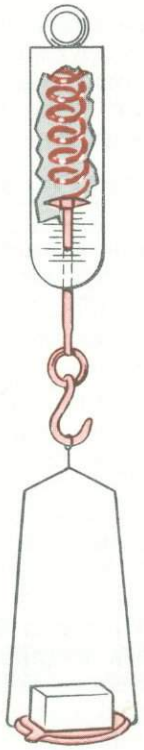


Рис. 2.10. *Пружинные весы.*

по возможности точно воспроизводящие основной эталон, хранятся в различных странах мира. Таким образом, гири массой в 1 г или в 1 кг также являются копиями условного эталона массы, но не непосредственными, а полученными с помощью многих промежуточных копий.

В лаборатории, как правило, измеряют количество вещества по его массе, хотя обычно при этом говорят о его весе (см. разд. 2.1). В сущности, вес представляет собой произведение массы на ускорение силы тяжести $W = mg$. Количество вещества чаще всего измеряют с помощью технохимических (рычажных) весов (рис. 2.9), на которых масса измеряемого тела m_1 сравнивается с известной массой другого тела (гири) m_2. Поскольку в данном месте земной поверхности ускорение силы тяжести g — величина постоянная, то при достижении равновесия весов выполняется условие $m_1 g = m_2 g$, или $m_1 = m_2$. Химики называют измерение количества вещества с помощью технохимических весов взвешиванием, однако по существу при этом выполняется определение массы вещества.

При пользовании пружинными весами (рис. 2.10) действительно измеряется вес тела, так как оно действует с силой mg на пружину весов, растягивая ее. В этом случае на результат измерения оказывают влияние и масса тела, и величина ускорения силы тяжести. Попытайтесь сообразить, где окажется большим результат взвешивания тела с помощью пружинных весов — на вершине горы или на уровне моря? Будет ли получен различный результат при взвешивании тела в указанных точках с помощью рычажных весов?

Попробуйте разобраться в забавной истории со штангистами. Один из них поднял 2720 кг в Париже, а другой — 2725 кг на экваторе, но на Северном полюсе смог поднять всего 2711 кг. Сравнение поднятых грузов на технохимических весах, подобных изображенным на рис. 2.9, показало, что все они одинаковы. В каком случае был поднят максимальный вес? Для ответа на этот вопрос следует сравнить значения ускорения силы тяжести g в трех указанных точках земли.

Для измерения *объема* в СИ используется единица, являющаяся производной метра,— кубический метр, 1 м^3. Однако для большинства химических экспериментов эта единица слишком велика, поэтому обычно пользуются ее тысячной долей, 10^{-3}·м^3, называемой *литром*, либо миллионной долей, 10^{-6}·м^3, кубическим сантиметром. Кубический сантиметр — это то же самое, что и один миллилитр, и большая часть волюметрического оборудования (приборов для измерения объема) в химических лабораториях градуирована в миллилитрах (см. рис. 2.11).

Обычно на мерных цилиндрах, градуированных в миллилитрах, указана температура, по-

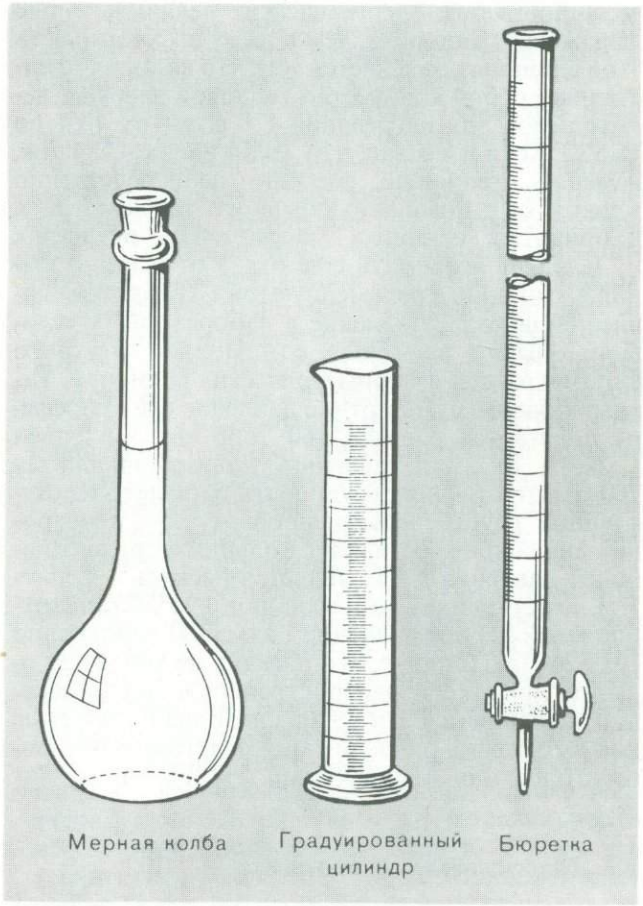


Рис. 2.11. *Мерная химическая посуда.*

тому что объемы всех веществ и сосудов зависят от температуры. Бюретки, с помощью которых отмеряют строго определенные объемы жидкостей, также градуированы с указанием соответствующей температуры.

В табл. 2.4 приведены соотношения между единицами длины, объема и массы в метрической

Таблица 2.4. *Соотношения между единицами метрической и английской систем*

1 метр	= 39,37 дюйма = 1,0936 ярда
1 километр	= 0,6214 мили
1 литр	= 1,0567 кварты
1 килограмм	= 2,205 фунта
1 дюйм	= 2,540 сантиметра
1 миля	= 1,609 километра
1 кварта	= 0,9463 литра
1 фунт	= 453,6 грамма

и английской системах (последняя до сих пор широко распространена в США).

Плотность массы представляет собой отношение количества вещества к его объему. В единицах СИ плотность массы выражается в килограммах на 1 кубический метр (кг/м^3). Однако в химии привычнее выражать плотность твердых и жидких тел в граммах на кубический сантиметр (г/см^3). В таких единицах удобно сравнивать плотность большинства веществ; например, железо имеет плотность 7,86 г/см^3, золото — 19,3 г/см^3, вода – 1,00 г/см^3, алюминий – 2,70 г/см^3. Плотность газов чаще всего выражают в граммах на литр. В табл. 2.5 приведены плотности некоторых наиболее распространенных веществ.

Проводя вычисления, в которых участвует плотность, полезно помнить простые алгебраические соотношения, связывающие ее с массой и объемом. Обозначим плотность буквой d, массу — m, а объем — V, тогда, согласно определению плотности,

$$d = \frac{m}{V}.$$

Если известна масса образца вещества и его плотность, можно найти объем этого образца, преобразуя приведенное выше соотношение к виду

$$V = \frac{m}{d}.$$

Таблица 2.5. *Плотности некоторых наиболее распространенных веществ при давлении 1 атм*

Вещество	Плотность	Температура, °C
Газы		
воздух	1,293 г/л	0
O_2	1,429	0
H_2	0,099	0
CO_2	1,977	0
Жидкости		
H_2O	0,998 г/см^3	20
H_2O	1,000	4
Hg	13,55	20
CCl_4	1,594	20
C_6H_6	0,879	20
Твердые вещества		
NaCl	2,163 г/см^3	20
Al	2,70	20
Au	19,3	20
Cu	8,92	20
Pb	11,337	20
H_2O	0,92	0
пробка	~0,24	
дерево (сосна)	~0,50	
гранит	От 2,51 до 3,05	

При известных плотности вещества и объеме его образца массу этого образца можно найти из следующего соотношения:

$$m = V \cdot d.$$

Проводя вычисления по каким-либо формулам, легко проверить полученный результат по его *размерности*. Для этого следует указывать размерности всех единиц, в которых выражены величины, подставляемые в используемую формулу. Допустим, мы вычисляем объем камня, имеющего плотность 2,95 г/см^3 и массу 850 г. Для этого следует воспользоваться формулой

$$V = \frac{m}{d}.$$

Подставим в нее значения массы и плотности вместе с размерностями единиц, в которых они выражены:

$$V = \frac{850\ \text{г}}{2{,}95\ \text{г/см}^3}.$$

Выполняя арифметические действия, получим 850/2,95 = 288. Затем сократим одинаковые размерности единиц в числителе и знаменателе

$$\frac{\text{г}}{\text{г/см}^3} = \text{см}^3.$$

Таким образом, объем камня равен 288 см^3.

2.7. Вещество и энергия

Описывая различные важные явления повседневной жизни, мы часто пользуемся словом «энергия». Съедая завтрак, мы запасаемся энергией для работы; в газетах мы читаем об энергии, вырабатываемой электростанциями и потребляемой промышленностью. Понятие энергии играет важную роль в химии; его использование основано на определении, согласно которому *энергия представляет собой меру способности выполнения механической работы*. Существуют различные формы энергии — механическая, электрическая, тепловая и другие, но все они измеряются своим механическим эквивалентом.

Любые физические и химические превращения сопровождаются изменениями энергии. Проводя количественные исследования веществ, химики также измеряют изменения энергии, которыми сопровождаются исследуемые физические и химические превращения. В одних химических реакциях энергия выделяется, и они называются *экзотермическими*, в других, наоборот, поглощается, и они называются *эндотермическими*. Более под-

робно эти энергетические изменения и выяснение на основе их исследования природы и механизма химических реакций обсуждаются в последующих главах. Здесь мы рассмотрим лишь некоторые формы энергии и способы их измерения.

Единицей энергии в СИ является *джоуль* — количество энергии, эквивалентное работе силы в один ньютон на пути в один метр. Работа измеряется произведением силы на путь, так что 1 джоуль = 1 ньютон · 1 метр = $1\ м^2 \cdot кг \cdot с^{-2}$. *Ньютон* представляет собой силу, необходимую для придания телу массой в 1 кг ускорения, равного $1\ м \cdot с^{-2}$. Несмотря на то что определение джоуля основано на рассмотрении механической энергии, с которой мы чаще встречаемся в физике, эта единица должна использоваться как основная и в химии для измерения энергии химических превращений.

Механическая энергия — это энергия, связанная с механическими или физическими процессами. Она существует в двух формах — как потенциальная энергия и как кинетическая энергия, и поскольку обе они обсуждаются в химии, остановимся на них подробнее.

Потенциальная энергия определяется положением (или высотой h) тела (массой m), на которое действует ускоряющая сила (например, сила тяжести g). Потенциальная энергия тела в поле силы тяжести определяется выражением

$$П.Э. = mgh. \qquad (2.1)$$

Так, потенциальная энергия тела с массой 10 кг, поднятого над поверхностью земли на 30 м, равна

$$П.Э. = 10\ кг\,(9{,}8\ м/с^2)\,30\ м = 2940\ кг \cdot м^2 \cdot с^{-2} = 2940\ Дж.$$

Кинетическая энергия, энергия движения, определяется массой m тела и его скоростью v в соответствии с выражением

$$К.Э. = \frac{1}{2}mv^2. \qquad (2.2)$$

Так, тело массой 2 кг, движущееся со скоростью 12 м/с, имеет кинетическую энергию

$$\frac{1}{2}(2\ кг)(12\ м/с^2) = 144\ м^2 \cdot кг \cdot с^{-2},$$ т.е. 144 Дж.

Представление о кинетической энергии играет важную роль при обсуждении свойств газов в гл. 9.

В химии принято измерять энергию физических и химических превращений в *калориях*, потому что экспериментально она наблюдается чаще всего в форме тепловой энергии. Калорией называется такое количество тепловой энергии, которое необходимо для повышения температуры 1 г воды от 14,5 до 15,5 °С, но правильнее определять калорию как энергию, эквивалентную 4,184 Дж. (То, что принято называть калорией при указании питательности пищевых продуктов, на самом деле представляет собой килокалорию, т.е. 1000 кал.)

Не следует путать *тепловую энергию* с *температурой*. Температура является мерой средней кинетической энергии молекул вещества, определяемой в условной температурной шкале. Тепловая энергия, будучи одной из форм энергии, является мерой способности выполнения работы и соответствует полной кинетической энергии молекул вещества. Тепловая энергия присуща всем веществам, даже при 0 °С. Айсберг обладает намного большей тепловой энергией, чем чашка горячего кофе, так как в айсберге содержится большее количество вещества, хотя температура айсберга намного ниже, чем у горячего кофе. Чтобы повысить температуру 300 $см^3$ кофе на 1 °С, требуется всего 300 кал, а для повышения на 1 °С температуры айсберга, поверхность которого имеет размеры футбольного поля, пришлось бы затратить энергию порядка 10^{14} кал.

Экспериментальные измерения изменений тепловой энергии осуществляются с помощью калориметра. Существует много видов калориметров, предназначенных для различных целей, но все они позволяют измерять количество тепловой энергии, выделяемой или поглощаемой при химическом или физическом превращении. Различным способам измерения изменений температуры соответствуют различные конструкции калориметров. На рис. 2.12 изображен простейший калориметр — два пенопластовых стакана, в которых находятся исследуемые реагенты; для измерения температуры в каждый стакан опущен



Рис. 2.12. *Простейший калориметр.*

обычный термометр. Растворы, находящиеся при одинаковой температуре, смешивают, наливая один из них в другой, и затем наблюдают за изменением температуры, происходящим в результате реакции между реагентами A и B. Более усовершенствованный калориметр изображен на рис. 17.1.

На нижеприведенном рисунке схематически изображено соотношение между тремя наиболее распространенными температурными шкалами — Кельвина (или абсолютной шкалой), Цельсия (или стоградусной шкалой) и Фаренгейта. Все эти шкалы изображены так, что у них совмещены три точки: температуры кипения и замерзания воды (при нормальных условиях) и абсолютный нуль. Величина градуса в шкалах Кельвина и Цельсия одинакова, другими словами, изменение температуры на 1 К эквивалентно изменению температуры на 1 °С. Однако нулевые точки этих шкал отличаются на 273,15 градуса. Перевод температуры из шкалы Цельсия в шкалу Кельвина осуществляется с помощью соотношения

$$°K = °C + 273{,}15.$$

Шкала Фаренгейта отличается от шкалы Цельсия не только нулевой точкой, но и величиной градуса. Нулевые точки этих шкал отличаются на 32 градуса шкалы Фаренгейта. Различие величин их градусов видно из того, что температурный интервал между точками замерзания и кипения воды равен 100 °С или 180 °Ф. Таким образом, один градус шкалы Фаренгейта равен 100/180 градуса шкалы Цельсия, или 5/9 градуса Цельсия. А поскольку температура замерзания воды в этих шкалах отличается на 32 градуса Фаренгейта, прежде чем переводить температуру по Фаренгейту в градусы Цельсия, надо уменьшить ее значение на 32 единицы. Таким образом, получаются следующие соотношения:

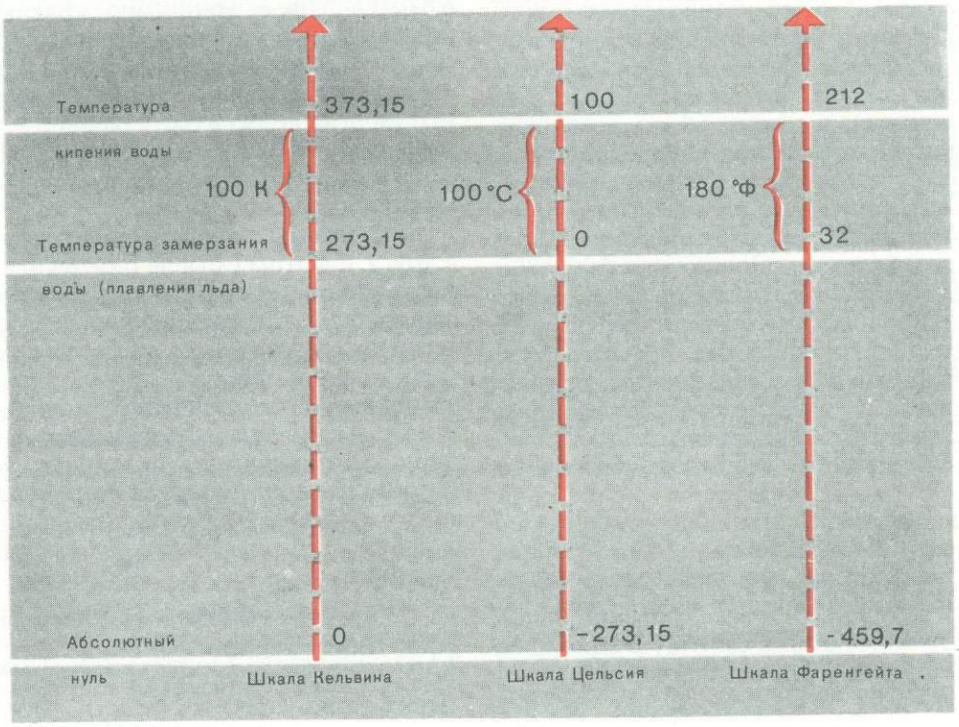
$$°C = \frac{5}{9}(°F - 32) \quad \text{или} \quad °F = \frac{9}{5}(°C) + 32.$$

Электрохимической энергией называется энергия, связанная с химическими реакциями, в которых возникает электрическое напряжение. Когда мы зажигаем электрический фонарик или пользуемся аккумулятором, мы проводим химические реакции, в которых выделяется электрохимическая энергия. Количество энергии, выделяемое при этих превращениях, определяется напряжением V, силой тока A и временем s превращения

$$J = VAs, \tag{2.3}$$

где энергия электрохимической реакции J выражена в джоулях, напряжение V в вольтах, сила тока A в амперах (кулонах в секунду) и время s в секундах. Более подробное обсуждение электрохимических процессов и определение указанных выше электрических единиц дано в гл. 16. Пользуясь формулой (2.3), нетрудно подсчитать, что если, например, электрический фонарь действует 10 с при напряжении 1,5 В и при этом в нем протекает ток силой 0,5 А, то энергия, выделяемая за это время, равна

$$J = VAs = 1{,}5\,\text{В} \cdot 0{,}5\,\text{А} \cdot 10\,\text{с} = 7{,}5\,\text{Дж}.$$



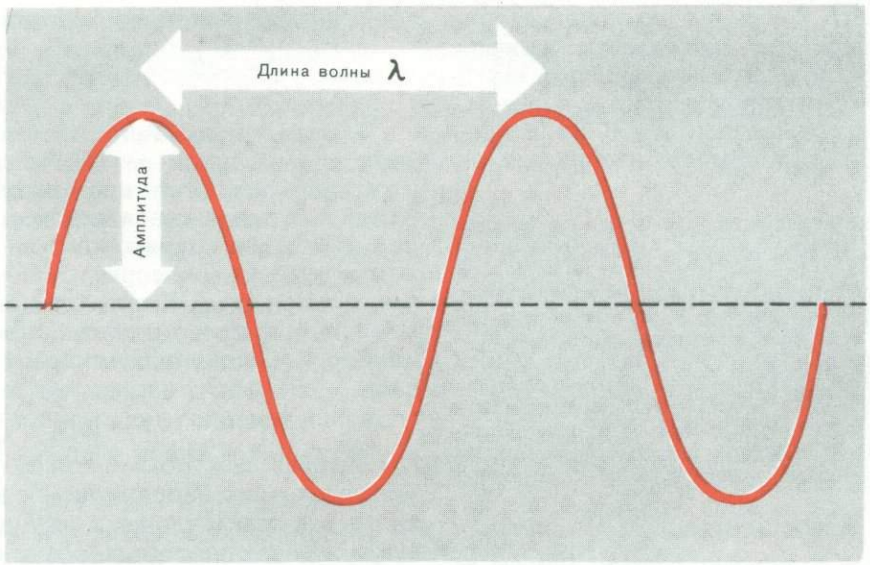


Рис. 2.13. *Основные характеристики волнового процесса.*

Очень часто измеряют тенденцию к протеканию электрохимического превращения соответствующим напряжением. Поэтому для химиков представляют большой интерес сведения о потенциалах (в вольтах) окислительно-восстановительных реакций, указывающие тенденцию к осуществлению этих реакций; такие данные позволяют понять, например, причину ржавления железа и устойчивости к ржавлению золота (см. табл. 16.2).

Еще одной формой энергии, с измерением которой приходится иметь дело в химии, является *энергия излучения*. Энергия, поступающая к нам от Солнца, представляет собой энергию электромагнитного излучения, распространяющегося со скоростью света и обладающего волновыми свойствами,—оно характеризуется длиной волны λ, частотой ν и амплитудой (рис. 2.13). (Ознакомиться с греческим алфавитом, буквы которого часто применяются для различных обозначений в химии, можно по приложению II.) Частота волнового процесса определяется числом волн, проходящих через фиксированную точку за секунду, и зависит от длины волны λ и скорости ее распространения c следующим образом:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}. \qquad (2.4)$$

Энергия электромагнитного излучения определяется его частотой. Частоту обычно выражают как число колебаний в секунду в единицах, называемых *герцами*. Звуковая волна, вызывающая 1000 колебаний в секунду, имеет частоту 1000 Гц. Герц имеет размерность $с^{-1}$, т. е. 1/с. Частота излучения связана с его энергией простым соотношением, установленным Планком:

$$E = h\nu. \qquad (2.5)$$

Дополнительные сведения об уравнении Планка приводятся в разд. 2.8. Величина h в этом соотношении называется *постоянной Планка* и равна $6{,}67 \cdot 10^{-34}$ Дж·с. Например, красный свет имеет длину волны приблизительно 7000 Å (1 Å = $= 10^{-10}$ м) и, следовательно, характеризуется частотой $3{,}00 \cdot 10^{8}\ м \cdot с^{-1} / 7 \cdot 10^{-7}\ м = 4{,}3 \cdot 10^{14}\ с^{-1}$. Его энергия должна быть равна $6{,}67 \cdot 10^{-34}$ Дж·с $\times$ $\times 4{,}3 \cdot 10^{14} с^{-1} = 2{,}8 \cdot 10^{-19}$ Дж. В гл. 4 показано, какую роль играет энергия излучения в понимании строения атомов.

Все формы энергии могут переходить друг в друга, и в этом смысле они эквивалентны. Сущность закона сохранения энергии как раз и состоит в том, что каждая форма энергии теоретически эквивалентна всем другим формам. Например, можно показать, что тепловая энергия эквивалентна механической энергии и наоборот. В табл. 2.6 приведены соотношения между традиционными единицами различных форм энергии. В последующих главах нам предстоит ближе познакомиться с различными формами энергии в связи с обсуждением ее роли в химических реакциях.

Обнаружение взаимопревращения механической и тепловой энергии явилось важной вехой в истории науки. В 1789 г. Бенджамин Томпсон, наблюдая за сверлением пушечных стволов, обратил внимание на то, что при этом выделяется большое количество тепла. Он обнаружил, что таким

Таблица 2.6. *Соотношения между различными единицами энергии*

1 калория (грамм)	= 4,184 джоуля
	= $2{,}613 \cdot 10^{19}$ электронвольта =
	= 0,0413 литр-атмосферы
1 джоуль	= 0,2389 калории (грамм) =
	= 0,009868 литр-атмосферы
1 литр-атмосфера	= 24,218 калории (грамм)

путем удается получить любое необходимое количество тепла, и предположил, что источником тепла является механическая энергия, поступающая к сверлильной машине через привод, связывающий машину с двигателем, который в свою очередь приводят в действие лошади. Таким образом впервые была установлена связь между работой (или соответствующей энергией) и выделяемым за счет нее теплом.

Количественное соотношение между механической энергией и теплотой было установлено много позже англичанином Джеймсом Джоулем, который в 1847 г. получил для механического эквивалента тепловой энергии значение $4{,}20 \cdot 10^7$ эрг/кал. Более точное современное значение этой величины равно $4{,}184 \cdot 10^7$ эрг/кал, или 4,184 Дж/кал. Опыты Джоуля основывались на измерении изменения температуры воды при ее перемешивании мешалкой с лопатками в изолированном сосуде. Научной деятельностью Джоуль занимался как любитель; его интерес к выяснению механического эквивалента тепловой энергии был вызван желанием найти более дешевый источник энергии для фабрики, владельцем которой он являлся.

Вещество и излучение являются двумя формами существования материи, и между их основными характеристиками—массой и энергией—имеется важная взаимосвязь. Эта взаимосвязь иногда называется соотношением эквивалентности между массой и энергией, и хотя с ним никогда не приходится сталкиваться при изучении механических или химических явлений, оно играет важную роль в ядерных превращениях. *Соотношение эквивалентности между массой и энергией* установлено Эйнштейном и описывается уравнением, названным его именем:

$$E = mc^2. \qquad (2.6)$$

В это уравнение входит скорость света c, равная $3{,}0 \cdot 10^8$ м/с. Смысл уравнения Эйнштейна заключается в том, что при ядерных реакциях частица массой m может превратиться в излучение с энергией E (подробнее об этом см. гл. 24). Например, расщепление ядра атома гелия на четыре составляющие его элементарные частицы требует затраты энергии $4{,}5 \cdot 10^{-12}$ Дж, и при этом масса четырех полученных частиц возрастает соответственно на $5 \cdot 10^{-26}$ г. Такие взаимные превращения массы и энергии происходят в циклотронах и других ускорителях элементарных частиц; на них основано действие ядерных источников энергии (атомных электростанций) и ядерного оружия.

2.8. Электромагнитный спектр

В теоретической и экспериментальной химии имеются разделы, в которых немаловажную роль играет энергия электромагнитного излучения. Поэтому прежде всего следует познакомиться с диапазоном электромагнитного спектра. Подобно камню, брошенному в тихую заводь, от которого расходятся короткие и длинные волны, любой источник электромагнитного излучения, например Солнце, посылает во все стороны совокупность волн различной длины, называемую спектром.

Когда было установлено, что существуют и другие виды электромагнитного излучения, распространяющиеся со скоростью света, стало ясно, что свет не уникальное явление природы, а лишь видимое проявление гораздо более общего эффекта, к которому относятся также инфракрасное излучение (открытое Гершелем в 1800 г.), электрическое излучение (открытое Герцем в 1887 г.) и рентгеновское излучение (открытое Рентгеном в 1896 г.). Все эти виды излучения относятся к той или иной части *электромагнитного спектра* (рис. 2.14). Электромагнитный спектр непрерывен и простирается от области чрезвычайно коротких длин волн и высоких частот, соответствующей космическим лучам, до области чрезвычайно длинных и низкочастотных электрических волн. Все виды излучения отличаются только *длиной волны* λ, т. е. расстоянием между двумя последовательными максимумами волнового процесса. Любое электромагнитное излучение распространяется с одинаковой скоростью, которая в вакууме составляет $3{,}00 \cdot 10^8$ м/с (обозначается c), и проявляет волновые свойства. В спектре электромагнитного излучения принято выделять различные области, однако между ними не существует четких границ; правда, видимая часть спектра (380—760 нм) имеет довольно определенные границы, но это обусловлено ограниченной способностью человеческого глаза к восприятию излучения. Для обнаружения излучения в различных областях электромагнитного спектра созданы специальные приборы, называемые спектроскопами, спектрометрами или спектрографами в зависимости от того, каким образом в них производится регистрация излучения.

Ученых с давних пор интересовало, чем вызвано преломление солнечных лучей при прохождении через призму (рис. 2.15) и их разложение на спектральные цвета (называемое *дисперсией света*). Экспериментальное изучение природы света было начато Галилеем (1564—1642), который безуспешно пытался определить его ско-

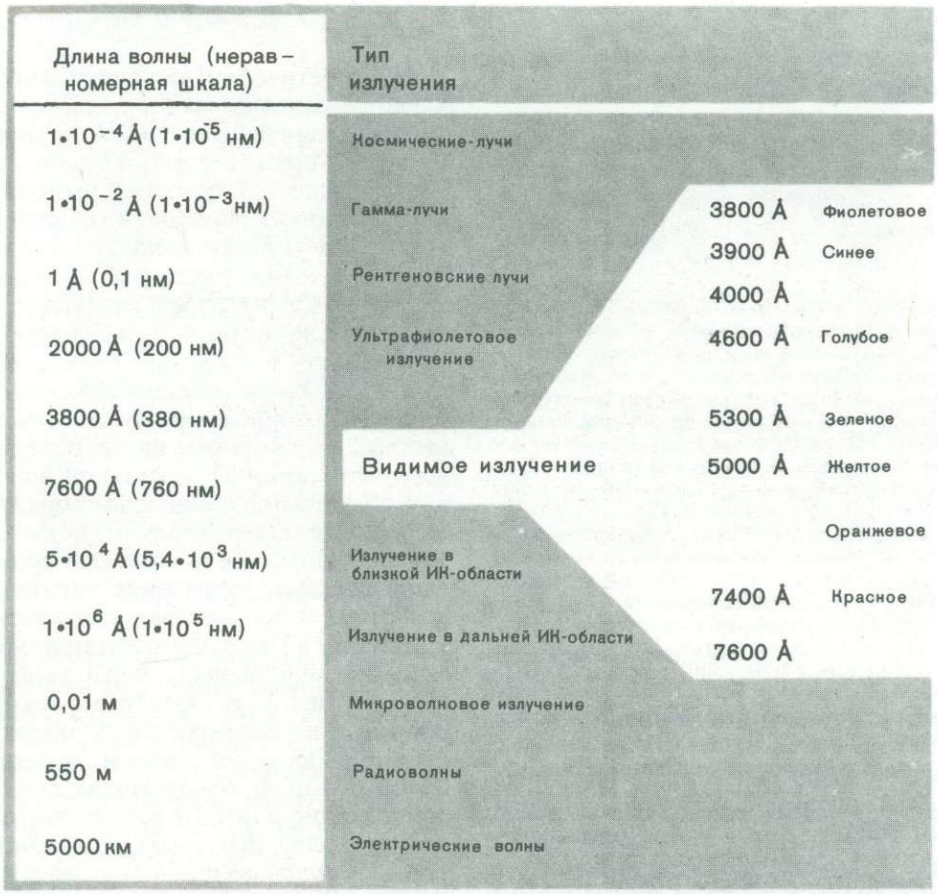


Рис. 2.14. *Электромагнитный спектр.*

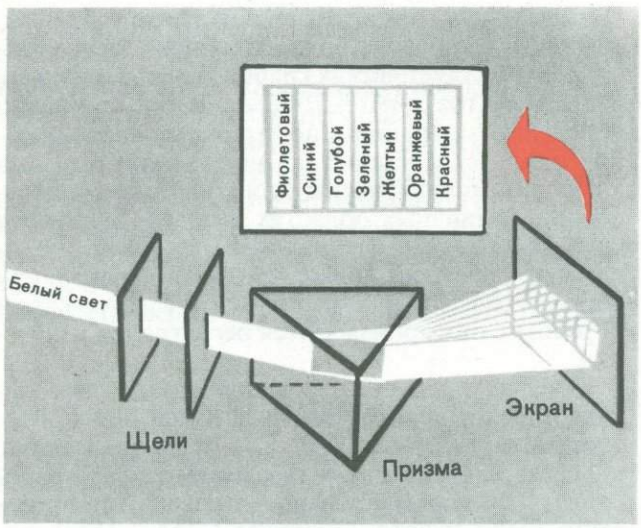


Рис. 2.15. *Разложение видимого света в спектр.*

рость. Впервые это удалось сделать в 1676 г. датскому астроному Рёмеру. Наблюдая затмения спутников Юпитера в различное время года он установил, что свет проходит диаметр земной орбиты за время около 1000 с. Поскольку диаметр земной орбиты равен приблизительно $1{,}86 \cdot 10^8$ миль, можно было подсчитать, что скорость света равна $1{,}86 \cdot 10^5$ миль/с. Современные измерения дают значение скорости света 185 740 миль/с, или $3{,}00 \cdot 10^8$ м/с.

Выполняя один из опытов по определению скорости света, Галилей и его помощник взбирались на вершины двух удаленных друг от друга гор, имея при себе по фонарю с заслонкой. План Галилея заключался в том, что в условленный момент времени он должен открыть заслонку своего фонаря, а его помощник, увидев свет, должен сразу же проделать то же самое. Время, протекшее от момента открытия заслонки на фонаре Галилея до момента, когда он должен был увидеть свет фонаря своего помощника, соответствовало бы удвоенному времени прохождения светом расстояния между горами. Разумеется, опыт не удался, потому что реакция помощника занимала намного больше времени, чем требовалось,

чтобы свет дважды прошел расстояние между горами. Галилей осознал эту трудность и перестроил свой опыт, пытаясь измерить разницу в интервалах времени, соответствовавших малому и большому расстоянию между фонарями; при этом он предполагал, что время реакции остается постоянным. Однако этот опыт не позволил ему установить различия между результатами двух измерений и показал, что свет распространяется с чрезвычайно большой скоростью, поэтому разница интервалов времени для двух указанных измерений оказывается пренебрежимо малой величиной.

К концу XVIII в. для объяснения природы света были предложены две взаимоисключающие теории. Датский ученый Христиан Гюйгенс считал, что свет представляет собой волны; знаменитый английский ученый Исаак Ньютон предполагал, что свет состоит из частиц, или корпускул. Вследствие огромного научного авторитета Ньютона его корпускулярная теория получила более широкое распространение и просуществовала весь восемнадцатый век. Однако опыты Томаса Юнга, проведенные в 1815 г. в Англии, и опыты Френеля, поставленные в том же году во Франции, подвели прочную основу под волновую теорию света.

На рис. 2.16 схематически изображен опыт Юнга, в котором наблюдается чередование светлых и темных полос на экране после того, как свет от источника проходит через ряд щелей. Юнг установил, что это чередование полос света напоминает картину взаимодействия волн на поверхности воды, образуемых двумя расположенными неподалеку друг от друга источниками (такие волны получаются, если сидя на краю плавательного бассейна, покачивать в воде ногами). В некоторых точках наблюдается усиление волн,

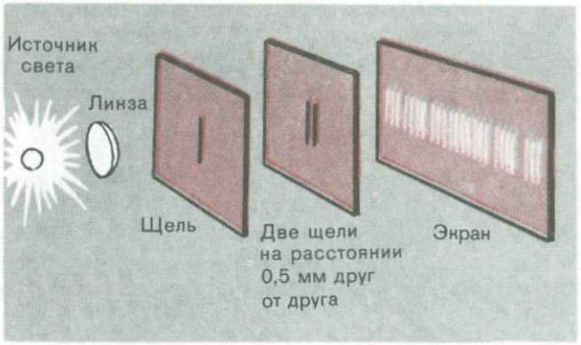


Рис. 2.16. *Схема опыта Юнга.*

а в других, наоборот, взаимное ослабление волн. Усиление волн происходит в тех точках, куда волны приходят с одинаковыми фазами (рис. 2.17), а ослабление — в тех точках, где фазы волн оказываются противоположными. Как показано на рис. 2.18, волны усиливаются в тех точках, которые удалены от обоих источников на целое число длин волн. Светлые полосы L получаются под углами, в направлении которых происходит усиление волн, а между ними располагаются темные полосы. Юнгу удалось объяснить картину интерференции света по аналогии с известным поведением волн на поверхности воды и таким образом обосновать волновую природу света.

С помощью волновой теории долгое время удавалось хорошо объяснить большинство наблюдаемых свойств света, однако к 1900 г. Макс Планк был вынужден снова обратиться к корпу-

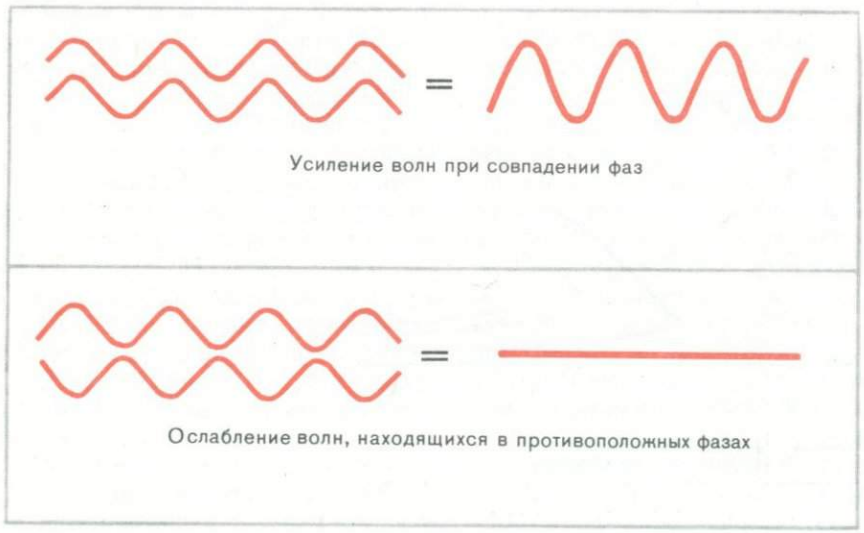


Рис. 2.17. *Усиление и ослабление волн при интерференции.*

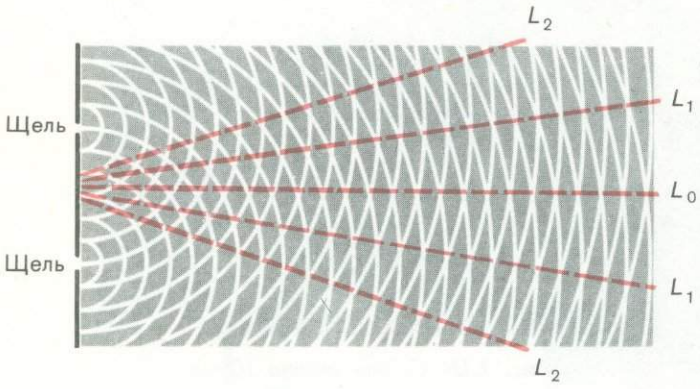


Рис. 2.18. *Интерференция волн в опыте Юнга.*

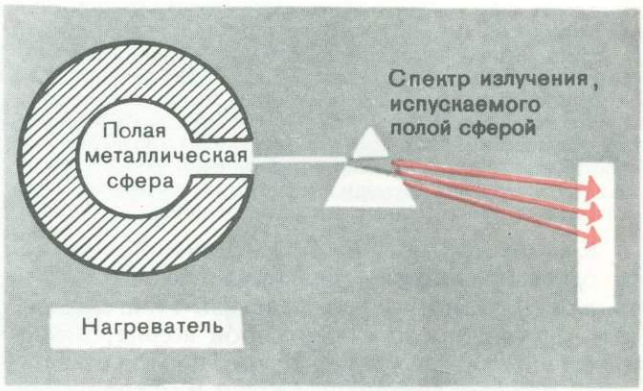


Рис. 2.19. *Схема опыта по изучению спектра излучения абсолютно черного тела.*

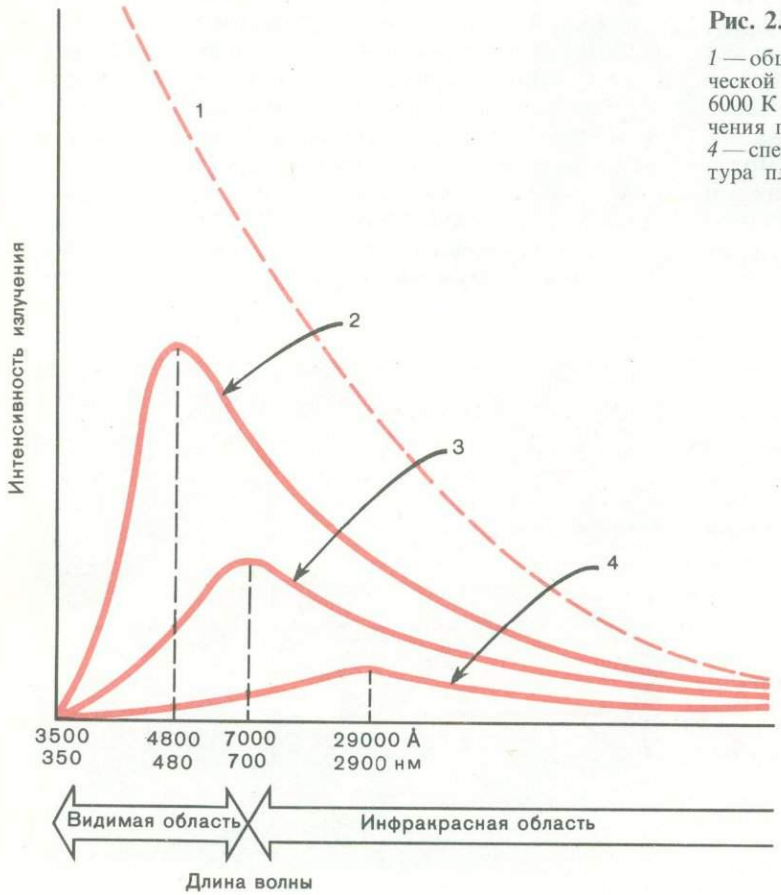


Рис. 2.20. *Спектр излучения абсолютно черного тела.*

1 — общий вид кривой излучения, предсказываемый классической волновой теорией света; *2* — спектр излучения при 6000 К (температура поверхности Солнца); *3* — спектр излучения при 4000 К (температура нити лампы накаливания). *4* — спектр излучения при 1000 К (приблизительно температура плавления алюминия).

скулярной теории, чтобы объяснить новые экспериментальные наблюдения. Планк изучал спектр света, испускаемого нагретыми предметами, в частности так называемым абсолютно черным телом. Простейшая модель абсолютно черного тела представляет собой полую железную (или выполненную из другого металла) сферу с небольшим отверстием, через которое возникающее внутри сферы излучение может проникнуть наружу (рис. 2.19). Металлическую сферу нагревают до определенной температуры и затем наблюдают спектр света, излучаемого через небольшое отверстие. Планк исследовал интенсивность света в различных частях спектра при изменении температуры металлической сферы и получил результаты, подобные тем, которые показаны на рис. 2.20. Когда металлическая сфера нагрета до 4000 К, т. е. приблизительно до температуры светящейся нити в лампе накаливания, интенсивность спектра максимальна в его красной части. Следует отметить, что была исследована и инфракрасная часть спектра, причем для получения всего спектра использовалась более сложная экспериментальная схема, чем показанная на рис. 2.19. Интенсивность спектра, излучаемого сферой, нагретой до 6000 К (температура поверхности Солнца), оказалась максимальной в его зеленой части.

Полученные результаты не согласовывались с волновой теорией света, поскольку согласно последней интенсивность излучения должна быть пропорциональна квадрату частоты, как это показано кривой *1* на рис. 2.20. Чтобы привести теорию в соответствие с новыми экспериментальными фактами, Планк предположил, что энергия, излучаемая каким-либо телом — поверхностью Солнца или светящейся нитью лампы накаливания,— выделяется в результате того, что атомы такого тела ведут себя как крошечные колеблющиеся частицы, или осцилляторы, каждый из которых излучает энергию с определенной частотой. Эти осциллирующие атомы способны поглощать и излучать энергию подобно скрипичной струне, которая получает энергию от смычка и затем излучает ее в виде звуковой энергии с определенными частотами. На основании математических рассуждений, которые здесь не будут рассматриваться, Планк установил существование мельчайших порций энергии, которые могут поглощать или излучать атомы. Другими словами, он установил определенный нижний предел, или минимальное количество энергии, которое может быть испущено в одном акте излучения. Планк назвал такую порцию энергии *квантом* энергии, или *фотоном*, и показал, что она пропорциональна частоте связанного с ней излучения. Эта закономерность уже рассматривалась выше — уравнение (2.5), согласно которому $E = h\nu$, где h называется постоянной Планка.

Соотношение Планка, связывающее энергию излучения с его частотой, играет важную роль в теории строения атома и будет часто использоваться в последующих главах.

Сейчас мы перейдем к обсуждению еще одной важной темы — взаимосвязи химических и электрических явлений.

2.9. Электрическая природа вещества

Электрические и химические свойства вещества тесно связаны друг с другом. Некоторые из важнейших законов химии по существу основаны на рассмотрении электрических свойств вещества. В гл. 16 мы познакомимся с особым разделом химии, называемым электрохимией, в котором исследуется электрическая энергия, выделяемая при химических реакциях.

Чем объяснить, что для изготовления электрических проводов используют медь или алюминий, а для изоляции этих проводов применяют стекло, керамику или резину? В чем заключаются основные отличия между веществами, хорошо проводящими электрический ток и не проводящими его? Эти и многие подобные вопросы получают разъяснение на основе изучения свойств электрической частицы вещества, называемой *электроном*. Определение электрона и описание его свойств дано в гл. 4.

Существует множество примеров взаимосвязи электрических и химических явлений. Каждый раз, включая электрический фонарь или транзисторный радиоприемник, мы заставляем химическую реакцию производить электрический ток. Свет, излучаемый неоновыми рекламными трубками или люминесцентными лампами дневного света, возникает в результате того, что электрическая энергия возбуждает электроны некоторых веществ, имеющихся в этих источниках света. Ржавление железа представляет собой электрический процесс, подобный химическим реакциям, протекающим в электрической батарее.

Простейшие опыты по электростатике, например натирание стеклянного стержня шелком, эбонитового стержня шерстью или даже просто трение обуви о линолеум, позволяют убедиться в существовании двух типов электрических зарядов — положительных и отрицательных. Наличие на каком-либо теле отрицательного заряда рассматривается как избыток электронов, а наличие положительного заряда — как недостаток электронов. Это показывает, что вещество состоит из отрицательно и положительно заряженных ча-

стиц, причем, как оказалось, простейшей положительно заряженной частицей является *протон*.

Полезно напомнить основные законы электростатики, описывающие взаимодействие электрически заряженных частиц.

Важнейший закон электростатики заключается в том, что *одноименно заряженные частицы взаимно отталкиваются, а разноименно заряженные частицы притягиваются друг к другу*. Количественное описание взаимодействия заряженных частиц называется *законом Кулона:* сила взаимодействия между двумя электрически заряженными частицами прямо пропорциональна их зарядам и обратно пропорциональна квадрату расстояния между частицами

$$F = \frac{q_1 \cdot q_2}{Kr^2},$$

где q_1 и q_2 — заряды частиц, r — расстояние между ними, а K — коэффициент пропорциональности.

В Международной системе единиц сила отталкивания или притяжения между двумя частицами с зарядами в один кулон, находящимися на расстоянии один метр друг от друга, равна одному ньютону, если постоянная K имеет значение $4\pi \cdot 8{,}854 \cdot 10^{-12}$ Кл$^2 \cdot$Н$^{-1} \cdot$м$^{-2}$ (или Кл$^2 \cdot$Дж$^{-1} \cdot$м$^{-1}$). Другими словами, используя в качестве единицы энергии джоуль (или ньютон-метр), мы получаем в СИ прямое соответствие между электрическими и механическими единицами.

В традиционной системе СГС для описания взаимодействия зарядов в вакууме коэффициент K полагается равным 1; при этом два заряда величиной 1 Кл, находящиеся на расстоянии 1 см друг от друга, взаимодействуют с силой 1 дина; однако в настоящее время дина уже не используется в качестве единицы измерения силы.

Упражнения

А

2.1. Найдите в энциклопедии определение слов «материя» и «вещество». Объясните, как используются в химии эти понятия.

2.2. Укажите, в каком случае мы имеем дело со смесями, соединениями или элементами: золото, сталь, сахар, вода, морская вода, бензин, мыло.

2.3. Перечислите хотя бы восемь физических свойств, позволяющих охарактеризовать различные вещества. Составьте аналогичный перечень химических свойств.

2.4. В чем заключается различие между температурой тела и его тепловой энергией?

2.5. Объясните, почему манометр насоса для накачивания автомобильных шин показывает, что давление в спущенной шине равно нулю, хотя на самом деле оно равно 1 атм?

2.6. Дайте определение основной единицы энергии — джоуля. Что представляет собой энергия?

2.7. Перечислите, изменения каких видов энергии могут быть связаны с протеканием химических реакций.

2.8. Какое свойство излучаемой энергии не зависит от частоты излучения? Как определить энергию излучения, имеющего определенную длину волны?

2.9. Назовите бытовой прибор, в котором электрическая энергия получается за счет химической реакции.

2.10. Объясните, на чем основаны методы перегонки и хроматографии, используемые для разделения смесей.

Б

2.11. В чем различие между агрегатным состоянием вещества и фазой?

2.12. Определите сумму в метрах перечисленных ниже расстояний, пренебрегая правилом сохранения значащих цифр: 1,52 м, 27,4 мм, 355 мкм и 0,2 км. Дайте правильный ответ, пользуясь правилом сохранения значащих цифр. См. приложение I.

2.13. Сколько кубических метров содержится в 250 л?

2.14. Принимая радиус Земли приближенно равным 64 Мм, определите объем земного шара в кубических пикометрах.

2.15. Определите плотность металлического бруска размерами $1 \times 2 \times 5$ см, имеющего массу 75 г.

2.16. Какую массу имеет золотой куб с ребром длиной 5 см?

2.17. Выразите в килограммах массу 1,5 л воды при 20 °С.

2.18. Вычислите кинетическую энергию тела с массой 10 кг, движущегося со скоростью 50 м/с.

2.19. Какое количество калорий тепла требуется для нагревания 100 г воды от 10 до 20 °С?

2.20. Сколько калорий тепла можно было бы получить, преобразуя электрическую энергию в тепловую, при протекании тока силой 5 А и при напряжении 110 В в течение 1 мин, если бы такое преобразование осуществлялось без потерь?

2.21. Какова частота красной линии в спектре водорода, имеющей длину волны 6562 Å (656,2 нм)?

2.22. Какова величина кванта энергии излучения, имеющего частоту 10^{18} с$^{-1}$?

2.23. Какова величина кванта энергии, излучаемой с длиной волны 10 000 Å (1000 нм)?

2.24. Длина волны важнейшей линии рентгеновского спектра (K-линии), возникающего в рентгеновской трубке при бомбардировке электронами медной мишени, равна 1,54 Å. Какова частота этого излучения?

В

2.25. Какую массу свинца следует поместить внутрь полой сферы, имеющей радиус 2,00 см и изготовленной из вещества плотностью 0,2000 г/см^3, чтобы средняя плотность получившегося шара стала равна 1,0000 г/см^3? (Весом воздуха можно пренебречь.)

2.26. Допустим, что необходимо сконструировать грузило для удочки, имеющее такую же плотность, как вода (1,000 г/см^3). Для этой цели можно использовать желатин плотностью 1,100 г/см^3 в прозрачной пластмассовой оболочке толщиной 2 мм и плотностью 0,800 г/см^3. Предполагается, что грузило должно иметь круглую форму. Каким должен быть его объем?

2.27. При ядерном взрыве выделилось $6 \cdot 10^{21}$ эрг энергии. Какое количество массы превратилось при этом в энергию? Выразите указанное количество энергии в калориях.

Список литературы

1. *Paul M. A.*, "International System of Units (SI)", Chemistry, **45** (9) (1972). Сведения о системе единиц СИ: определения и обоснование метрической системы.

2. *Lavoisier Antoine-Laurent*, Elements of Chemistry, Dover, New York, 1965. Иллюстрированное переиздание учебника химии Лавуазье, вышедшего в свет в 1790 г.

3. ЯЗЫК ХИМИИ И ВЕСОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Химический язык, основанный на символах, формулах и уравнениях, появился в результате длительного и временами мучительного процесса развития и, как и вся химия в целом, продолжает развиваться до сих пор. В течение XVIII в. было получено множество данных по весовым соотношениям между реагентами, вступающими в различные химические реакции. Эти данные послужили прочной основой для возникновения правильных представлений о природе вещества. Химики устанавливали, например, что x граммов реагента A взаимодействуют с y граммами реагента B, образуя $x + y$ граммов продукта C. Если взять вещества A и B в другом весовом соотношении, то избыток вещества A или B останется непрореагировавшим. Таким образом можно установить весовое соотношение веществ A и B в продукте C, даже если ничего более неизвестно о каждом из этих веществ. В то время подобные данные нередко оказывались ошибочными, поскольку химики часто пользовались неочищенными реактивами и старинными неточными весами; в таких условиях нелегко было получить правильные весовые соотношения. Кроме того, ученые не доверяли данным, полученным в других лабораториях зарубежными коллегами, особенно если такие данные находились в противоречии с их собственными.

После того как в 1805 г. Джон Дальтон возродил представление об атомах, были твердо установлены основные законы, относящиеся к составу химических соединений и химическим превращениям. Представление об атоме — невидимой частице, принимающей участие в химическом превращении как неделимое целое,— сыграло ключевую роль в развитии химии на протяжении всего XIX в., хотя к пониманию подлинной природы атомов удалось прийти лишь в следующем веке.

В данной главе мы рассмотрим основные представления, связанные с элементами, химическими символами, формулами и уравнениями, а также весовыми соотношениями, выражаемыми с их помощью. Язык формул и уравнений пронизывает всю химию. Без него немыслима повседневная работа любой химической лаборатории, а также обмен идеями и результатами между учеными. Полная запись химического уравнения в сочетании с понятием атомных весов означает намного больше, чем простое перечисление реагентов и продуктов. Вместе с тем не следует забывать, что химическая реакция осуществляется благодаря химическим свойствам реагентов и продуктов, а не по той причине, что для них можно составить уравнение реакции, уравняв в нем коэффициенты. Химическое уравнение — это всего лишь способ записи того, что наблюдалось в лаборатории.

В последующих главах мы познакомимся с закономерностями, позволяющими предсказывать протекание многих химических реакций, теориями, объясняющими эти законы, и подробными сведениями об атомном строении вещества. В данной главе мы начнем с изложения общепринятых представлений об атоме и кратко проследим историю их возникновения.

3.1. Химическая революция

Представления древнегреческих ученых об атомах просуществовали не дольше, чем сама Древняя Греция. Эти ранние философские идеи навряд ли оказали непосредственное влияние на представления об атомном строении вещества, которые получили развитие в конце XVIII — начале XIX вв. Химическая революция совпала по времени с американской и французской революциями. В семидесятых годах XVIII в. в лабораторных условиях впервые был получен кислород, хлор и ряд новых металлов, например марганец и вольфрам. Достаточно упомянуть лишь о нескольких подобных открытиях и новых идеях, чтобы показать, что в химии назревали большие перемены.

В 1789 г. Лавуазье предложил систему наименования элементов и соединений, которая используется до сих пор. В опубликованном им в том же году «Курсе элементарной химии» он изложил свою точку зрения на химические пре-

вращения как на результат взаимодействия элементов, которые, сочетаясь друг с другом, образуют соединения. Это означало конец алхимического периода и начало развития современной химии. Вскоре стало очевидно, что для описания химических превращений можно применять математику.

Антуан Лоран Лавуазье (1734-1794) получил хорошее образование по математике и физике, но посвятил себя изучению химии. Написанный им в 1789 г. «Элементарный курс химии» представляет собой сочинение, достойное сравнения со знаменитыми «Началами» Ньютона. Оба эти труда являются важными вехами в истории развития химии и физики в эпоху их становления. Подобно тому как Ньютон сформулировал законы механического движения и сохранения механической энергии, Лавуазье внес ясность в представление о химических элементах, заложил основы номенклатуры химических соединений, создал правильную теорию горения и сформулировал закон сохранения материи при химических превращениях. В наше время представления, развитые этими двумя гениальными учеными, кажутся вполне естественными, но не следует забывать, что эти представления лежат в основе фундамента современной науки, создание которого потребовало значительных усилий человеческого разума.

Лавуазье занимался не только научной, но и общественной деятельностью и входил во многие комитеты и комиссии. В возрасте 23 лет он разработал оригинальный проект освещения улиц больших городов, за что получил золотую медаль от Парижской Академии наук. Впоследствии он стал одним из «генеральных откупщиков» налогов и членом «пороховой» комиссии, кроме того, он входил в различные комитеты, занимавшиеся налогами, банковским делом, благотворительностью и сельским хозяйством. Все это привело к тому, что во время французской революции его арестовали и признали виновным в подмачивании табака для солдат, за что он и был гильотинирован. Знаменитый математик того времени Лагранж заметил по этому поводу, что понадобилось всего несколько мгновений, чтобы отрубить голову, подобная которой может появиться раз в сто лет.

Спустя несколько лет после трагической смерти мужа вдова * Лавуазье вышла замуж за графа Румфорда **, некогда служившего майором повстанческих отрядов в Новой Англии *** и имевшего сомнительную репутацию. В науке Румфорд известен открытием теплового эквивалента механической работы (см. разд. 2.7). Богатое приданое первой жены позволило ему заняться более увлекательной деятельностью. Впрочем, вдова Лавуазье оказалась слишком великосветской дамой для графа Румфорда, и этот повторный брак продлился недолго.

Следующий значительный шаг вперед был сделан в 1799 г. Прустом, который показал, что независимо от способа получения каждого соединения, например оксида меди, количественное соотношение входящих в него элементов, в данном случае меди и кислорода, остается неизменным в любом количестве этого соединения. После девяти лет дополнительной работы в этом направлении Пруст сформулировал закон постоянства состава химических соединений: два или большее число элементов всегда соединяются друг с другом в постоянных весовых соотношениях. Этот закон, а также закон сохранения массы, установленный ранее Лавуазье, подверглись тщательной проверке другими химиками и затем послужили основой для следующего важного шага — предположения, что элементы состоят из атомов.

3.2. Атомистическая теория Дальтона

В 1808 г. Джон Дальтон, школьный учитель из Англии, предложил объяснение законов постоянства состава и сохранения массы на основе выдвинутой им атомной теории. Предположение Дальтона было несколько умозрительным, но оно позволяло связать между собой известные к тому времени факты и постепенно получило признание как полезная теория. Выдвинутые им предположения заключались в следующем:

1. Атомы представляют собой мельчайшие частицы вещества, которые невозможно разделить на составные части или превратить друг в друга.
2. Атомы нельзя уничтожить.
3. Все атомы одного элемента совершенно одинаковы и имеют одинаковый вес.
4. Атомы различных элементов имеют различные веса.
5. При химической реакции между двумя или большим числом элементов их атомы соединяются друг с другом в простых, целочисленных отношениях.
6. Относительные веса элементов, которые соединяются друг с другом, непосредственно связаны с весами самих атомов, как это показывает закон постоянства состава. Таким образом, если 1 г серы соединяется с 2 г меди, то это значит, что каждый атом меди весит вдвое больше, чем атом серы.

Идеи Дальтона заложили основу нашей современной атомной теории. Своей простотой и ясностью они вызвали большой интерес у современников и побудили их исследовать другие количественные закономерности в химических реакциях. Самый важный вывод из теории Даль-

---

* При жизни Лавуазье она была его добровольной сотрудницей в экспериментальных исследованиях. См. *Джуа М.* История химии. Пер. с англ. – М.: Мир, 1975, с. 135. – *Прим. перев.*

** Б. Томпсон, впоследствии граф Румфорд (1753 — 1814), — английский физик, один из основателей механической теории теплоты. См. *Джуа М.* История химии. Пер. с англ. — М.: Мир, 1975, с. 157. — *Прим. перев.*

*** Во времена, предшествовавшие французской революции, Новая Англия была одной из североамериканских колоний Англии; в результате длительной борьбы за свою независимость вошла в состав США в 1776 г. — *Прим. перев.*

тона заключался в том, что если атомы действительно существуют и представляют собой мельчайшие частицы, которые участвуют в химических реакциях, то они должны обладать вполне определенными атомными весами. Поэтому сразу же после выдвижения теории Дальтона химики приступили к поиску непротиворечивой системы атомных весов и установлению химических формул соединений.

Джон Дальтон (1766—1844), сын бедного ткача, с ранних лет самостоятельно прокладывал себе дорогу в жизни. Получив лишь начальное образование, он сам с 12 лет начал давать уроки, а в 18 лет стал директором школы. Он самостоятельно изучил латинский, греческий и французский языки, а также математику и позднее преподавал их в колледжах Глазго, Эдинбурга, Лондона и главным образом Манчестера. Дальтон был довольно оригинальным человеком; он проводил свои опыты, пользуясь примитивным самодельным оборудованием и, несмотря на это, сумел получить важные данные, позволившие ему выдвинуть атомную теорию. Дальтон не различал цветовых оттенков и пытался, правда безуспешно, изучать это заболевание, названное впоследствии по его имени «дальтонизмом». Выступая с публичными лекциями по природе цвета, он способен был назвать спектральные полосы «синей, розовой, лиловой, красной, зеленой и коричневой», не понимая удивления публики, которая правильно видела естественные цвета спектра.

Дальтон полагал, что все, о чем он рассуждает, можно зарисовать или изобразить схематически. Он делал бесчисленные рисунки воображаемых атомов, и в его записных книжках можно найти, например, такую запись: «Я беру атом воды, атом кислорода и атом азота, приближаю их друг к другу и создаю вокруг них атмосферу тепла, как показано на рисунке». Это показывает, что выдвинутая Дальтоном атомная теория явилась скорее плодом чисто умственного процесса, чем результатом экспериментального исследования.

3.3. Химические элементы и атомные веса

Во времена Дальтона было известно около 30 элементов, а за последующие 50 лет к ним прибавилось 25 новых элементов. Сегодня известны более 100 элементов, причем лишь около 90 из них встречаются в природе в естественном состоянии. Теория Дальтона оказалась в состоянии охватить все эти новые открытия, за исключением лишь существования изотопов (см. гл. 4).

Под *элементом* понимается простое вещество, которое нельзя превратить в другое простое вещество химическим путем. Такое определение элемента не вполне точно, и позже, когда мы ознакомимся с теорией строения атомов, мы дадим другое определение элемента как совокупности атомов с определенным числом протонов в ядре (см. разд. 4.8).

Лавуазье называл *простыми веществами* элементы, которые были известны к концу XVIII в.

Азот	Марганец	Свинец
Висмут	Медь	Сера
Водород	Молибден	Серебро
Вольфрам	Мышьяк	Сурьма
Железо	Никель	Углерод
Золото	Олово	Фосфор
Кислород	Платина	Цинк
Кобальт	Ртуть	

Кроме того, Лавуазье относил к простым веществам вещества, называемые им *землями* и *радикалами*. Согласно наиболее точным в его времена данным, они представляли собой простые вещества, отличные от перечисленных выше элементов, но в настоящее время установлено, что они являются соединениями. В качестве примера приведем CaO, MgO, SiO_2, Al_2O_3 (земли) и HCl, HF, B_2O_3 (радикалы).

Лавуазье включал также в список простых веществ теплоту и свет. Ученым того времени были еще неизвестны современные представления об энергии и ее превращениях, и они считали теплоту и свет веществами, обладающими массой.

Каждому элементу приписывается символ, указывающий атомы определенного сорта. Символ элемента состоит из одной или двух латинских букв, взятых из латинского названия элемента. Первая буква всегда прописная, а вторая — строчная. Например, символ углерода — C от латинского carbon (карбон), алюминия — Al от латинского aluminium (алюминиум), серебра — Ag от латинского argentum (аргентум), свинца — Pb от латинского plumbum (плюмбум). Символ химического элемента — это просто краткое обозначение атомов определенного сорта.

До XIX в. в качестве символов элементов использовались различные рисунки, например



Дальтон упростил эти обозначения, введя символы элементов в виде кружков. Ниже показаны некоторые из этих символов, а также запись с их помощью ряда соединений



Отметим, что многие применявшиеся Дальтоном формулы были неверны.

Символы Дальтона вскоре уступили место принятым в настоящее время буквенным обозначениям элементов Обычно труднее всего запоминаются символы самых распространенных металлов – железа (Fe), золота (Au), серебра

(Ag), ртути (Hg), олова (Sn) и свинца (Pb). Эти металлы были известны еще древним римлянам, и их символы заимствованы от латинских названий этих веществ.

Вопрос о происхождении символов и названий химических элементов представляет собой отдельную интересную тему. Например, лантан (La) получил свое название от греческого слова, означающего «спрятанный», так как этот элемент удалось открыть гораздо позже других элементов, уже в наше время. [См. *Winderleck R.*, History of the Chemical Sign Language, J. Chem. Educ., **30**, 58 (1953).]

Посмотрим теперь, как атомная теория Дальтона позволяет объяснить два основных закона химии, упоминавшиеся в разд. 3.1. Один из них, *закон сохранения массы*, утверждает, что химические превращения не сопровождаются измеримым увеличением или уменьшением массы участвующих в них веществ. Вначале этот закон был встречен с большим недоверием, поскольку многие химические реакции на первый взгляд сопровождаются изменениями веса веществ, как, например, в том случае, когда кусок дерева, сгорая, превращается в золу. Однако постепенно, проводя более тщательное собирание и взвешивание газообразных, а также жидких и твердых реагентов и продуктов реакций, химики убедились, что указанный закон правильно описывает происходящие явления.

Сохранение массы веществ в процессе реакции не является универсальным законом. В самом деле, любое превращение, в ходе которого выделяется или поглощается энергия, сопровождается изменением массы в соответствии с уравнением Эйнштейна $E = mc^2$. Это изменение массы оказывается вполне ощутимым для ядерных реакций, в которых обычно выделяется очень большая энергия. Например, если в реакцию ядерного деления вступает несколько сот граммов вещества, она сопровождается изменением массы в несколько десятых грамма. В типичных химических реакциях, где принимает участие умеренное количество реагентов (порядка 100 г), изменения энергии не превышают сотен килокалорий. Изменению энергии порядка 100 ккал отвечает следующее изменение массы:

$$m = \frac{E}{c^2} =$$

$$= \frac{(100\,000 \text{ кал}) \cdot (4{,}184 \text{ Дж/кал}) \cdot (1 \cdot 10^7 \text{ эрг/Дж})}{(3{,}0 \cdot 10^{10} \text{ см/с})^2} =$$

$$= 4{,}6 \cdot 10^{-9} \text{ г}.$$

Такое изменение массы очень трудно обнаружить экспериментально. Следовательно, к химическим реакциям вполне применим сформулированный выше закон сохранения массы. Однако более точная формулировка должна была бы включать требование сохранения массы и энергии.

Второй из основных законов, *закон постоянства состава*, утверждает, что всякое химическое соединение, независимо от способа его получения, всегда содержит определенные элементы в одинаковом весовом отношении. Установление этого закона явилось естественным следствием многократных наблюдений над получением и определением состава различных соединений. Выдвигая свою теорию, Дальтон предположил, что атомы каждого элемента имеют определенную массу, которая характеризует этот элемент и не изменяется при химических превращениях.

Атомы слишком малы, чтобы их можно было наблюдать или взвешивать поодиночке, но изучение весовых отношений для большого числа химических превращений позволило установить систему *относительных атомных весов**. Предположим, например, что элемент A, реагируя с элементом B, образует соединение AB и что расходуемые при этом весовые количества элементов A и B находятся в отношении 2:1. Разумно предположить, что атом A весит вдвое больше атома B. Однако, чтобы приписать элементам на этом основании относительные веса, необходимо знать формулу продукта. Так, если продукт реакции элементов A и B имеет формулу A_2B, то на каждый атом B расходуется по два атома A и, следовательно, весовое соотношение 2:1 указывает, что атомы A и B имеют одинаковые веса.

В период между 1805 и1860 гг. среди ученых существовали значительные расхождения по вопросу о правильных химических формулах многих соединений, в основном из-за того, что Дальтон и его последователи не в состоянии были понять, что некоторые элементы могут существовать в виде многоатомных молекул, как, например, H_2, O_2 или N_2, а не отдельных атомов. Когда это стало ясно всем химикам, удалось привести в соответствие огромный экспериментальный материал и установить надежную таблицу *атомных весов*, основанную на относительных весах атомов.

В начале 1800-х гг. возникало много трудностей при написании правильных формул химических соединений. В качестве примера приведем реакцию получения оксида азота, которую сейчас описывают уравнением

$$N_2(\text{г.}) + O_2(\text{г.}) \rightarrow 2NO(\text{г.}).$$

Французский ученый Гей-Люссак, изучавший в 1805 г. относительные объемы азота и кислорода, соединяющиеся в этой реакции, установил, что они одинаковы. Он установил также, что объем образующегося оксида азота равен суммарному объему соединяющихся азота и кислорода. На основе этого и ряда подобных наблюдений Гей-Люссак сформулировал закон, согласно которому реагирующие объемы газов находятся в простых отношениях подобно реагирующим весам атомов, и считал этот закон подтверждением теории Дальтона. Однако Дальтон полагал, что в реакциях между элементами всегда участвуют их *атомы*. Поэтому он

* Здесь и далее авторы часто используют устаревший термин «атомный вес» («молекулярный вес») для обозначения более правильного понятия «атомная масса» («молекулярная масса»).—*Прим. перев.*

описывал указанную реакцию уравнением $N + O \rightarrow NO$ и считал, что, если бы между реагирующими объемами и реагирующими весами существовала прямая связь, объем образующейся NO должен был составлять лишь половину суммарного объема соединяющихся азота и кислорода. На этом основании Дальтон заключил, что экспериментальные результаты Гей-Люссака ошибочны. Причину этой путаницы сумел понять итальянский ученый Авогадро, опубликовавший в 1811 г. работу, в которой он выдвинул гипотезу о существовании элементарных веществ в форме многоатомных молекул. Однако химики поняли важность гипотезы Авогадро лишь в 1860 г., когда один из его учеников, Канниццаро, возродил ее к жизни из забвения.

Для установления единой шкалы атомных весов необходимо выбрать условный эталон, с которым можно было бы сравнивать веса всех остальных атомов. В разное время в качестве такого эталона использовались различные элементы; в настоящее время все ученые условились использовать общий эталон: атомы углерода определенной массы, называемые изотопом углерод-12, которым приписывается атомный вес 12,0000. На этой основе определяются атомные веса всех остальных элементов (и в том числе других изотопов углерода). Например, если с помощью химической реакции или другим способом установлено, что атомы какого-либо элемента имеют среднюю массу вдвое большую, чем масса атомов углерода-12, то этому элементу приписывается атомный вес 24. На форзаце этой книги помещена таблица атомных весов всех известных элементов. Следует отметить, что атомные веса представляют собой безразмерные величины, поскольку они выражают лишь относительные веса атомов. Впрочем, иногда атомные веса выражают в атомных единицах массы (а.е.м.), например, атомный вес водорода равен 1,0080 а.е.м. Единственный смысл такой записи заключается в том, что она указывает выбор условной шкалы атомных весов.

В прошлом для определения атомных весов пользовались осаждением и взвешиванием чистых соединений. Чтобы достичь предельной точности, старались тщательно очищать вещества и использовать самую совершенную лабораторную технику. Заслуга в разработке современных высокоточных методов определения атомных весов принадлежит Ричардсу (США); эти методы описаны в его статье, которая приведена в списке литературы в конце главы.

Задолго до Ричардса, в 1895 г., американский ученый Морли установил, что весовое отношение водорода к кислороду в воде равно 1,8467 г:14,656 г. Пользуясь современной шкалой атомных весов, попытаемся вычислить на основании этих данных атомный вес водорода. В современной шкале атомных весов, где $^{12}C = 12{,}0000$, атомный вес природного кислорода равен 15,9994. Таким образом, атомный вес водорода должен быть равен

$$15{,}9994 \cdot \frac{1{,}8467}{14{,}656} \cdot \frac{1}{2} = 1{,}0076.$$

Достойно внимания, насколько это значение близко к принятому в настоящее время атомному весу водорода—1,0080.

Химики часто пользуются величиной, называемой *молем*. Под молем элемента понимается его весовое количество в граммах, численно равное атомному весу этого элемента. Моль представляет собой широко распространенное понятие потому, что оно выражает одинаковое число атомов любого элемента. Поскольку атомные веса находятся в таком же отношении друг к другу, как и истинные веса атомов, а моль определяется через понятие атомного веса, *в одном моле любого элемента всегда содержится точно такое же число атомов, как в одном моле любого другого элемента.* Если элементы A и B образуют соединение с формулой AB, то это значит, что один атом A соединяется с одним атомом B. Поскольку моль элемента A содержит такое же число атомов, как и моль элемента B, формула AB показывает, что один моль элемента A соединяется с одним молем элемента B. Таким образом, формула химического соединения выражает не только соотношение атомов, но и соотношение молей элементов, реагирующих с образованием определенного соединения.

Современные возможности установления весов индивидуальных атомов различных элементов (описанные в гл. 4) позволяют вычислить число атомов в одном моле любого элемента и показывают, что это число равно $6{,}023 \cdot 10^{23}$. Эта величина, называемая *числом Авогадро*, представляет собой важную постоянную. Ее численное значение определяется условием, что в качестве эталона для установления атомных весов всех элементов принят атомный вес изотопа ^{12}C, равный 12,0000. Если бы изотопу ^{12}C был приписан атомный вес 6,0000, число Авогадро имело бы значение $3{,}012 \cdot 10^{23}$, поскольку моль любого элемента весил бы вдвое меньше обычного.

Возникает вопрос: каким образом было установлено, что число атомов, содержащееся в моле любого элемента, равно $6{,}023 \cdot 10^{23}$? Существует по меньшей мере 14 независимых методов определения числа Авогадро. Некоторые из них будут описаны в последующих главах. Одни из них представляют собой прямые методы, другие — косвенные, однако в совокупности они позволяют получить хорошо определенное значение числа Авогадро.

Пользуясь таблицей атомных весов, мы сразу же выясняем, что один моль атомарного кислорода имеет массу 15,9994 г, а один моль железа, свинца, иода и урана соответственно 55,847, 207,2, 126,9045 и 238,029 г. Все эти величины численно

равны атомным весам соответствующих элементов и содержат $6{,}023 \cdot 10^{23}$ атомов каждого из этих элементов.

Моль представляет собой основную единицу СИ (см. разд. 2.5), которая используется не только в применении к атомам, но и к частицам других типов. В более широком понимании, моль содержит $6{,}023 \cdot 10^{23}$ частицы любого типа. В разд. 3.5 это понятие будет применяться к молекулам и ионам.

Мы уже отмечали, что, не зная точной формулы соединений, образуемых химическими элементами, трудно установить единую шкалу атомных весов элементов. *Формула* химического соединения представляет собой символическую запись отношения, в котором атомы различных элементов образуют это соединение. Чтобы проиллюстрировать трудности установления атомного веса элемента в отсутствие точных сведений о химической формуле соединения, предположим, что 12,01 г углерода C соединяются с 20,04 г кальция Ca, образуя карбид кальция. Попытаемся определить атомный вес кальция, пользуясь указанным весовым соотношением и данными об атомном весе природного углерода, 12,011 (природный углерод отличается от изотопа углерод-12). Очевидно, для нашей цели необходимо знать, каково соотношение атомов Ca и C в рассматриваемом соединении. Если оно описывается формулой CaC, атомный вес кальция должен быть равен 20,04; если же формула этого соединения имеет вид Ca_2C, он равен 10,02, а если CaC_2 — то 40,08, и так далее.

К счастью, в 1819 г. Дюлонг и Пти установили полезное правило для определения правильных атомных весов. Эти ученые измеряли удельную теплоемкость различных металлов. Удельная теплоемкость представляет собой количество тепла, необходимое для повышения температуры 1 г вещества на 1°C. Было установлено, что для большинства изученных металлов выполняется следующее соотношение:

$$\text{Удельная теплоемкость} \times \text{Атомный вес} \approx 6{,}4.$$

Другими словами, Дюлонг и Пти установили, что количество тепла, необходимое для повышения температуры одного моля любого металла на 1 °C, приблизительно постоянно и равно 6,4 кал. Из этого соотношения следует, что

$$\text{Атомный вес} \approx \frac{6{,}4}{\text{Удельная теплоемкость}},$$

$$\left[\text{Атомный вес}\right] = \frac{\text{калория}/(\text{моль}\cdot\text{градус})}{\text{калория}/(\text{г}\cdot\text{градус})} = \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

Таким образом, зная удельную теплоемкость элементов и их весовые соотношения в соединениях, можно было установить правильный атомный вес многих элементов. Например, правило Дюлонга и Пти позволяет установить, что приближенное значение атомного веса кальция равно 41,0 (удельная теплоемкость кальция равна $0{,}156\ \text{кал}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{град}^{-1}$). Это приближенное значение позволяет нам в приведенном выше примере выбрать из ряда возможных значений правильное значение 40,08 и таким образом установить окончательную формулу для карбида кальция CaC_2.

3.4. Химические формулы

Займемся теперь более глубоким рассмотрением смысла и значения химических формул. Как мы уже упоминали, формула представляет собой запись отношения, в котором атомы химических элементов образуют *соединение*. Таким образом, формула выражает *определенный состав* соединения. Соотношение атомов различных элементов в соединении указывается численными индексами после символа каждого элемента, входящего в соединение. Отсутствие индекса у символа какого-либо элемента в формуле соединения указывает, что в мельчайшей частице этого соединения содержится один атом данного элемента. Например, диоксид углерода имеет формулу CO_2, которая показывает, что это соединение состоит из углерода и кислорода в отношении 1 атом углерода на 2 атома кислорода.

Некоторые соединения состоят из отдельных частиц, или *молекул*, и их формулы указывают число атомов различного сорта в молекуле. Например, молекула CO_2 имеет измеримую массу; она существует как отдельная частица в газовом, жидком и твердом состояниях.

В отличие от этого другие соединения состоят из электрически заряженных частиц, называемых *ионами*. Ион — это атом или группа атомов, представляющая собой единое целое, которые несут электрический заряд. Положительно заряженные ионы называются *катионами*, а отрицательно заряженные — *анионами*. Формулы соединений, состоящих из ионов, выражают простейшее соотношение между катионами и анионами в макроскопическом объеме вещества. Например, кристалл поваренной соли NaCl состоит из ионов Na^+ и Cl^- в соотношении 1:1, а кристалл AlF_3 состоит из ионов Al^{3+} и F^- в соотношении 1:3. Ни в одном из этих ионных соединений нельзя обнаружить молекул NaCl или AlF_3. Указанные формулы дают лишь соотношение катионов и анионов, из которых состоят эти вещества. В табл. 3.1 перечислены некоторые наиболее рас-

Таблица 3.1. *Заряды некоторых наиболее распространенных ионов*

Катионы с зарядом

1+		2+		3+	
H^+	водород	Mg^{2+}	магний	Al^{3+}	алюминий
Na^+	натрий	Ca^{2+}	кальций	Cr^{3+}	хром(III)
K^+	калий	Fe^{2+}	железо(II)	Fe^{3+}	железо(III)
Cu^+	медь(I)	Cu^{2+}	медь(II)	Bi^{3+}	висмут
NH_4^+	аммоний	Sn^{2+}	олово(II)	Sb^{3+}	сурьма

Анионы с зарядом

1−		2−		3−	
Cl^-	хлорид	O^{2-}	оксид	N^{3-}	нитрид
Br^-	бромид	S^{2-}	сульфид	PO_4^{3-}	фосфат
I^-	иодид	SO_3^{2-}	сульфит	AsO_4^{3-}	арсенат
OH^-	гидроксид	SO_4^{2-}	сульфат		
NO_3^-	нитрат	SiO_3^{2-}	силикат		
CN^-	цианид	CO_3^{2-}	карбонат		

пространенные ионы. В формулах ионных соединений принято сначала указывать катион, а затем анион. Отметим, что соотношение катионов и анионов в ионных соединениях всегда таково, что указываемая формулой группа ионов в целом является электрически нейтральной.

Формулы соединений, состоящих из гигантских молекул (молекул, в которых содержится огромное число атомов), выражают простейшее соотношение атомов в данном веществе. Диоксид кремния SiO_2 представляет собой трехмерный каркас, состоящий из атомов кремния и кислорода в отношении один к двум. В таком случае весь кристалл подобного вещества, например кристалл кварца, можно рассматривать как одну гигантскую «молекулу», содержащую число атомов порядка 10^{23} (см. разд. 21.2).

Под *эмпирической формулой* вещества понимают простейшую формулу этого вещества, которую устанавливают на основании химического анализа. Она может представлять собой формулу молекулы соединения, например CO_2, однако, как мы убедились на примере SiO_2, часто дело обстоит совсем не так. Даже для простых молекулярных соединений эмпирическая формула может не соответствовать правильной молекулярной формуле. Например, химический анализ показывает, что эмпирическая формула пероксида водорода имеет вид HO, а формула бензола — CH, однако на самом деле эти вещества имеют молекулярные формулы H_2O_2 и C_6H_6. Следовательно, установление эмпирической формулы соединения является лишь первым шагом в определении его истинной формулы.

Способ записи формулы химического соединения позволяет дать дополнительную информацию о его структуре. Например, формула сульфата алюминия может быть записана в виде $Al_2S_3O_{12}$, но больше сведений о структуре этого соединения позволяет дать другая запись: $Al_2(SO_4)_3$, где индекс 3 относится к частице, указанной в скобках. Запись формулы в таком виде означает, что группа атомов в скобках ведет себя во многих химических превращениях как единое целое.

Нетрудно убедиться, что приведенная выше формула указывает простейшее соотношение ионов Al^{3+} и SO_4^{2-}, которое обеспечивает электрическую нейтральность соединения, и что сульфат-ион действительно ведет себя во многих химических реакциях как неделимая группа. В формулах некоторых еще более сложных веществ используются не только круглые, но и квадратные скобки, что позволяет дать еще больше полезной информации об их строении. Например, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ содержит шесть групп CN в каждой частице $Fe(CN)_6^{4-}$, которая в свою очередь образует электрически нейтральное соединение с ионами Fe^{3+} в отношении 3:4. Такая запись дает гораздо более полную информацию о строении вещества, чем простая формула $Fe_7C_{18}N_{18}$. В некоторых случаях в формулах соединений используются точки, как, например, в $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Такая формула показывает, что вещество состоит из двух более простых веществ, Na_2SO_4 и H_2O, в отношении 1 к 10. Подобный способ записи формул всегда используется для гидратов (соединений, в которые входит вода) типа $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и минералов, подобных бериллу $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, так как он позволяет дать дополнительную информацию о их составе. Закон постоянства состава применим к подобным веществам в той же мере, как и к CO_2, т.е. формульная единица соединения в любом случае указывает вполне определенное соотношение атомов всех сортов, входящих в конкретное соединение.

Изучая органические соединения, мы убедимся (см. гл. 26), что в формулы этих соединений следует обязательно вводить информацию об их структуре. Каждому конкретному сочетанию атомов нескольких сортов в этих случаях может отвечать столько различных структур, что без соответствующей информации формулы оказываются почти бесполезными. Эта необходимость иллюстрируется довольно простым примером на рис. 3.1.



Рис. 3.1. *Несколько возможных структур соединений с молекулярной формулой* C_3H_6O.

3.5. Формульный вес, молекулярный вес и понятие моля

Попытаемся теперь расширить понятия атомного веса и моля, введенные в применении к атомам, на случай многоатомных частиц, таких, как молекулы, ионы и вообще любые формульные единицы.

Под *формульным весом* понимается сумма атомных весов всех элементов, входящих в соединение, с учетом числа атомов каждого элемента в формуле. Приведем ряд примеров

1. CO_2

1C	$1 \cdot 12.00 = 12{,}00$
2O	$2 \cdot 16.00 = 32{,}00$
Формульный вес	44,00

2. Al_2O_3

2Al	$2 \cdot 26.98 = 53{,}96$
3O	$3 \cdot 16.00 = 48{,}00$
Формульный вес	101,96

Хотя существует много разных способов записи простейших формул веществ, формульный вес в любом случае получают суммированием атомных весов *всех* атомов, входящих в формулу, независимо от наличия в ней круглых или квадратных скобок или точек,

3. $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$

2Na	$2 \cdot 22.99 = 45{,}98$
1S	$1 \cdot 32.06 = 32{,}06$
14O	$14 \cdot 16.00 = 224{,}00$
20H	$20 \cdot 1.008 = 20{,}16$
Формульный вес	322,20

4. $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$

7Fe	$7 \cdot 55.85 = 390{,}95$
18C	$18 \cdot 12.00 = 216{,}00$
18N	$18 \cdot 14.01 = 252{,}18$
Формульный вес	859,13

Отметим, что формульный вес не зависит от типа соединения (ионного, молекулярного или какого-либо иного), описываемого формулой. В приведенных выше примерах формула CO_2 соответствует молекуле диоксида углерода, и формульный вес этого соединения является также его *молекулярным весом*. Оксид алюминия представляет собой гигантскую полимерную молекулу, описываемую простейшей формулой Al_2O_3, которая указывает соотношение атомов в этом соединении. Далее, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ — это соединения, состоящие из отдельных частиц, ионов и молекул, и их формулы дают простейшие целочисленные соотношения атомов, при которых соблюдается электрическая нейтральность вещества. Таким образом, понятие формульного веса получается путем расширения понятия атомного веса на группы атомов. Например, формула диоксида углерода показывает, что CO_2 весит в 44,00/12,00 раз больше атома углерода, а формула Al_2O_3 показывает, что группа атомов Al_2O_3 весит в 101,96/12,00 раз больше атома углерода.

Согласно приведенному в разд. 3.3 определению, моль представляет собой $6{,}023 \cdot 10^{23}$ частиц любого определенного сорта. Такое число формульных частиц содержится в весовом количестве любого соединения, равном его формульному весу в граммах. Понятие моля применимо как к молекулярным, так и к ионным веществам, однако при этом не следует забывать об одном существенном различии. Так, в одном моле CO_2, т.е. в 44,00 г этого вещества, содержится $6{,}023 \cdot 10^{23}$ молекул CO_2. Один моль NaCl весит $22{,}99 + 35{,}45 = 58{,}44$ г, и в этом весовом количестве содержится $6{,}023 \cdot 10^{23}$ ионов Na^+, а *также* $6{,}023 \cdot 10^{23}$ ионов Cl^-. Моль $BaCl_2$ содержит один моль ионов Ba^{2+} и *два* моля ионов Cl^- и весит $137{,}34 + 2 \cdot 35{,}45 = 208{,}24$ г. Понятие моля играет чрезвычайно важную роль в химических расчетах и будет часто использоваться в этой книге.

Исторически для обозначения авогадрова числа частиц различных типов — атомов, молекул, ионов — использовались термины: грамм-атомный вес (или грамм-атом), грамм-молекулярный вес (или моль) и грамм-ионный вес (или грамм-ион). В настоящее время для указания авогадрова числа частиц любых типов повсеместно используется термин «моль».

Этот термин происходит от латинского слова, означающего груду камней, сброшенных в море и образующих волнорез, или мол. Таким образом, термин «моль» означает множество атомов, молекул или других частиц. Содержанием понятия «моль» является определенное (хотя и очень большое) число частиц, и уже вследствие этого моль выражает определенное весовое количество вещества. Это понятие совершенно аналогично старинной дюжине, хотя $6{,}023 \cdot 10^{23}$ намного превосходит число 12. Химики так же привычно имеют дело с молем диоксида углерода, молем атомов золота или молем электронов, как хозяйки, которые покупают ложки дюжинами.

Столь большое число, как $6{,}023 \cdot 10^{23}$, трудно представить себе реально, так как в обычной жизни мы не привыкли иметь дело с подобными числами. Наверное, лучше представить себе такое число, пользуясь знакомыми предметами:

например, моль теннисных мячей покрыл бы всю поверхность земного шара слоем толщиной около 100 км. Если бы можно было пометить молекулы одного моля воды (18 г) так, чтобы их удалось опознать впоследствии, и равномерно размешать эту воду во всей воде, имеющейся на земном шаре, то каждый литр воды, взятой в любом месте, содержал бы 2 или 3 меченые молекулы.

Вес моля ионов, например Al^{3+}, считается идентичным весу моля соответствующего элемента. Заряд иона можно рассматривать как избыток или недостаток у атома соответствующего числа электронов. Однако вес электронов настолько мал по сравнению с весом всего атома, что в пределах точности определения атомных весов вес иона совпадает с весом нейтрального атома. Таким образом, можно считать, что моль ионов алюминия весит 26,9815 г, а моль ионов SO_4^{2-} весит 96,06 г.

3.6. Расчет эмпирических формул

Образование соединения из известных весовых количеств входящих в него элементов или определение элементного состава соединения с помощью химического анализа дает сведения, на основании которых можно рассчитать эмпирическую формулу соединения. Закон постоянства состава утверждает, что данное химическое соединение всегда содержит одни и те же элементы в постоянном весовом соотношении. Поэтому анализ любого образца соединения позволяет установить весовое соотношение входящих в него элементов и, следовательно, его эмпирическую формулу.

Способ проведения таких расчетов очень прост. Мы лишь преобразуем весовое соотношение элементов в соответствующее соотношение числа молей. В любом образце соединения, состоящего из элементов A и B,

$$\frac{\text{Весовое количество элемента A}}{\text{Вес моля элемента A}} = \text{Число молей элемента A},$$

$$\frac{\text{Весовое количество элемента B}}{\text{Вес моля элемента B}} = \text{Число молей элемента B}.$$

Соотношение атомов в эмпирической формуле соединения должно совпадать с соотношением их молярных количеств, вычисленных таким образом.

Пример 1. Некоторое соединение содержит 82,98 вес.% калия и 17,02 вес.% кислорода. Какова его эмпирическая формула?

Решение. Поскольку состав соединения задан в весовых процентах, проще всего исходить из относительных весовых количеств двух элементов в расчете на 100 г соединения.

$$\frac{82{,}98 \text{ г (вес K)}}{39{,}10 \text{ (вес моля K)}} = 2{,}120 \text{ моля K}$$

$$\frac{17{,}02 \text{ г (вес O)}}{16{,}00 \text{ (вес моля O)}} = 1{,}062 \text{ моля O}$$

$$\text{K : O} = 2 : 1$$

Таким образом, рассматриваемое соединение должно иметь эмпирическую формулу K_2O. Однако этих сведений еще недостаточно, чтобы приписать данному веществу такую молекулярную формулу, поскольку формулы K_4O_2, K_6O_3 и т. д. также дают аналогичные весовые соотношения.

Пример 2. 10,00 г фосфора, реагируя с кислородом, образуют 17,77 г оксида фосфора. Какова формула этого соединения?

Решение.

$$\frac{10{,}00 \text{ г P}}{30{,}97 \text{ г/моль P}} = 0{,}323 \text{ моля P}$$

$$\frac{7{,}77 \text{ г O}}{16{,}00 \text{ г/моль O}} = 0{,}484 \text{ моля O}$$

$$\text{P : O} = 1 : 1{,}5 = 2 : 3$$

Таким образом, рассматриваемый оксид фосфора имеет эмпирическую формулу P_2O_3. Дальнейшее исследование этого оксида показывает, что его молекулярный вес в паровой фазе равен приблизительно 220, а структурные исследования позволяют определить углы между связями и межатомные расстояния, которые окончательно приводят к молекулярной формуле P_4O_6. Вычисленный молекулярный вес P_4O_6 равен 219,88. Структура этого соединения показана на рис. 3.2.

Для установления эмпирической формулы соединения, в состав которого входит больше двух элементов, может потребоваться несколько более сложный способ расчета соотношения числа атомов.

Пример 3. В состав соединения входит 36,5 вес.% углерода, 1,30 вес. водорода, 34,7 вес.% кислорода, 12,15 вес.% азота и 15,35 вес.% хлора. Какова его эмпирическая формула?

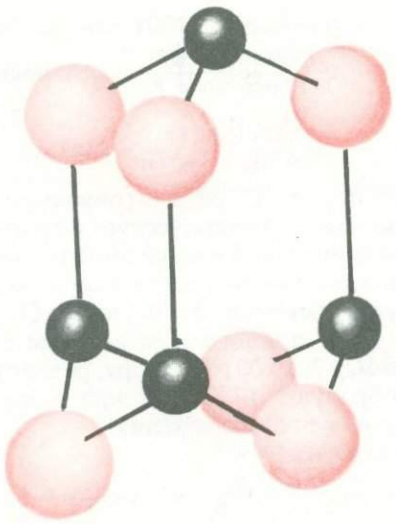
Решение. Сначала обычным способом подсчитаем число молей каждого элемента в расчете на 100 г соединения. Если при этом получаются нецелочисленные результаты, то, поскольку в эмпирической формуле должно быть указано целочисленное количество атомов каждого элемента, приходится разделить полученные числа на наименьшее из них (в данном примере 0,43).

Углерод:

$$\frac{36{,}5 \text{ г C}}{12{,}01 \text{ г/моль}} = 3{,}04 \text{ моля} \cdot \frac{1}{0{,}43} = 7$$

Водород:

$$\frac{1{,}30 \text{ г H}}{1{,}008 \text{ г/моль}} = 1{,}29 \text{ моля} \cdot \frac{1}{0{,}43} = 3$$



P_4O_6

Рис. 3.2. *Структура молекулы* P_4O_6.

Кислород:

$$\frac{34{,}7\text{ г O}}{16{,}00\text{ г/моль}} = 2{,}17\text{ моля} \cdot \frac{1}{0{,}43} = 5$$

Азот:

$$\frac{12{,}15\text{ г N}}{14{,}01\text{ г/моль}} = 0{,}87\text{ моля} \cdot \frac{1}{0{,}43} = 2$$

Хлор:

$$\frac{15{,}35\text{ г Cl}}{35{,}45\text{ г/моль}} = 0{,}43\text{ моля} \cdot \frac{1}{0{,}43} = 1$$

В результате для каждого элемента получаются приблизительно целые числа, на основании которых устанавливается эмпирическая формула соединения, $C_7H_3O_5N_2Cl$.

Для любого соединения с известной формулой можно очень просто рассчитать его процентный состав и весовые соотношения элементов.

Пример 4. Каков процентный состав оксида железа Fe_3O_4?

Решение. На один моль Fe_3O_4 приходится три моля железа и четыре моля кислорода. Переведем молярные количества элементов в весовые количества в граммах и вычислим состав соединения в весовых процентах.

$$\%\,Fe = \frac{3Fe}{Fe_3O_4} \cdot 100 = \frac{3(55{,}85)}{231{,}55} \cdot 100 = 72{,}4,$$

$$\%\,O = \frac{4O}{Fe_3O_4} \cdot 100 = \frac{4(16{,}00)}{231{,}55} \cdot 100 = 27{,}6.$$

В подобных расчетах принято использовать вместо атомных и молекулярных весов символы элементов и формулы соединений, как это показано в данном примере.

Пример 5. Какое весовое количество хрома Cr необходимо для получения 100,0 г $K_2Cr_2O_7$?

Решение. В соответствии с формулой $K_2Cr_2O_7$ для получения одного моля этого соединения необходимы два моля хрома. Весовая доля Cr в $K_2Cr_2O_7$ как раз представляет собой искомую долю хрома в 100,0 г соединения. Переведем молярные количества этих веществ в их весовые количества в граммах и вычислим весовую долю хрома в соединении:

$$\text{Весовая доля Cr} = \frac{2Cr}{K_2Cr_2O_7} = \frac{2(51{,}996)}{294{,}196} = 0{,}3535,$$

$$\text{Весовое количество Cr} = 0{,}3535 \cdot 100{,}0\text{ г} = 35{,}35\text{ г}.$$

3.7. Химическое уравнение

Химическое уравнение кажется непосвященному таинственным набором букв и чисел. На раннем этапе развития химии уравнения казались не менее таинственными большинству ученых. Каждый исследователь или группа исследователей могли изобрести свои хитроумные символы для обозначения веществ, с которыми они имели дело. Иногда так поступали для того, чтобы сохранить втайне сведения, содержащиеся в уравнении, а вовсе не для того, чтобы сообщить результаты своих наблюдений другим ученым. Химия возникла из алхимии (мистической науки, существовавшей в средние века) именно в тот период, когда символы были систематизированы настолько, что появилась возможность широкого распространения сведений о выполненных наблюдениях. После того как были установлены символы химических элементов и по мере накопления все новых сведений о составе различных соединений стали применять химические формулы. С течением времени символы элементов и правила написания формул и уравнений подвергались изменениям, учитывающим новый уровень химических знаний, а также международные соглашения в целях взаимопонимания. Как средство информации химическое уравнение имеет возраст лишь немногим более ста лет.

Химическое уравнение по существу представляет собой удобный способ передачи большого количества информации, для записи которой обычным словесным способом потребовалось бы несколько страниц текста. Каждая формула, входящая в уравнение, должна точно воспроизводить состав вещества, участвующего в химическом превращении; таким образом, формула

каждого вещества в уравнении выражает закон постоянства состава. При составлении уравнений обязательно учитываются законы сохранения массы и зарядов (см. разд. 3.8). Помимо этого в химическом уравнении может содержаться информация о физическом состоянии реагентов и продуктов реакции, о состоянии их диссоциации на ионы в исследуемой системе и об условиях, при которых протекает реакция.

Во многих случаях уравнение реакции содержит лишь формулы веществ, вводимых в реакционную смесь и извлекаемых из нее. Такие уравнения совершенно достаточны, если те, кто их пишет, и те, кто читает, интересуются только весовыми соотношениями (см. разд. 3.8), а не самим *процессом* превращения реагентов в продукты. Однако во многих других случаях важно обратить внимание на условия протекания реакции и способ ее осуществления, и тогда в уравнение вводится дополнительная информация.

Как правило, молекулярные вещества записываются в уравнении в молекулярной форме, а ионные вещества в ионной форме. Например, в реакции между кислородом и углеродом, протекающей с образованием диоксида углерода, все вещества находятся в атомарной или молекулярной форме, и уравнение реакции записывается так:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2.$$

Однако в уравнении реакции между растворами сильной кислоты и сильного основания должен быть отражен тот факт, что эти вещества находятся в ионизованной форме. Руководствуясь надписями на банках с реактивами, можно было бы записать типичную кислотно-основную реакцию просто как

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O.$$

На самом же деле водный раствор хлористоводородной кислоты представляет собой преимущественно гидратированные ионы H^+ (или H_3O^+) и Cl^-, а гидроксид натрия и хлорид натрия также диссоциированы в растворе на ионы. Следовательно, рассматриваемое химическое превращение правильнее описывать таким уравнением:

$$H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- \rightarrow Na^+ + Cl^- + H_2O.$$

Из записи уравнения в такой форме становится ясно, что ионы натрия и хлора не принимают участия в рассматриваемом химическом превращении, а играют в нем роль «наблюдателей». Они присутствуют в реагирующих растворах, но не подвергаются никаким изменениям в процессе реакции, хотя выпариванием прореагировавшего раствора из него можно выделить новое вещество, хлорид натрия. Таким образом, рассматриваемое химическое превращение лучше представить уравнением

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O.$$

По существу именно эта реакция и происходит между растворами любой сильной кислоты и любого сильного основания. Если мы интересуемся тем, как происходит подобная реакция, нет никакого смысла включать в запись ее уравнения не участвующие в ней ионы-наблюдатели.

Приведем основные правила записи химических уравнений, описывающих протекание реакций:

1. Ионные вещества, *диссоциированные в растворах*, записываются в ионной форме. Это почти всегда относится к растворимым солям, растворимым основаниям и растворам сильных кислот.

2. Ионные вещества, *не диссоциированные в растворах*, а также молекулярные вещества записываются в молекулярной форме. Это в основном относится к нерастворимым солям и основаниям, а также к слабым кислотам и другим молекулярным веществам, как, например, вода, диоксид углерода и аммиак.

Разумеется, во всех случаях необходимо пользоваться правильными формулами и правильно расставлять коэффициенты в уравнениях, независимо от того, в какой форме записаны участники реакции.

В химические уравнения часто вводят дополнительные символы, помещаемые в скобках вслед за формулами; они позволяют дать бóльшую информацию об условиях протекания реакции. Символы «тв.», «ж.» или «г.» указывают физическое состояние вещества — твердое, жидкое или газообразное; символ «водн.» указывает, что вещество представлено в виде водного раствора. В некоторых случаях пользуются вертикальными стрелками, чтобы показать, что вещество выделяется из реакционной смеси в виде газа ($\uparrow$) или в виде твердого (нерастворимого) осадка ($\downarrow$). Другие дополнительные сведения помещают над горизонтальной стрелкой, указывающей направление реакции. В этом случае символ Δ показывает, что реакционная смесь должна поглощать тепло, а если реакция протекает лишь при строго определенной температуре, ее также указывают над горизонтальной стрелкой. Формулы или названия соединений, записанные над горизонтальной стрелкой, указывают, что для протекания химического превращения необходимо присутствие в реакционной смеси дополнительных веществ, которые, однако, не расходуются в процессе реакции.

Так, уравнение

$$Ag_2CO_3\,(тв.) + 2H^+\,(водн.) + 2Cl^-\,(водн.) \rightarrow \rightarrow 2AgCl\,(тв.) + CO_2\,(г.) + H_2O$$

не только указывает в правильной форме участвующие в реакции вещества, но также содержит дополнительные сведения о том, что карбонат серебра и хлорид серебра являются твердыми веществами, хлористоводородная кислота находится в водном растворе, а диоксид углерода выделяется в виде газа.

Уравнение

$$CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaO + CO_2\uparrow$$

выражает тот факт, что при нагревании карбоната кальция выделяется газообразный диоксид углерода, а остающееся твердое вещество представляет собой окись кальция.

При брожении сахара образуется этиловый спирт и диоксид углерода; эта реакция может протекать только в присутствии дрожжей, которые, однако, не расходуются в процессе реакции. Это обстоятельство указывается при записи уравнения реакции следующим образом:

$$C_6H_{12}O_6 \xrightleftarrows{\text{дрожжи}} 2C_2H_6O + 2CO_2\,.$$

3.8. Весовые соотношения при химических превращениях

Расчеты относительных весовых количеств веществ, участвующих в химических реакциях, называются *стехиометрией*. Термин «стехиометрия» введен Рихтером (1762—1807), он образован от греческих слов στοιχειον (первоначало, элемент) и μετρεω (измеряю).

Стехиометрия используется в различных областях химии, и ознакомление с ней совершенно необходимо для решения разнообразных химических задач.

Установление весовых соотношений в химических реакциях производится на основе использования понятия моля. Коэффициенты, стоящие перед формулами соединений в полном уравнении реакции, определяют соотношение молей, в котором расходуются и образуются вещества в результате химического превращения. Поскольку масса моля вещества непосредственно связана с его молекулярным или формульным весом, полное химическое уравнение позволяет также определить весовое соотношение веществ, участвующих в реакции. Напомним, что мы пользуемся термином «моль» в широком смысле, понимая под этим грамм-молекулярный вес, грамм-ионный вес или грамм-формульный вес в соответствии с тем, имеется ли в виду авогадрово число молекул, ионов или вообще любых формульных единиц.

Хотя обычно в расчетах в качестве единицы измерения массы применяют грамм, бывают случаи, когда удобнее пользоваться такими единицами, как килограмм или тонна. Все рассматриваемые здесь соотношения относятся в равной мере к любым единицам массы, однако число Авогадро соответствует молекулярному весу, выраженному лишь в граммах. Использование больших единиц измерения массы обсуждается в разд. 3.9.

Рассмотрим какое-нибудь конкретное химическое превращение. При реакции между сульфатом железа и хлоридом бария образуется хлорид железа и сульфат бария (последний выпадает в осадок)

$$Fe_2(SO_4)_3 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4\downarrow + FeCl_3.$$

Несмотря на то что в этом уравнении записаны правильные формулы всех веществ, участвующих в реакции, оно еще неполно. В левой и в правой частях уравнения должно быть одинаковое число атомов каждого сорта; другими словами, чтобы выполнялся закон сохранения массы, необходимо уравнять химическое уравнение. Это достигается расстановкой подходящих коэффициентов перед формулами веществ, участвующих в реакции, но не изменением самих формул. Многие уравнения удается уравнять просто путем подбора коэффициентов. Позже (в гл. 14) мы познакомимся с некоторыми общими правилами, которыми полезно пользоваться для определения коэффициентов в более сложных уравнениях.

Последовательно уравнивая число атомов каждого сорта в левой и правой частях уравнения, нетрудно найти, что полное уравнение рассматриваемой реакции имеет вид

$$\underset{1\text{ моль}}{Fe_2(SO_4)_3} + \underset{3\text{ моля}}{3BaCl_2} \rightarrow \underset{3\text{ моля}}{3BaSO_4\downarrow} + \underset{2\text{ моля}}{2FeCl_3}.$$

Молярное соотношение веществ, участвующих в реакции, определяется коэффициентами, стоящими перед их формулами в уравнении. Подставляя грамм-формульные веса веществ, получим

$$(1)399{,}88\text{ г} + (3)208{,}24\text{ г} = \\ = (3)233{,}40\text{ г} + (2)162{,}20\text{ г}.$$

Таким образом, из молярного соотношения получается весовое соотношение веществ, участвующих в реакции. Из последнего равенства находим

$$1024{,}60\text{ г} = 1024{,}60\text{ г},$$

откуда видно, что в данной реакции действительно выполняется закон сохранения массы. Однако следует отметить, что не существует закона сохранения молярных количеств веществ в реакциях. Совпадение числа молей реагентов с числом молей продуктов может быть только случайным. В химической реакции происходит изменение молекулярного состава веществ, а состав вещества определяется свойствами входящих в него атомов, но вовсе не реакцией, в результате которой образуется данное вещество.

Рассмотрим теперь несколько простых примеров, относящихся к приведенному выше химическому уравнению.

Пример 6. Какое весовое количество $BaCl_2$ израсходуется при реакции с 10,00 г $Fe_2(SO_4)_3$?

Решение. Поскольку из уравнения реакции следует, что с одним молем $Fe_2(SO_4)_3$ реагируют три моля $BaCl_2$, можно записать следующие соотношения:

$$\text{Число молей } Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3 = \text{Число молей } BaCl_2,$$

$$\text{Число молей } Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3 = \frac{10{,}00\text{ г } Fe_2(SO_4)_3}{399{,}88\text{ г } Fe_2(SO_4)_3/\text{моль}} \cdot 3$$

Учитывая, что число молей $BaCl_2$ связано с его весовым количеством отношением

$$\text{Число молей } BaCl_2 = \frac{\text{г } BaCl_2}{208{,}24\text{ г } BaCl_2/\text{моль}},$$

нетрудно найти искомое весовое количество $BaCl_2$:

$$\text{г } BaCl_2 = \frac{10{,}00\text{ г } Fe_2(SO_4)_3}{399{,}88\text{ г } Fe_2(SO_4)_3/\text{моль}} \times$$

$$\times 3 \cdot 208{,}24\text{ г } BaCl_2 = 15{,}62\text{ г } BaCl_2.$$

Пример 7. Какое весовое количество $Fe_2(SO_4)_3$ необходимо для получения 100 г $BaSO_4$?

Решение. Поступая подобно тому, как мы делали это в примере 6, найдем

$$\text{Число молей } BaSO_4 \cdot \frac{1}{3} = \text{Число молей } Fe_2(SO_4)_3$$

$$\frac{100{,}00\text{ г } BaSO_4}{233{,}40\text{ г } BaSO_4/\text{моль}} \cdot \frac{1}{3} =$$

$$= \frac{\text{г } Fe_2(SO_4)_3}{399{,}88\text{ г } Fe_2(SO_4)_3/\text{моль}}$$

$$\text{г } Fe_2(SO_4)_3 = 57{,}11\text{ г}$$

Пример 8. Чему равно максимальное весовое количество $FeCl_3$, которое можно получить, смешав 50,00 г $Fe_2(SO_4)_3$ со 100,00 г $BaCl_2$?

Решение. В рассматриваемом случае количество продукта ограничено недостатком одного из реагентов по сравнению с тем его количеством, которое определяется весовым соотношением реагентов в данной реакции. Прежде всего следует определить, какой из реагентов находится в лимитирующем количестве.

$$\text{Число молей } Fe_2(SO_4)_3 = \frac{50{,}00\text{ г } Fe_2(SO_4)_3}{399{,}88\text{ г } Fe_2(SO_4)_3/\text{моль}} =$$

$$= 0{,}125\text{ моля},$$

$$\text{Число молей } BaCl_2 = \frac{100{,}00\text{ г } BaCl_2}{208{,}24\text{ г } BaCl_2/\text{моль}} =$$

$$= 0{,}480\text{ моля}.$$

Согласно уравнению реакции, на 1 моль $Fe_2(SO_4)_3$ должно расходоваться 3 моля $BaCl_2$. Таким образом, с имеющимся количеством $BaCl_2$ могло бы прореагировать 0,160 моля $Fe_2(SO_4)_3$. Однако в наличии не имеется такого количества $Fe_2(SO_4)_3$, и, следовательно, именно этот реагент ограничивает количество образующегося продукта, а $BaCl_2$ находится в избытке. Дальнейший расчет выполняется следующим образом:

$$\text{Число молей } Fe_2(SO_4)_3 \cdot 2 = \text{Число молей } FeCl_3$$

$$\frac{50{,}00\text{ г } Fe_2(SO_4)_3}{399{,}88\text{ г/моль } Fe_2(SO_4)_3} \cdot \frac{2\text{ моля } FeCl_3}{1\text{ моль } Fe_2(SO_4)_3} =$$

$$= \frac{\text{г } FeCl_3}{162{,}20\text{ г/моль } FeCl_3},$$

$$\text{Весовое количество } FeCl_3 = 40{,}56\text{ г}.$$

Чтобы упростить решение задач, в которых по одному уравнению выполняется много однотипных вычислений, нередко применяется метод, в котором используется так называемый *гравиметрический*, или *химический, множитель*. Этот множитель определяется на основании уравнения реакции из соотношения

$$\text{Весовое количество продукта} =$$

$$= \text{Весовое количество реагента} \times \text{Гравиметрический множитель}.$$

Таким образом, гравиметрический множитель представляет собой отношение весового количества продукта к весовому количеству реагента в уравнении реакции

$$\text{Гравиметрический множитель} =$$

$$= \frac{\text{Число молей продукта} \times \text{Грамм-мол. вес продукта}}{\text{Число молей реагента} \times \text{Грамм-мол. вес реагента}}$$

Число молей продукта и реагента определяется коэффициентами перед их формулами в химическом уравнении реакции.

В качестве примера определим вес SO_2, полученного из 100 г FeS_2 по реакции

$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2.$$

Необходимый гравиметрический множитель равен

$$\frac{8 \text{ молей } SO_2 \cdot 64 \text{ г } SO_2/\text{моль } SO_2}{4 \text{ моля } FeS_2 \cdot 120 \text{ г } FeS_2/\text{моль } FeS_2} =$$

$$= 1{,}067 \text{ г } SO_2/\text{г } FeS_2.$$

Этот гравиметрический множитель определяет весовое соотношение продукта и реагента в рассматриваемой реакции. Пользуясь им, находим

$$\text{Весовое количество } SO_2 = 100 \text{ г } FeS_2 \cdot 1{,}067 \frac{\text{г } SO_2}{\text{г } FeS_2} =$$

$$= 106{,}7 \text{ г } SO_2.$$

Простота и удобство метода молярных соотношений становятся особенно наглядными, когда он применяется к ряду последовательных реакций. В качестве примера рассмотрим процесс получения дихлорбензола, применяемого как средство для отпугивания моли; этот процесс состоит из четырех последовательных стадий. Сначала в дуговой печи проводят реакцию между коксом (углерод) и известью с образованием карбида кальция, который затем реагирует с водой, образуя ацетилен и гидроксид кальция. После этого ацетилен превращают в бензол и, наконец, хлорированием последнего получают необходимый продукт. Указанные стадии процесса описываются уравнениями

$$3C + CaO \xrightarrow{\text{в дуге}} CaC_2 + CO,$$
$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2,$$
$$3C_2H_2 \rightarrow C_6H_6,$$
$$C_6H_6 + 2Cl_2 \rightarrow C_6H_4Cl_2 + 2HCl.$$

Допустим, что мы хотим определить весовое количество дихлорбензола $C_6H_4Cl_2$, которое можно получить из заданного весового количества углерода. Отметим, что на первой стадии процесса одна треть первоначального количества углерода теряется для последующих стадий, образуя CO, но остальная часть углерода на этой и последующих стадиях полностью превращается в $C_6H_4Cl_2$ (если предположить, что процесс имеет 100%-ную эффективность). Молекула $C_6H_4Cl_2$ содержит шесть атомов углерода. Принимая во внимание, что третья часть углерода теряется на первой стадии процесса, найдем

$$9 \text{ молей } C \rightarrow 1 \text{ моль } C_6H_4Cl_2 + 3 \text{ моля } CO.$$

Очевидно, нет никакой необходимости рассматривать промежуточные вещества, образующиеся и расходуемые на последовательных стадиях процесса, которые приводят к образованию окончательного продукта.

Пример 9. Вычислим весовое количество $C_6H_4Cl_2$, которое может быть получено из 500,00 г углерода при общей 65%-ной эффективности процесса.

Решение. Исходим из уравнения

$$9 \text{ молей } C \rightarrow 1 \text{ моль } C_6H_4Cl_2 (+ 3 \text{ моля } CO)$$

$$\frac{500{,}00 \text{ г } C}{12{,}01 \text{ г/моль } C} \cdot \frac{1 \text{ моль } C_6H_4Cl_2}{9 \text{ молей } C} \cdot \frac{65}{100} =$$

$$= \frac{\text{г } C_6H_4Cl_2}{147{,}00 \text{ г/моль } C_6H_4Cl_2},$$

$$\text{Весовое количество } C_6H_4Cl_2 = 442{,}0 \text{ г}.$$

В заключение этого раздела рассмотрим еще один пример: сколько молекул ацетилена C_2H_2 образуется, если 1,0 г карбида кальция CaC_2 прореагирует с водой?

Реакция протекает по уравнению

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2.$$

В этой реакции один моль C_2H_2 образуется из одного моля CaC_2, и для решения задачи потребуются лишь следующие соотношения:

$$\text{Число молей } CaC_2 = \frac{1{,}0 \text{ г}}{64 \text{ г/моль}},$$

$$\text{Число молекул в моле вещества} = \frac{6{,}02 \cdot 10^{23} \text{ молекул}}{\text{моль}}.$$

Решение.

$$1{,}0 \text{ г } CaC_2 \cdot \frac{1 \text{ моль } CaC_2}{64 \text{ г/моль } CaC_2} \cdot \frac{1 \text{ моль } C_2H_2}{1 \text{ моль } CaC_2} \cdot$$
$$\cdot \frac{6{,}02 \cdot 10^{23} \text{ молекул}}{1 \text{ моль}} = 9{,}4 \cdot 10^{21} \text{ молекул } C_2H_2.$$

3.9. Промышленная стехиометрия

Химическая реакция редко протекает в точности так, как это предсказывается ее уравнением. Во многих случаях реагенты содержат примеси, а побочные реакции способны снижать выход предполагаемого продукта, который в свою очередь также может содержать примеси. Следовательно, при расчетах количества продукта химической реакции необходимо вводить специальные поправки, учитывающие эффективность процесса. Это в особенности относится к химическим реакциям, осуществляемым в промышленных масштабах.

Рассмотрим в качестве примера задачу получения тонны суперфосфата из фосфоритной руды (фосфата кальция) по реакции

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow CaH_4(PO_4)_2 + 2CaSO_4.$$

Природный фосфорит содержит 4,5% влаги, а продукт получается 98%-ной чистоты. Содержание влаги в природном фосфорите заставляет ис-

пользовать в $100/(100-4{,}5)$ раза больше этого сырья, чем предусматривается уравнением реакции, а примеси, содержащиеся в продукте, изменяют необходимое количество суперфосфата. Отметим, что для промышленных процессов, в которых участвует большое количество веществ, неудобно проводить вычисления в граммах и даже в килограммах реагентов и продуктов. Определим тонну-моль как весовое количество вещества, численно равное его молекулярному весу, но выраженное в тоннах. Поскольку тонна равна 10^6 граммов, тонна-моль вещества равна 10^6 грамм-молей этого вещества. Расчеты весовых соотношений, использующие тонны-моли, совершенно аналогичны обычным расчетам, основанным на молярных соотношениях, с той разницей, что в данном случае весовые количества веществ выражаются в тоннах и ответ получается также в тоннах.

В рассматриваемом примере воспользуемся отношением

$$\frac{1\text{ тонна } CaH_4(PO_4)_2}{\text{тонны/тонна-моль } CaH_4(PO_4)_2}\cdot\frac{1\text{ тонна-моль } Ca_3(PO_4)_2}{1\text{ тонна-моль } CaH_4(PO_4)_2}=\frac{\text{тонны } Ca_3(PO_4)_2}{\text{тонны/тонна-моль } Ca_3(PO_4)_2}.$$

Следует также учесть, что реагент и продукт содержат примеси, и тогда искомое количество природного фосфорита определится отношением

$$\frac{1\text{ тонна } CaH_4(PO_4)_2}{\text{тонны/тонна-моль } CaH_4(PO_4)_2}\cdot\frac{1\text{ тонна-моль } Ca_3(PO_4)_2}{1\text{ тонна-моль } CaH_4(PO_4)_2}\cdot$$
$$\cdot\frac{98}{100}\cdot\frac{100}{95{,}5}=\frac{x\text{ тонн } Ca_3(PO_4)_2}{\text{тонны/тонна-моль } Ca_3(PO_4)_2}.$$

Рассмотрим еще один пример. Из угля с содержанием золы 4% получают кокс, содержащий 12,6% золы. Сколько кокса получается из тонны такого угля? Допустим, что при получении кокса из угля количество золы остается неизменным, меняется лишь ее процентное содержание. Тогда

$$1\text{ тонна угля}\cdot\frac{\text{вес золы/тонна угля}}{\text{вес золы/тонна кокса}}=\text{тонны кокса}$$

или

$$1\text{ тонна угля}\cdot\frac{0{,}04\cdot 1\text{ тонна/тонна угля}}{0{,}126\cdot 1\text{ тонна/тонна кокса}}=0{,}32\text{ тонны кокса}.$$

Упражнения

А

3.1. Какой закон подтверждается тем, что в любом образце диоксида углерода всегда содержится 27,3% углерода и 72,7% кислорода?

3.2. Укажите те положения атомной теории Дальтона, которые не подтверждаются современным развитием науки.

3.3. Выясните в энциклопедии или химическом справочнике происхождение или смысл названий следующих элементов: хром, гелий, никель, осмий, радий, родий.

3.4. Моль является основной единицей измерения в СИ. Дайте численное определение моля, а также определение, связанное с измерением массы (или веса) вещества.

3.5. Чему равно приближенное значение атомного веса элемента, имеющего удельную теплоемкость 0,240 кал·г$^{-1}$·град$^{-1}$?

3.6. Химическая формула вещества может отражать реальный состав его молекул, однако это совсем не обязательно. Перечислите несколько веществ, формулы которых действительно отвечают их молекулярному составу, а также ряд других веществ, простейшие формулы которых не соответствуют индивидуальным молекулам в составе таких веществ.

3.7. В чем заключается различие между эмпирической формулой и молекулярной формулой вещества?

3.8. Вычислите формульный вес каждого из следующих веществ:

а) $BaCl_2$, г) $Na_2HPO_4\cdot 12H_2O$,

б) $Fe_2(SO_4)_3$, д) $K_2SO_4\cdot Al_2(SO_4)_3\cdot 24H_2O$,

в) $Cr(H_2O)_6Cl_3$, е) $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$.

3.9. Какое число молекул и атомов содержится: а) в 1 моле H_2O, б) в 5 молях HCl, в) в 10 г CO_2, г) в 100 г H_2O, д) в 1,0 г H_2SO_4, е) в 1,0 мкг C_2N_2?

3.10. Запишите формулы нижеперечисленных веществ, пользуясь сведениями о ионных зарядах из табл. 3.1:
хлорид калия, оксид меди(I), бромид мышьяка, сульфат олова(II), нитрат железа(III), силикат алюминия, фосфат аммония, гидроксид магния, арсенат меди(II), нитрид кальция.

3.11. Элемент А (атомный вес 60, 00) реагирует с элементом В, образуя соединение AB_2. Чему равен атомный вес элемента В, если известно, что 1,4924 г А соединяются с 3, 3312 г В с образованием указанного соединения?

3.12. Сколько граммов SnO_2 может образоваться при нагревании 4,00 г олова в избытке кислорода?

3.13. Какое число атомов содержится: а) в 10,00 г Ne, б) в 10,00 г Ni, в) в 10,00 г N_2, г) в 10,00 г CuO, д) в 10,00 г $Al_2(SO_4)_3$, е) в 10,00 молях Cu?

3.14. Вычислите простейшие эмпирические формулы веществ, для которых имеются следующие результаты весового анализа:

а) 75,0% C, 25,0% H; б) 6,25% H, 43,75% N, 50,0% O; в) 1,0% H, 35,3% Cl, 63,7% O; г) 24,25% Fe, 15,65% C, 18,30% N, 41,80% S; д) 26,55% K, 35,35% Cr, 38,10% O; е) 49,3% C, 9,6% H, 19,2% N, 21,9% O.

3.15. Вычислите количество весовых процентов: а) азота в $NaNO_3$, б) кислорода в $NaNO_3$, в) кислорода в $KAl(SO_4)_2\cdot 12H_2O$, г) железа в $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$, д) бериллия в минерале берилле $3BeO\cdot Al_2O_3\cdot 6SiO_2$.

3.16. Подберите правильные коэффициенты в следующих уравнениях:

а) $SiO_2 + HF \rightarrow SiF_4 + H_2O$,

б) $Ca_3N_2 + H_2O \rightarrow NH_3 + CaO$,

в) $Al_2O_3 + H^+ \rightarrow Al^{3+} + H_2O$,

г) $Ca(NO_3)_2 + Al_2(SO_4)_3 \rightarrow CaSO_4 + Al(NO_3)_3$,

д) $CaCO_3 + H^+ \rightarrow Ca(HCO_3)_2 + Ca^{2+}$.

Б

3.17. Исходя из определения моля, дайте определение килограмм-моля и фунт-моля (см. разд. 3.9). Как эти единицы

выражаются через грамм-моль? Допустим, что во времена Авогадро фунт был бы общепринятой единицей измерения веса; чему бы равнялось в этом случае число Авогадро?

3.18. Допустим, что изотопу углерод-12 был бы приписан атомный вес 100,0000 вместо 12,0000. Чему в этом случае был бы равен атомный вес H, O и Pb? Чему равнялось в этом случае число частиц в моле любого вещества?

3.19. Допустим, что элементы A, B и C, соединяясь образуют вещество с формулой A_2BC_2. Предположим, что атомные веса A, B и C равны соответственно 20, 30 и 40. Какое весовое количество элементов B и C соединяется с 1,00 г элемента A, образуя это вещество?

3.20. Смесь, состоящую из 100 г элемента X (атомный вес 60) и 100 г элемента Y (атомный вес 90), нагревают до температуры, при которой образуется соединение XY_2 и один из реагентов полностью расходуется в процессе реакции. Какое количество вещества XY_2 получается при этом? Какое весовое количество одного из реагентов остается неизрасходованным и что это за реагент?

3.21. В сосуде смешали 8 г кислорода и 8 г водорода, после чего подожгли эту смесь. Какое весовое количество воды получилось при этом?

3.22. Вычислите вес в граммах: а) атома Ne, б) атома Ni, в) молекулы N_2O.

3.23. Сколько молей содержится в указанном количестве каждого из следующих веществ: а) в 10,00 г H_2SO_4, б) в 10,00 г $MgCl_2$, в) в 1,00 молекулах NO_2, г) в 155 ммолях формальдегида, д) в $1{,}204 \cdot 10^{-4}$ молекулах *о*-декакарборана, е) в максимальном количестве $Co(NH_3)_6NO_2Cl_2$, которое может быть получено из 1,0 г Co.

3.24. Рассчитайте простейшую эмпирическую формулу каждого из веществ, полученных следующим образом:
а) при соединении 2,00 г меди с 0,26 г кислорода;
б) при нагревании 10,00 г калия в кислороде с образованием 18,20 г определяемого соединения;
в) при растворении 6,42 г железа в кислоте и последующем осаждении гидроксида путем добавления в раствор основания; твердый осадок отфильтровывают, промывают и затем высушивают при высокой температуре; получающийся продукт — оксид железа — весит 8,85 г.

3.25. Допишите уравнения указанных ниже реакций и уравняйте их путем подбора правильных коэффициентов. При этом можно исходить из предположения, что в каждой реакции катионы просто обмениваются анионами с образованием новых соединений.
а) $Ca(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow$
б) $K_2CO_3 + BaCl_2 \rightarrow$
в) $NaOH + Fe(NO_3)_3 \rightarrow$
г) $Al_2O_3 + HBr \rightarrow$
д) $(NH_4)_3PO_4 + Ag_2SO_4 \rightarrow$

3.26. Упростите уравнения перечисленных ниже реакций, протекающих в водном растворе, устранив из них все ионы, которые не участвуют в химическом превращении, и получив, таким образом, ионные уравнения. Расставьте в полученных уравнениях правильные коэффициенты.

а) $MgCl_2(\text{водн.}) + NaOH(\text{водн.}) \rightarrow Mg(OH)_2(\text{тв.}) + NaCl(\text{водн.})$,
б) $Al_2O_3(\text{тв.}) + HCl(\text{водн.}) \rightarrow AlCl_3(\text{водн.}) + H_2O$,
в) $BaCO_3(\text{тв.}) + HNO_3(\text{водн.}) \rightarrow Ba(NO_3)_2(\text{водн.}) + CO_2(\text{г.}) + H_2O$,
г) $HCl(\text{водн.}) + AgNO_3(\text{водн.}) \rightarrow AgCl(\text{тв.}) + HNO_3(\text{водн.})$,
д) $Pb(NO_3)_2(\text{водн.}) + KOH(\text{водн.}) \rightarrow PbO(\text{тв.}) + H_2O + KNO_3(\text{водн.})$,
е) $ZnCl_2(\text{водн.}) + H_2S(\text{г.}) \rightarrow ZnS(\text{тв.}) + HCl(\text{водн.})$,
ж) $CaC_2(\text{тв.}) + H_2O \rightarrow CaO(\text{тв.}) + C_2H_2(\text{г.})$,
з) $K_2CrO_4(\text{водн.}) + H_2SO_4(\text{водн.}) \rightarrow K_2Cr_2O_7(\text{водн.}) + K_2SO_4(\text{водн.}) + H_2O$.

3.27. Имеется 6,00 г соединения $C_2H_4O_2$. Определите: а) число молей в указанном количестве $C_2H_4O_2$, б) число молекул $C_2H_4O_2$, в) число молей атомов водорода, г) число молей CO_2, образующегося из указанного количества $C_2H_4O_2$ в результате реакции $C_2H_4O_2 + 2O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$, д) весовое количество образующегося при этом CO_2.

3.28. Используя молярные соотношения, вычислите:
а) вес азота в 50,00 г $NaNO_3$,
б) вес железа в 50,00 г Fe_3O_4,
в) вес Pb_3O_4, получаемого из 50,00 г свинца,
г) вес $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, получаемого из 50,00 г меди,
д) вес $K_2Cr_2O_7$, получаемого из 50,00 г хрома.

3.29. Какое количество этилового спирта можно получить при брожении 1,00 кг сахара, осуществляемого при реакции

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2?$$

3.30. Какое весовое количество N_2 необходимо для получения 34,0 г NH_3 по реакции $N_2 + H_2 \rightarrow NH_3$ (предварительно следует уравнять реакцию)?

3.31. Газообразный кислород получают разложением $KClO_3$ по реакции $2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$. Какое весовое количество O_2 получается при полном разложении 1,00 г $KClO_3$? Какое весовое количество KCl получается при этом?

3.32. Какое весовое количество KI необходимо для получения 20,00 г иода I_2 по реакции

$$5KI + KIO_3 + 6HNO_3 \rightarrow 6KNO_3 + 3I_2 + 3H_2O?$$

В

3.33. Смесь NaCl и NaBr растворяют в воде и в раствор добавляют $AgNO_3$, в результате чего образуется осадок, содержащий AgCl и AgBr.
При этом происходят следующие реакции:

$$NaCl(\text{водн.}) + AgNO_3(\text{водн.}) \rightarrow AgCl(\text{тв.}) + NaNO_3(\text{водн.}),$$
$$NaBr(\text{водн.}) + AgNO_3(\text{водн.}) \rightarrow AgBr(\text{тв.}) + NaNO_3(\text{водн.}).$$

После отфильтровывания и высушивания смеси AgCl и AgBr ее вес равен 9,00 г. Нагревание смеси в потоке Cl_2 приводит к реакции

$$2AgBr(\text{тв.}) + Cl_2(\text{г.}) \rightarrow 2AgCl(\text{тв.}) + Br_2(\text{г.}).$$

Получающееся в результате твердое вещество имеет вес 8,00 г. Каков вес NaCl в первоначальной смеси?

3.34. При нагревании смеси бикарбоната натрия ($NaHCO_3$) и декагидрата карбоната натрия ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$) из обоих соединений образуется карбонат натрия (Na_2CO_3). Происходящие при этом реакции описываются уравнениями

$$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O \longrightarrow Na_2CO_3 + 10H_2O,$$
$$2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2.$$

Допустим, что в результате образуется 1,100 г сухого CO_2, а суммарный вес CO_2 и H_2O, выделяющихся из смеси, равен 4,000 г. Определите в исходной смеси весовое количество $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$?

3.35. При взаимодействии с водой 1,000 г сплава калия и кальция выделяется 0,036 г газообразного водорода

и неизвестное количество KOH и $Ca(OH)_2$. Каков процентный состав сплава?

3.36. Какое весовое количество 75%-ного раствора серной кислоты необходимо для превращения тонны природного фосфорита, содержащего 5% примесей, в суперфосфат $CaH_4(PO_4)_2$ по реакции

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow CaH_4(PO_4)_2 + 2CaSO_4?$$

3.37. При металлургическом процессе получения цинка цинковую обманку ZnS прокаливают на воздухе, при этом образуется оксид цинка, который затем восстанавливают коксом до металлического цинка. Сколько цинка 99,5%-ной чистоты можно получить из одной тонны руды, содержащей 75% цинковой обманки?

3.38. Для получения иода из иодата натрия и серы используются следующие реакции:

$$S + O_2 \rightarrow SO_2,$$

$$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3,$$

$$2NaIO_3 + 5H_2SO_3 \rightarrow I_2 + 4H_2SO_4 + Na_2SO_4 + H_2O.$$

Определите весовое количество иода, которое можно получить при использовании 1,00 кг серы в предположении, что все стадии процесса осуществляются без потерь?

3.39. После перевозки морским путем 4000 л мелассы (черной патоки) обнаружилось, что содержание хлоридов в ней 1,5 вес. части на миллион. Вычислите, сколько литров морской воды попало в мелассу, исходя из того что содержание в морской воде растворенных твердых веществ составляет 35 частей на миллион, из которых 55% приходится на долю хлорида, и полагая, что первоначальное содержание хлоридов в мелассе пренебрежимо мало.

Список литературы

1. *Richards T. W.* "Atomic Weight of Calcium", J. Am Chem. Soc., **32**, 1577 (1910). Метод точного определения атомных масс (на примере кальция).
2. *Kieffer W. F.*, The Mole Concept, Reinhold, New York, 1962. Обоснование использования в химии понятия моля.
3. *Slabaugh W. H.*, "Avogadro's Number by Four Methods", J. Chem. Educ., **46**, 40 (1969). Четыре метода определения числа Авогадро в лабораторном практикуме.
4. *Nyman C. J., King G. B.*, Problems for General Chemistry, Wiley, New York, 1971. Упражнения по курсу общей химии; рекомендуются в качестве дополнительных к данной главе и последующим главам настоящего курса.

4. АТОМЫ И КВАНТЫ

В течение долгого времени ученые придерживались двух противоположных точек зрения на микроструктуру вещества. Представим себе воображаемый диалог между двумя людьми, которые могут быть нашими современниками или гражданами Древней Греции эпохи ее расцвета (более 2000 лет назад). Допустим, что предметом диалога является вопрос о том, что произойдет, если, например, кусок железа дробить на все меньшие и меньшие части. Можно ли продолжать этот процесс деления вещества до бесконечности или же наступит момент, когда в результате деления мельчайшего кусочка железа на еще меньшие части получится что-то отличное от железа? Можно ли продолжать процесс деления *времени* на все меньшие отрезки до бесконечности, или же мы, наконец, получим такой отрезок времени, который больше не поддается делению? А как обстоит дело с энергией? Можно ли ее делить на сколь угодно малые части, или же существует предел, за которым этот процесс становится невозможным?

В гл. 2 было показано, что свет можно рассматривать как волны и что существуют различные опыты, доказывающие это. Но мы узнали также, что свет ведет себя так, будто он состоит из маленьких порций энергии, называемых квантами, причем существуют опыты, которые подтверждают и эту точку зрения. Поэтому мы вынуждены рассматривать свет, с одной стороны, как непрерывный волновой процесс, а с другой — как поток частиц с определенной энергией. Эти два, казалось бы, взаимно исключающие друг друга представления о природе света находят отражение в общепринятой теперь точке зрения на свет как на явление, обладающее двойственной природой.

Среди мыслителей Древней Греции не было единства по вопросу о корпускулярной или непрерывной природе вещества. От них ведет происхождение привычное для нас слово *атом*, возникшее от древнегреческого ατομος, что означает неделимый. Сторонники воззрения о бесконечной делимости вещества пользовались для выражения этого понятия термином «гайл». Хотя в наше время представление об атомном строении вещества стало практически общепринятым, мы уже упоминали в гл. 3, что существуют области науки, которые достигли большого успеха, пользуясь теорией о непрерывной природе некоторых форм материи. В частности, это относится к электрическому, магнитному и гравитационному полям. Если удастся показать, что атомы — не что иное, как сгустки электромагнитного поля, то стойко укоренившееся представление об атомах может оказаться разрушенным. Однако в настоящее время нет оснований для большого беспокойства за судьбу этого понятия, так как атомная теория очень хорошо подтверждается экспериментальными данными.

В той области знаний, которая не связана с еще малопонятными взаимоотношениями между атомами и полями, большую роль играет теория, называемая квантовой механикой. Квантовая механика оказалась мало применимой при исследованиях гравитационных или релятивистских явлений, но с ее помощью удалось достичь больших успехов в исследовании строения атомов и молекул.

Прежде чем начать обсуждение строения атома, мы познакомимся с некоторыми частицами, еще меньшими, чем атом, и узнаем, как они были обнаружены и каковы их свойства. Затем, в следующей главе, мы рассмотрим результаты применения квантовой механики к разработке теории строения атома.

4.1. Электрон

В гл. 2 мы уже упоминали о связи электрических явлений со свойствами вещества. Электрон — одна из наиболее важных для химии элементарных частиц, поэтому мы начнем с краткого обзора основных этапов его обнаружения и установления его свойств.

Исследование взаимосвязи между электрическими и химическими явлениями было начато Дэви и Фарадеем в период между 1813 и 1834 гг. и привело к развитию современной электрохимии.

Подробное обсуждение электрохимии прово-

дится в гл. 16, здесь же мы сосредоточим внимание лишь на свойствах электрона.

Предшественником почти всех современных приборов, основанных на явлении электронной эмиссии, включая хорошо знакомый нам телевизор, является так называемая круксова трубка. Еще в 1853 г. у французского исследователя Массона возникла идея пропускать электрические разряды или искры через стеклянную трубку, из которой удален по возможности весь воздух. Такие устройства принято называть круксовыми трубками. Потомки стеклянной трубки Массона, ставшие в наше время вездесущими рекламными неоновыми трубками, не вызывают у нас никакого интереса. Однако с ними связаны первые наиболее плодотворные идеи об электронах и их свойствах, которые выдвинул Крукс, сконструировавший в период между 1870 и 1879 гг. множество подобных трубок. Поскольку электроны в таких трубках испускаются катодом (отрицательным полюсом), поток электронов, проходящий сквозь трубку, получил название катодных лучей. Их не называли электронами до 1891 г., когда Стоней предложил использовать это название для элементарной частицы электричества.

Описывая катодные лучи, Крукс перечислял следующие их свойства:

1. Они распространяются прямолинейно, так что за предметами, помещенными на их пути, наблюдаются тени (рис. 4.1).

2. Они обладают кинетической энергией и способны передавать механическое движение вертушке с лопастями (рис. 4.2).

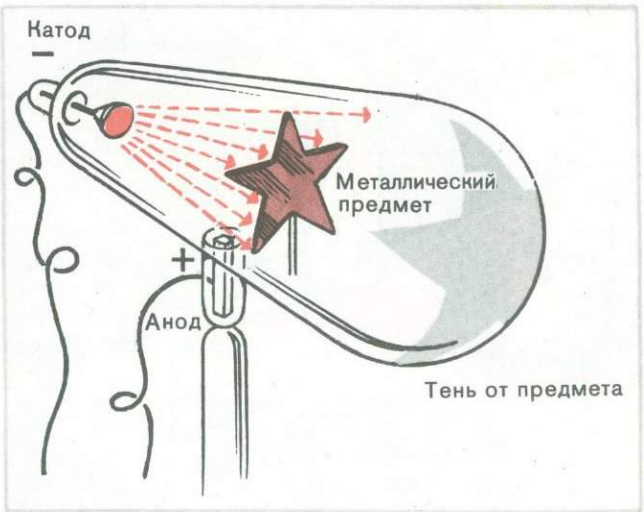


Рис. 4.1. *Прямолинейное распространение катодных лучей и появление тени на флуоресцирующей поверхности трубки.*

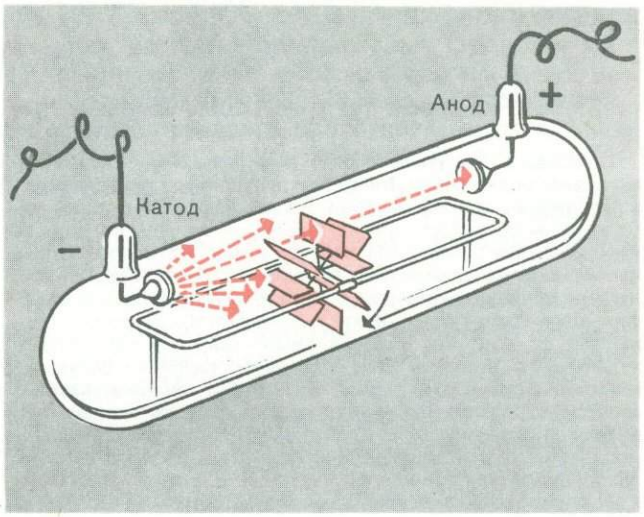


Рис. 4.2. *Движение вертушки с лопастями под действием катодных лучей.*

Вращение вертушки, изображенной на рис. 4.2, на самом деле представляет собой вторичный эффект воздействия пучка электронов при их попадании на лопасти. Из-за чрезвычайно небольшой массы электронов их механический импульс слишком мал, чтобы передать лопастям вертушки импульс, достаточный для ее вращения. Правильное объяснение этого опыта заключается в том, что в трубке имеется небольшое количество газа, а поток электронов разогревает обращенную к нему сторону лопастей, которая в свою очередь нагревает находящиеся поблизости молекулы газа. Сталкиваясь с лопастью вертушки, молекулы нагретого газа воздействуют на нее сильнее, чем молекулы, находящиеся с обратной стороны лопасти, где газ не нагрет. Таким образом, за вращение вертушки ответственно повышение кинетической энергии молекул разогретого газа. Такой же принцип лежит в основе действия радиометра, вертушка которого начинает вращаться при попадании на нее солнечного света; в этом случае для облегчения вращения вертушки ее укрепляют на вертикальной оси.

3. Они вызывают флуоресцентное свечение некоторых веществ. (Мы наблюдаем такую флуоресценцию на экране телевизионной трубки.)

4. Когда катодные лучи ударяются о стенки трубки, часть их энергии превращается в тепловую энергию.

5. Они отклоняются магнитным полем (рис. 4.3).

6. Катодные лучи отрицательно заряжены, потому что они движутся по направлению к положительному полюсу трубки.

7. Они могут проникать сквозь тонкие листки металлов, например через алюминиевый листок толщиной 1 мм.

8. Проходя через область трубки, которая специально насыщена водяными парами, эти лучи

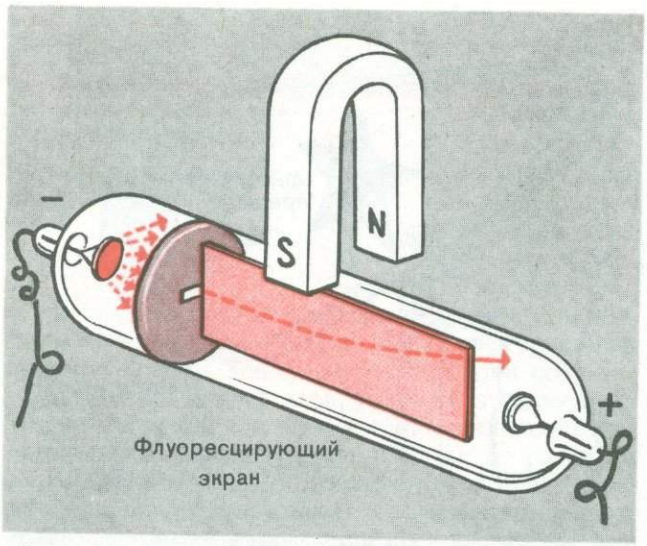


Рис. 4.3. *Отклонение катодных лучей в магнитном поле. Магнит подвешен над экраном таким образом, что ось север (N) — юг (S) перпендикулярна направлению распространения лучей.*

оставляют на своем пути туманные следы — треки.

Вильям Крукс (1832 — 1919) обучался в Королевском химическом колледже в Лондоне и некоторое время работал в рэдклиффской обсерватории. В собственной домашней лаборатории он открыл новый элемент — таллий, но больше интересовался опытами по исследованию излучения. После изобретения названной впоследствии его именем трубки для исследования катодных лучей он разработал методы идентификации веществ с помощью спектрального анализа, основанные на том, что каждый химический элемент, возбуждаемый в пламени или искровом разряде, испускает свечение с присущим лишь ему одному индивидуальным спектром. Он занимался вопросом о вредном воздействии интенсивного излучения на глаза рабочих-стеклодувов, которое приводит к образованию катаракты, и изобрел цветные очки, предотвращающие попадание вредного излучения в глаза рабочих. Такие очки используются при стеклодувных работах до сих пор. Крукс основал и редактировал два научных журнала и написал множество научных статей. За научные заслуги он был удостоен в 1897 г. рыцарского звания.

Круксова трубка явилась «предшественником» многих полезных приборов, включая флуоресцентные лампы, радиолампы, осциллограф, рентгеновскую трубку и даже современную телевизионную трубку.

В 1897 г. Дж. Дж. Томсон сконструировал трубку для исследования катодных лучей, которая схематически изображена на рис. 4.4. В такой трубке катодные лучи пропускаются сквозь электрическое и магнитное поля и на флуоресцентном экране наблюдается отклонение лучей в этих полях. Точно такое же явление мы наблюдаем на экране телевизора. Количественная оценка воздействия электрического и магнитного полей на пучок электронов позволила Томсону установить значение величины e/m, отношения заряда электрона к его массе. Мы не останавливаемся здесь на подробностях того, каким образом на основании сведений о величинах электрического и магнитного полей, а также о скорости электронов удалось вычислить значение e/m.

Определение отношения e/m вплотную подвело ученых к решению следующей задачи — установлению заряда электрона e либо его массы m. Заряд электрона установил в 1909 г. Милликен, поставив свой знаменитый опыт с капельками масла. В этом опыте (схематически изображенном на рис. 4.5) крошечные капельки масла распылялись между двумя параллельными металлическими пластинами и за движением капелек масла наблюдали с помощью микроскопа. Естественно, под действием силы земного притяжения капли должны были бы постепенно опускаться вниз, но Милликен обнаружил, что если в области нахождения капелек создать электрическое поле, поместив положительный заряд на верхнюю пластину и отрицательный заряд на нижнюю пластину, то можно добиться того, чтобы капельки масла оставались неподвижными. Это происходит при условии, что приложенное электрическое поле уравновешивает действие гравитационного поля. Зная величины этих полей, а также массу капельки масла и определяя размеры множества различных капелек, Милликен установил, что каждая капелька масла несет заряд, представляющий собой целое кратное от некоторого минимального заряда, который может рассматриваться как единица электрического заряда, т.е. электрон. Вычислив таким образом, что заряд электрона $e = 4{,}80 \cdot 10^{-10}$ электростатических единиц, нетрудно было найти из отношения e/m, что масса электрона $m = 9{,}11 \cdot 10^{-28}$ г.

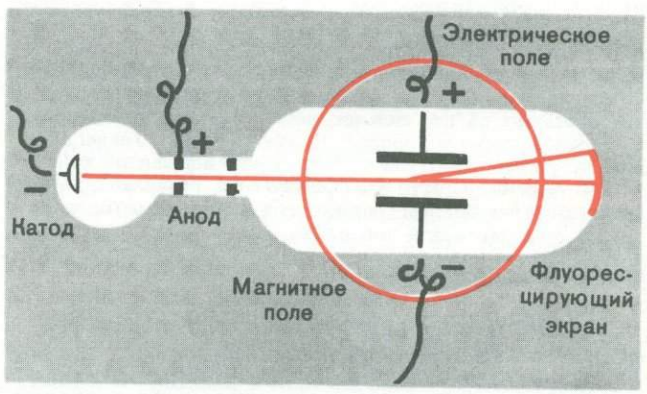


Рис. 4.4. *Схема прибора Томсона для определения отношения e/m.*

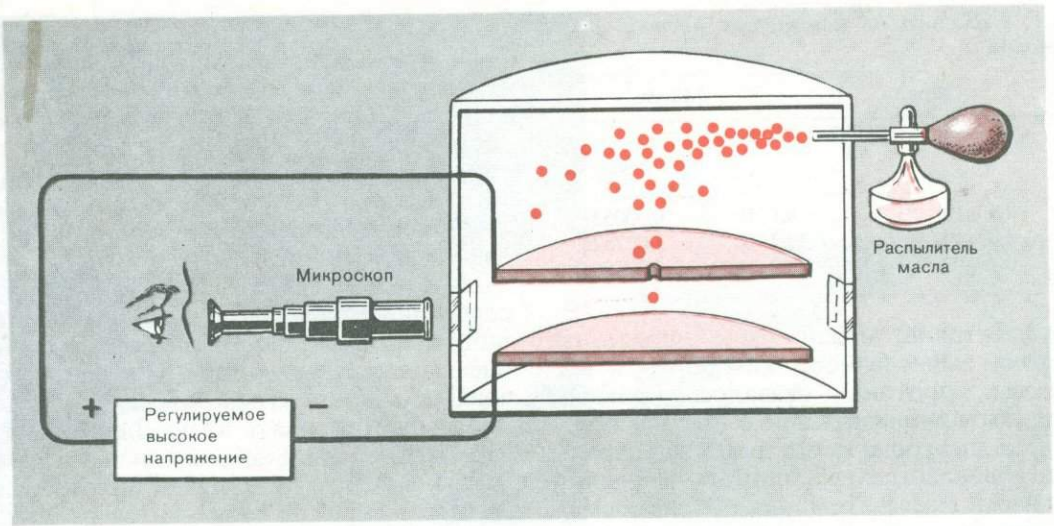


Рис. 4.5. *Схема опыта Миллекена с капельками масла.*

Опыт Милликена с капельками масла настолько прост, что его нередко включают в лабораторный практикум, и, используя довольно несложное оборудование, с его помощью можно самостоятельно вычислить указанную выше величину мельчайшего электрического заряда.

Исследования с круксовыми трубками, определение отношения заряда электрона к его массе e/m и, наконец, установление Милликеном заряда электрона e позволили прочно обосновать понятие электрона. Хотя измеренное значение величины заряда электрона найдено равным $4{,}80 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед., его обычно рассматривают как единицу отрицательного электрического заряда и приписывают ему значение –1. Эта единица электрического заряда играет чрезвычайно важную роль при обсуждении строения атома и химических соединений, а также большей части их химических свойств. Перейдем теперь к рассмотрению других элементарных частиц, входящих в состав атома, а именно протона и нейтрона.

4.2. Протон и нейтрон

Помимо электрона, протона и нейтрона, обнаружено еще около 100 различных элементарных субатомных частиц, однако при изучении химии приходится иметь дело лишь с тремя названными частицами. Остальные элементарные частицы представляют собой короткоживущие фрагменты, которые хотя и вызывают большой интерес при исследовании атомных ядер, но образуются или наблюдаются лишь при особых условиях, не имеющих (насколько это пока что известно нам) ничего общего с обычными химическими превращениями. Вместе с тем практически все накопленные к настоящему времени сведения о химических свойствах веществ и о поведении атомов в этих веществах удается описать в рамках представлений о трех входящих в состав атомов элементарных частицах — электронах, протонах и нейтронах.

Протон был открыт с помощью прибора, подобного использованному Томсоном для измерения отношения заряда электрона к его массе e/m (см. рис. 4.4). На существование протона указывали результаты некоторых опытов при исследовании радиоактивности (см. разд. 4.4), и приблизительно к 1920 г. были установлены его название и свойства. При применении такой же комбинации электрического и магнитного полей, какая показана на рис. 4.4, пучок положительно заряженных частиц отклоняется подобно тому, как это происходит с электронами. Вместо простого катода, эмиттирующего электроны, в данном случае применяется источник положительных ионов, пучок которых затем проходит через трубку. Простейшие положительные ионы, полученные таким образом, образовывались из водорода, и эти ионы водорода H^+ впоследствии оказались положительно заряженными частицами, несущими единичный положительный заряд и называемыми протонами. Установив из указанных экспериментов величину отношения заряда протона к его массе и предполагая, что заряд протона равен по величине, но противоположен по зна-

Таблица 4.1. *Свойства элементарных частиц, образующих атомы*

Частица	Заряд		Масса	
	эл.-стат. ед.	услов. ед.	г	ат. ед. массы
Электрон e	$-4{,}80 \cdot 10^{-10}$	-1	$9{,}1 \cdot 10^{-28}$	0,00055
Протон p	$4{,}80 \cdot 10^{-10}$	$+1$	$1{,}67 \cdot 10^{-24}$	1,007825
Нейтрон n	0	0	$1{,}67 \cdot 10^{-24}$	1,008665

ку заряду электрона, можно было определить массу протона; вычисленное таким образом значение массы протона оказалось равным $1{,}67 \cdot 10^{-24}$ г. Это приблизительно в 1836 раз больше, чем масса электрона (в то время как заряды этих частиц совпадают по абсолютной величине). Таким образом, масса атома водорода, состоящего из одного электрона и одного протона, практически совпадает с массой протона.

Для всех остальных элементов масса атомов больше суммы масс электронов и протонов, входящих в их состав. В начале 1920-х гг. разность указанных величин стали приписывать наличию в атомах еще одного типа частиц, названных *нейтронами*, однако в то время эти частицы еще не были обнаружены экспериментально. Нейтроны были открыты только в 1933 г. английским ученым Чедвиком при исследованиях ядерных реакций, и с этих пор считается установленным, что нейтроны являются элементарными частицами, входящими в состав атомного ядра наряду с протонами.

В табл. 4.1 указаны значения заряда и массы для каждой из трех рассмотренных нами основных элементарных частиц. Значения массы приведены не только в граммах, но и в атомных единицах массы, которые относятся к стандартной шкале атомных масс. Обращает на себя внимание то, что массы протона и нейтрона почти одинаковы, а масса электрона очень мала по сравнению с массой протона или нейтрона.

4.3. Масс-спектрометр

Томсон положил начало целому ряду попыток усовершенствовать эксперименты по изучению пучков заряженных частиц. Многие ученые проявляли большой интерес к положительно заряженным пучкам частиц, впервые обнаруженным Гольдштейном в 1886 г. В 1898 г. было установлено, что положительно заряженные пучки отклоняются в магнитном поле, как это происходит и с пучками электронов (см. рис. 4.4). В 1913 г. Томсон разработал прибор, позволявший измерять заряд и массу частиц в положительно заряженных пучках. В течение нескольких последующих лет Астон, Демпстер, Бейнбридж, Джордан, Нир и другие ученые настолько усовершенствовали эту методику, что с ее помощью можно было изучать не только водород, но и любые другие элементы. Результатом этих усилий явилось создание прибора, получившего название масс-спектрометра.

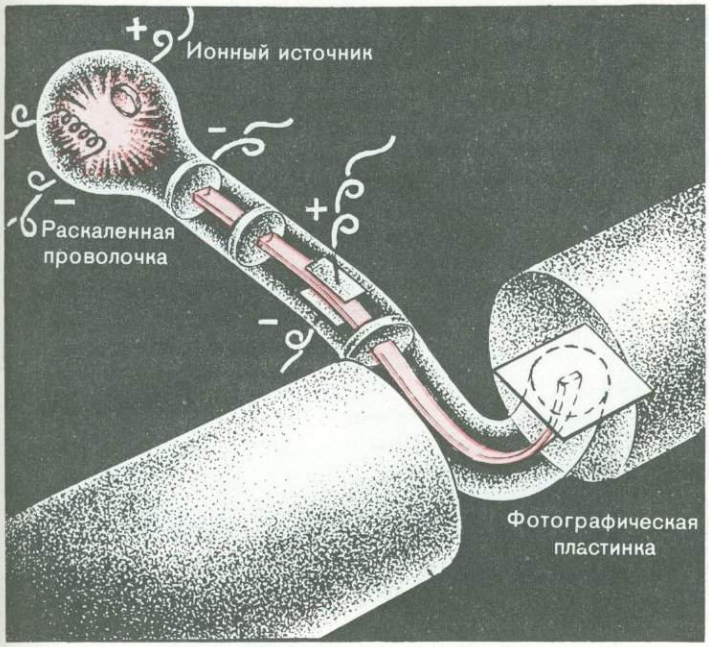
Масс-спектрометр позволяет проводить исследования атомного строения веществ с большой точностью, и с его помощью были установлены важные результаты. Прежде всего, использование масс-спектрометра позволило наглядно продемонстрировать идею Дальтона о том, что атомы различных элементов имеют различные массы. В самом деле, пучки положительно заряженных частиц, образующихся от каждого элемента, имеют характерную для него массу. Далее, средние значения масс элементов, установленные с помощью масс-спектрометра, находятся в точном соответствии с атомными массами, которые были установлены с большими затратами усилий на основании самого тщательного анализа химических реакций с применением аналитических весов. Наконец, поскольку масс-спектрометр позволяет измерять массы индивидуальных атомов (точнее, массы их положительно заряженных ионов) и разделять атомы с неодинаковыми массами, его применение привело к открытию изотопов (атомов одного элемента с различными массами). При этом оказалось, что представление Дальтона о полной идентичности всех атомов одного элемента неверно. С химической точки зрения атомы одного элемента совершенно идентичны, но они могут обладать несколько отличающимися массами.

Во время второй мировой войны для количественного разделения изотопов урана при разработке атомных бомб в США использовали масс-спектрометры. После войны для этих целей стали применять более эффективные методы, и большую часть из 1100 огромных масс-спектрометров пришлось демонтировать, но некоторые из них сохранили, и с их помощью было получено по нескольку килограммов чрезвычайно чистых изотопов примерно сорока различных элементов. Теория, описывающая действие этих огромных масс-спектрометров, заключается в следующем. Частица с массой m и зарядом e в магнитном поле напряженностью H движется со скоростью v по круговой траектории радиусом r, причем центробежная сила уравновешивается отклоняющей силой действия магнитного поля

$$\frac{mv^2}{r} = Hev.$$

центробежная сила — отклоняющая сила магнитного поля

Скорость частицы определяется разностью потенциалов предварительно ускоряющего ее в приборе электрического



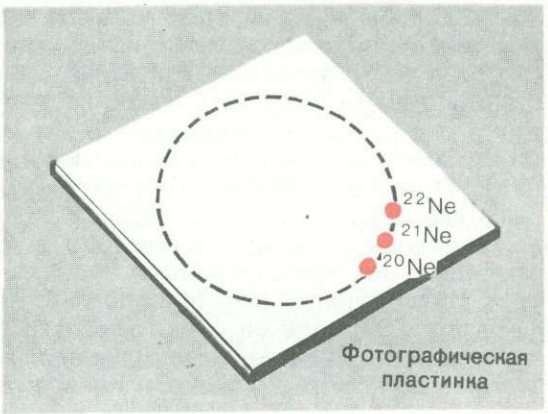


Рис. 4.6. *Устройство масс-спектрометра и разделение с его помощью масс трех изотопов неона.*

поля, в котором частица приобретает энергию $Ve = \frac{1}{2}mv^2$. Решая эти уравнения относительно скорости v, найдем

$$v = \left(\frac{2Ve}{m}\right)^{1/2} \quad \text{и} \quad v = \frac{Her}{m}.$$

Приравнивая теперь оба полученных выражения, получим для r

$$r = \frac{1}{H}\left(\frac{2mV}{e}\right)^{1/2},$$

где $V = \frac{1}{2}mv^2/e$ представляет собой ускоряющую разность потенциалов. Нетрудно видеть, что если H, V и e сохраняются постоянными, радиус круговой траектории частиц изменяется пропорционально квадратному корню из их массы. На основании этих соображений можно подсчитать, что для получения изотопов ^{235}U и ^{238}U с чистотой 99,998% нужно было поместить приемные контейнеры в конце пути пролета частиц на расстоянии 1,54 см друг от друга.

Несмотря на то что масс-спектрометр разделяет атомы на изотопы, с его помощью можно определять атомные веса элементов. В этом приборе одновременно измеряются не только масса каждого изотопа, но и относительное содержание атомов каждого изотопа в образце элемента. Например, неон состоит из трех изотопов с атомными массами 19,9924, 20,9939 и 21,9914 ат. ед. массы (рис. 4.6). Масс-спектрометрические измерения показывают, что 90,92% атомов неона обладают массовым числом 20, еще 0,26% имеют массовое число 21 и, наконец, 8,82% характеризуются массовым числом 22 ат. ед. массы. (*Массовым числом* атома называется целое число, получающееся при округлении истинной атомной массы.)

Среднее значение атомного веса неона можно рассчитать на основании приведенных выше данных, суммируя произведения массы каждого изотопа M_i на его относительное содержание N_i:

$$\text{Атомный вес элемента} = \sum_i \frac{M_i N_i}{100}.$$

Так, атомный вес неона приблизительно равен

$$\frac{20(90{,}92) + 21(0{,}26) + 22(8{,}82)}{100} = 20{,}09.$$

Если бы мы воспользовались для этого расчета точными значениями масс изотопов, а не целыми массовыми числами, то получили бы более точное значение атомного веса неона.

4.4. Радиоактивность и субатомные частицы

Подробное обсуждение радиоктивности проводится в гл. 24. Однако здесь целесообразно коснуться этой темы, поскольку она связана с обсуждением строения атома и экспериментальных методов его изучения.

Первое наблюдение радиоактивности является классическим примером случайного научного открытия. В 1896 г. Беккерель занимался исследованием свойств лучей, незадолго до того открытых Рентгеном. Беккерель заметил, что рентгеновские лучи и солнечный свет заставляют флуоресцировать некоторые минералы. Зная, что рентгеновские лучи вызывают почернение фотографической пластинки, даже если она завернута в светонепроницаемую бумагу, он заинтересовался, продолжает ли минерал после освещения солнечным светом испускать какое-то излучение, которое, подобно рентгеновским лучам, способно вызывать почернение фотопластинки. В один из пасмурных дней Беккерель был вынужден прервать свои опыты и положил рядом с фотографическими пластинками, завернутыми в светонепроницаемую бумагу, минерал, содержавший уран. На следующий день при проверке фотографических пластинок он обнаружил, что они почернели лишь из-за того, что находились рядом с этим минералом. Так была открыта радиоактивность.

Мария Кюри начала интенсивно исследовать радиоактивные вещества и в течение двух лет обнаружила два неизвестных ранее элемента — полоний и радий, которые обладают гораздо более сильной радиоактивностью, чем уран. Вскоре было установлено, что радиоактивное излучение состоит из лучей трех типов, которые можно различить по их поведению в магнитном и электрическом полях. Положительно заряженные лучи получили название альфа-лучей, отрицательно заряженные — название бета-лучей, а лучи третьего типа, нечувствительные к воздействию электрического и магнитного полей,— название гамма-лучей.

Радиоактивность представляет собой самопроизвольный распад атомных ядер и наблюдается у некоторых встречающихся в природе элементов, а также у многих изотопов, полученных искусственным путем в лабораторных условиях. Альфа-лучи состоят из частиц, несущих по два единичных положительных заряда; масса этих частиц в четыре раза больше массы атома водорода. Бета-лучи представляют собой просто поток электронов, а гамма-лучи — очень коротковолновое электромагнитное излучение, обладающее чрезвычайно большой проникающей способностью (табл. 4.2).

До 1909 г. о строении атома высказывались только догадки. Хотя к этому времени уже было известно, что атом содержит электроны и протоны и что радиоактивные лучи возникают откуда-то изнутри атома, никто не мог сказать ничего определенного о расположении этих элементарных частиц в атоме. Одна из гипотез о строении атома была выдвинута Томсоном, установившим отношение заряда электрона к его массе e/m; он полагал, что электроны и протоны равномерно распределены в объеме атома, подобно семечкам в арбузе. О том, как было открыто строение атома, рассказывается в следующем разделе.

Таблица 4.2. *Свойства различных составляющих радиоактивного излучения*

Частица	Заряд	Масса покоя		
	услов. ед.	ед. массы электрона	ат. ед. массы	г
Альфа	+2	4·1836,1	4,0026	$6{,}651 \cdot 10^{-24}$
Бета	−1	1	1/1836	$9{,}11 \cdot 10^{-28}$
Гамма (электромагнитное излучение)	0	0	0	0

4.5. Резерфорд и его ядерная модель строения атома

В 1909 — 1911 гг. Резерфорд совместно с Гейгером (впоследствии изобретателем известного счетчика Гейгера) и студентом Марсденом поставили оригинальные эксперименты, позволившие исследовать внутреннюю структуру атома. Сфокусировав пучок альфа-частиц на поверхность тонкого металлического листка, они наблюдали за тем, что происходит, когда этими летящими с большой скоростью «снарядами» простреливается металлическая фольга. Было установлено, что большая часть альфа-частиц проходит через металл, не изменяя направления, и регистрируется при попадании на флуоресцентный экран, расположенный сзади (рис. 4.7). Однако иногда эти быстро летящие частицы после попадания в фольгу отклонялись, причем в некоторых случаях отклонение было так велико, что частицы поворачивали назад, почти по направлению к их источнику.

Это удивительное открытие привело к мысли о ядерной модели атома: было выдвинуто предположение, что большая часть его массы сосредоточена в центре (ядре), а внешние части атома заняты только электронами. Даже сам Резерфорд, который к тому времени уже был удостоен Нобелевской премии за предшествующие работы, называл это открытие самым невероятным из всего, что случилось с ним за его жизнь. Альфа-частицы, летящие со скоростью, приблизительно равной одной десятой скорости света, попадали в тонкий листок золотой фольги толщи-

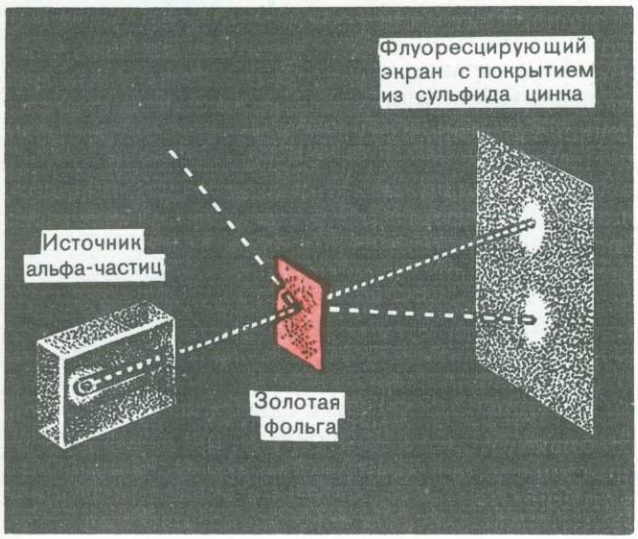


Рис. 4.7. *Схема опыта Резерфорда.*

ной приблизительно в одну тысячу атомов. Поскольку масса альфа-частицы почти в 7500 раз больше массы электрона, столкновения между ними могли вызывать лишь очень незначительные, почти незаметные отклонения альфа-частиц. Следовательно, большая часть массы атома, которая была ответственна за наблюдавшиеся редкие отклонения, должна быть сосредоточена в малой области атома; расчеты показывали, что диаметр этой области равен 1/10 000 диаметра всего атома (рис. 4.8).

Так возникла ядерная модель строения атома — частицы вещества, состоящей из электронов и протонов (а также нейтронов), в которой электроны занимают почти весь ее объем, а большая часть массы сосредоточена внутри крошечного ядра.

В лаборатории Резерфорда было сделано много важных открытий; об одном из них, связанном с определением числа электронов в атоме, рассказывается в следующем разделе.

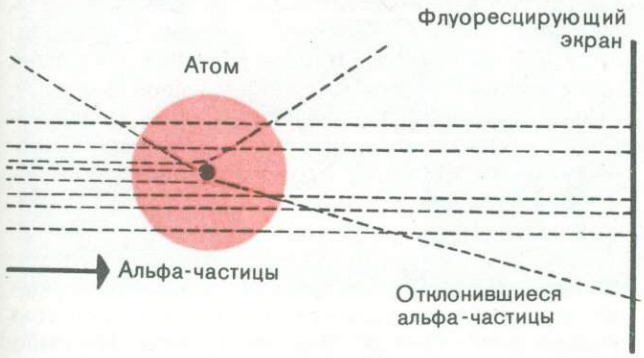


Рис. 4.8. *Взаимодействие альфа-частиц с атомами.*

Эрнест Резерфорд (1871 — 1937) происходил из аристократической английской семьи. Он родился и получил образование в Новой Зеландии, приехал в Англию молодым человеком, затем получил должность профессора в Монреальском университете (Канада), а по возвращении в Англию был назначен заведующим знаменитой Кэвендишской лаборатории, которой руководил в течение многих лет. Одна из его фундаментальных работ по исследованию электромагнитного излучения была впоследствии использована Маркони при разработке беспроволочного телеграфа; он установил природу трех типов лучей, возникающих при радиоактивном распаде, однако наибольшую известность принесли Резерфорду его работы по исследованию строения атома. Он был дважды удостоен Нобелевской премии, первый раз еще в 1908 г., до опытов по прохождению альфа-частиц через золотую фольгу. Резерфорд был не только выдающимся ученым, но также прекрасным научным руководителем, привлекавшим к себе и стимулировавшим работу способных сотрудников своей лаборатории. Можно лишь восхищаться тем, что результаты его измерений размеров атомного ядра, полученные с помощью чрезвычайно простого оборудования, при сравнении с лучшими данными современных измерений до сих пор считаются достаточно точными.

Однажды бюджет лаборатории Резерфорда оказался преждевременно исчерпанным, что, впрочем, случается и с нынешними исследователями. Говорят, что он сказал: «...раз уж мы истратили все деньги, придется теперь уповать только на сообразительность», и опыты по рассеянию альфа-частиц на золотой фольге были успешно завершены.

Опыт, схематически изображенный на рис. 4.7, требовал от исследователей большого терпения. Сотрудники Резерфорда, Марсден и Гейгер, просиживали в лаборатории целую ночь, подсчитывая крохотные вспышки флуоресцентного экрана из сульфида цинка, возникавшие от ударов альфа-частиц. В лабораторном журнале сохранилось такое описание применявшейся при этом методики: «...для проведения опыта нужны два человека, один из них управляет источником излучения, а другой подсчитывает сцинтилляции экрана. Перед началом подсчета наблюдатель должен приучить глаза к темноте в течение получаса... Установлено, что лучше продолжать подсчет в течение минуты, а затем в течение такого же интервала времени давать отдых глазам... Нежелательно вести подсчет больше часа... Результаты становятся ненадежными и ошибочными».

Поражаясь экспериментальному искусству исследователей, отметим, что этот опыт — один из немногих, в которых человек визуально может обнаружить действие единичных микроскопических частиц. Адаптировавшийся в темноте глаз способен реагировать на световой поток, не меньший 100 фотонов в секунду, а вспышки флуоресцентного экрана в опытах Резерфорда обладали интенсивностью как раз такого порядка. За такими вспышками света легко наблюдать в простейшем сцинтиллометре, имеющемся почти во всех физических кабинетах; перед началом наблюдения необходимо в течение некоторого времени приучить глаза к темноте.

4.6. Порядковый номер атома

Мы уже упоминали, что рентгеновские лучи были открыты в 1895 г. и интенсивно изучались в последующие годы. Уже через несколько недель после открытия Рентгена венские врачи стали применять эти лучи в хирургической практике. Свойствам рентгеновских лучей были посвящены

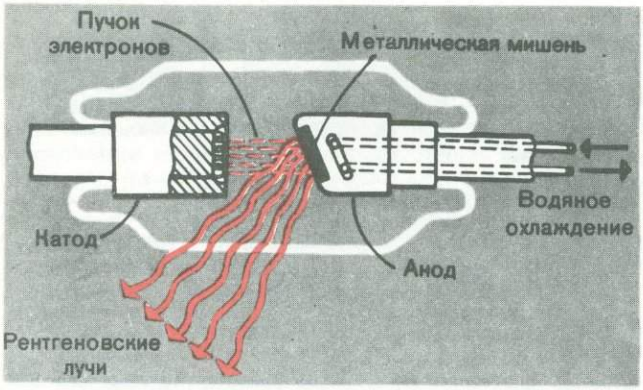


Рис. 4.9. *Устройство рентгеновской трубки.*

фундаментальные исследования, одновременно началось их использование для экспериментальных целей. Оказалось, что рентгеновские лучи незаменимы при определении внутренней структуры кристаллов, порядковых номеров химических элементов и для множества других аналитических задач. Здесь мы рассмотрим, как с помощью рентгеновских лучей устанавливают порядковый номер элемента.

Немного отвлечемся от нашей темы и расскажем о получении рентгеновских лучей. В катодно-лучевой трубке (один из вариантов круксовых трубок, см. рис. 4.1) на пути пучка электронов устанавливают металлическую мишень, как показано на рис. 4.9. В результате столкновения электронов с металлической мишенью образуются рентгеновские лучи, которые проходят сквозь стенки трубки и могут быть исследованы или использованы для какой-нибудь практической цели, например для диагностики заболеваний внутренних органов, в зубоврачебной практике и т. д.

В 1913 г. в лаборатории Резерфорда молодой физик Мозли занимался исследованиями спектров рентгеновских лучей. Мозли обнаружил, что спектр рентгеновских лучей, показанный на рис. 4.10, характеризуется несколькими резкими максимумами, или пиками, налагающимися на непрерывный спектральный фон, подобный тому, который наблюдается в излучении нагретого абсолютно черного тела (см. рис. 2.11). Внимание Мозли привлек тот факт, что при использовании в рентгеновской трубке мишени из различных металлов резкие спектральные пики наблюдались при несколько различных длинах волн. Наиболее интенсивный пик, обозначенный на рисунке K_α, при применении мишени из марганца появлялся при длине волны 2,10 Å, при замене марганцевой мишени на железную пик сдвигался к длине волны 1,93 Å, а в случае кобальтовой мишени обнаруживался при длине волны 1,79 Å и т. д. Мишень из каждого металла вызывала появление спектрального пика при вполне определенной длине волны, однозначно характеризовавшей элемент, из которого была изготовлена мишень. Результаты этих наблюдений представлены на рис. 4.10.

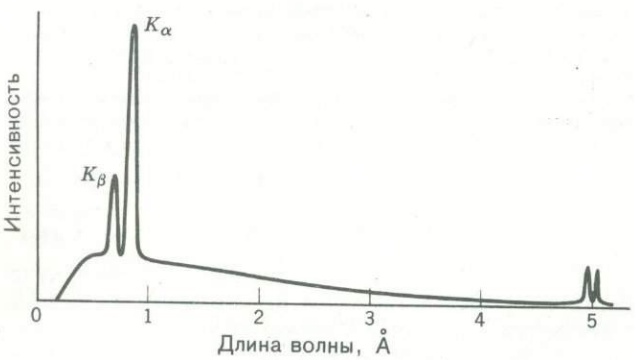


Рис. 4.10. *Рентгеновский спектр излучения, возникающего от металлической мишени из рубидия.*

Из работ Мозли следовало, что с помощью рентгеновских лучей, образующихся при столкновении пучка электронов с металлической мишенью, можно измерить заряд атомного ядра. Именно в этой характеристике заключалось основное различие между атомными ядрами разных элементов, и Мозли назвал ее *порядковым (атомным) номером* элемента (рис. 4.11). Это позволило установить строгую последовательность элементов, не обращаясь к свойствам внешних частей атома, различным спектрам, связанным с его внешними частями (см. разд. 5.1), и к химическим свойствам элементов. Оказалось, что Мозли нашел способ измерения числа единичных положительных зарядов (позднее названных протонами) в атомном ядре. Это открытие позволило разрешить несколько невыясненных вопросов о расположении элементов в периодической системе (которое будет рассматриваться в гл. 6).

Мозли предсказал длину волны рентгеновских лучей, которые должен образовывать элемент под номером 21, открытый лишь впоследствии и названный скандием. Мозли был уверен в своем предсказании, так как он вывел формулу, связывавшую частоту ν максимума K_α в рентгеновском спектре с порядковым номером Z элемента, из которого изготовлена мишень рентгеновской трубки:

$$\nu = 2{,}48 \cdot 10^{15} (Z - 1)^2.$$

После того как был открыт скандий, исследование его рентгеновского спектра подтвердило предсказание Мозли. Это не только доказало правильность представлений, на которых он ос-

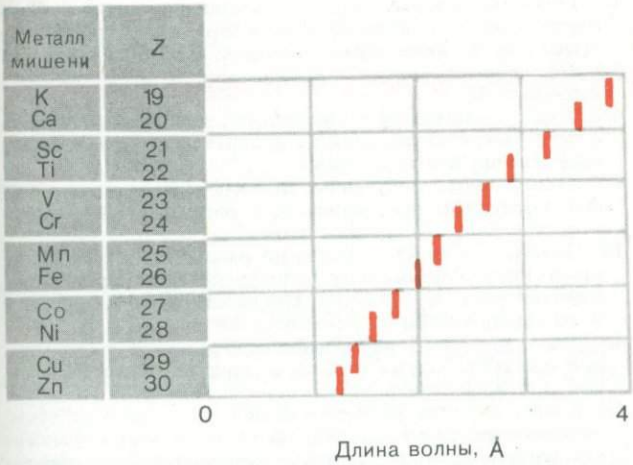


Рис. 4.11. *Длина волны K_α-пика рентгеновского спектра от мишеней из различных металлов.*

новывался, но и привело к тому, что каждый вновь открытый химический элемент стали исследовать подобным образом, чтобы на этом основании точно указать его место в периодической системе.

4.7. Зарождение волновой механики и квантовой теории

Чтобы поглубже разобраться в строении атома, продолжим наше ознакомление с представлениями о квантовании энергии. В разд. 2.7 мы уже упоминали о том, каким образом Планк сумел разрешить проблему, касающуюся энергии излучения, испускаемого абсолютно черным телом. Он высказал предположение о существовании квантов энергии — мельчайших порций энергии, связанной с электромагнитным излучением. Он показал также, что величина кванта энергии пропорциональна частоте излучения, т. е. что $E = h\nu$, где h — постоянная Планка, а ν — частота излучения.

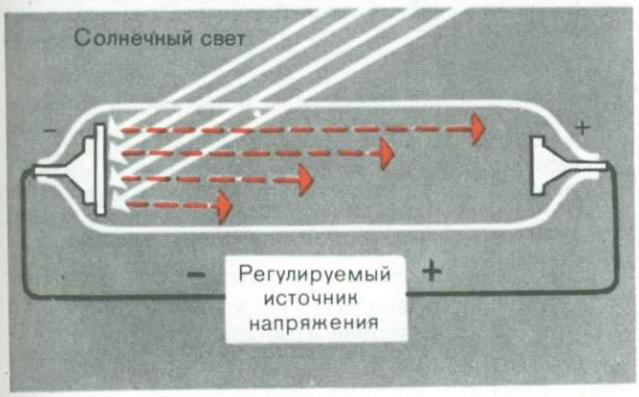


Рис. 4.12. *Схема опыта, демонстрирующего фотоэлектрический эффект.*

Обратимся теперь к рассмотрению другого явления, называемого фотоэлектрическим эффектом. Наверное, каждому случалось видеть пропускные автоматы в метро, снабженные «электрическим глазом», или такие светометрические устройства, как фотоэкспонометры (иногда встраиваемые в фотоаппараты), которые применяются для определения правильной экспозиции при фотографировании. Чтобы понять, на чем основано действие этих приспособлений, рассмотрим опыт, подобный одному из тех, которые привели к открытию в 1905 г. знаменитого закона Эйнштейна, за что ему впоследствии была присуждена Нобелевская премия.

Если подключить круксову трубку с вольфрамовым катодом к источнику тока, как показано на рис. 4.12, то при достаточном напряжении между двумя электродами электроны будут вырываться из катода (отрицательного электрода) и перемещаться вдоль трубки к аноду (положительному электроду), образуя катодные лучи. Если теперь медленно снижать напряжение между электродами до тех пор, пока не прекратится образование катодных лучей, то наш прибор будет подготовлен к проведению интересного опыта. Осветим солнечным светом вольфрамовый электрод — при этом обнаружится, что электроны снова начнут перемещаться к положительному электроду. Экспериментируя подобным образом, мы убедимся, что в этом опыте важную роль играет длина волны света, которым освещают катод. Оказывается, что видимая часть солнечного света не вызывает появления тока; электроны покидают атомы вольфрама только под действием ультрафиолетовой части солнечного света. Если же изготовить катод из цезия или калия, то электроны будут вырываться из него под действием оранжевого или желтого света. Другими словами, для выбивания электронов из вольфрама необходима большая энергия или частота излучения, чем для выбивания электронов из калия.

Основываясь на результатах таких экспериментов, Эйнштейн пришел к выводу, что свет состоит из отдельных частиц, обладающих определенной энергией и вызывающих фотоэлектрический эффект; эти частицы получили название *фотонов*. Эти представления относятся к проблеме взаимодействия между светом и отдельными атомами и вытекают из идеи Планка о квантовании энергии. Если воспользоваться уравнением Планка для описания энергии фотона, $E = h\nu$, то

можно представить себе, что фотон, соударяющийся с атомом металла, должен обладать достаточной энергией, чтобы заставить электрон покинуть атом. Электрон вылетает из атома, обладая некоторым количеством кинетической энергии. Баланс энергии при фотоэлектрическом эффекте описывается уравнением Эйнштейна

$$E = h\nu = W + \frac{1}{2}mv^2$$

E	$h\nu$	W	$\frac{1}{2}mv^2$
энергия излучения	произведение постоянной Планка на частоту	работа выхода электрона из металла	кинетическая энергия вылетающих электронов

Работа выхода W представляет собой количество энергии, требуемое для удаления электрона из атома металла. В приведенной записи указывается, что величина h—это постоянная Планка, однако в свое время потребовалось определить ее значение, и лишь спустя несколько лет после вывода уравнения Эйнштейна Милликен экспериментальным путем установил, что оно совпадает со значением постоянной, введенной Планком при описании излучения абсолютно черного тела.

Таким образом, результаты двух независимых экспериментов убедительно подтверждают представления о квантовой природе света. Однако существует много других экспериментов, в которых свет проявляет волновые свойства. Но споры о том, представляет ли собой свет волны или фотоны, давно улеглись, потому что было найдено удобным использовать оба эти представления. При взаимодействии с макроскопическими объектами свет проявляет такие свойства, что его можно рассматривать как волновой процесс, но при взаимодействии света с атомами или при образовании света атомами удобнее пользоваться представлением о фотонах. В следующей главе мы убедимся, насколько важную роль играют представления о квантовании энергии и о фотонах при описании строения атома.

Упражнения

А

4.1. Перечислите свойства электрона, которые наблюдаются при образовании катодных лучей в круксовой трубке.

4.2. Опишите эксперименты, на основании которых было определено отношение величины заряда электрона к его массе e/m, а также заряд электрона e^-

4.3. Что общего между символами p и H^+ и чем они отличаются?

4.4. В чем заключается преимущество использования масс-спектрометра по сравнению с аналитическими весами при определении атомных масс?

4.5. Какие данные, полученные при изучении радиоактивности, послужили основанием для развития современных представлений о строении атома?

4.6. Почему опыты Резерфорда по рассеянию альфа-частиц при их прохождении сквозь золотую фольгу сыграли столь важную роль в развитии современных представлений о строении атома?

4.7. Чем отличается порядковый номер элемента от его атомной массы? Какая из этих характеристик является основной при идентификации каждого элемента?

4.8. Каким образом из исследования рентгеновских лучей, возникающих при бомбардировке электронами мишени из какого-либо элемента, можно определить порядковый номер этого элемента?

4.9. Опишите два классических эксперимента, свидетельствующих о том, что свет (электромагнитное излучение) может рассматриваться как поток фотонов или квантов.

Б

4.10. Сколько электронов приходится на одну электростатическую единицу заряда (эл.-стат. ед.)?

4.11. Электростатическая единица заряда определяется как такое количество электрического заряда, которое действует с силой 1 дина на эквивалентное количество заряда, находящееся от него на расстоянии 1 см. Какая сила действует между двумя электронами, находящимися друг от друга на расстоянии 1 см?

4.12. Сколько нейтронов приходится на 1 кг массы?

4.13. Определите атомную массу хлора, пользуясь данными о его изотопическом составе: 76% изотопа ^{35}Cl с атомной массой 34,9794 и 24% изотопа ^{37}Cl с атомной массой 36,9772.

В

4.14. Идея опыта Милликена заключалась в том, чтобы уравновесить силу действия электрического поля на заряженную капельку масла и вес этой капли, так чтобы она оставалась неподвижной во взвешенном состоянии. Если при указанных условиях напряженность электрического поля E равна $1{,}92 \cdot 10^5$ Н/Кл, а радиус капли $1{,}64 \cdot 10^{-4}$ см (плотность масла равна 0,851 г/см^3), чему равен заряд капли?

4.15. В одной из серий наблюдений в опыте Милликена заряд на одной и той же капле масла изменялся и имел следующие значения (в кулонах): $6{,}563 \cdot 10^{-19}$, $8{,}204 \cdot 10^{-19}$, $11{,}50 \cdot 10^{-19}$, $13{,}13 \cdot 10^{-19}$, $16{,}48 \cdot 10^{-19}$, $18{,}08 \cdot 10^{-19}$. Определите значение заряда электрона на основании приведенных данных.

4.16. Поток солнечной энергии достигает поверхности Земли с интенсивностью приблизительно 40 ккал/м^2 в 1 мин. Полагая, что средняя длина волны солнечного излучения равна 550 нм, определите, сколько фотонов попадает на 1 м^2 земной поверхности каждую минуту.

5. СТРОЕНИЕ АТОМА

Есть веские причины считать, что атомы представляют собой мельчайшие «кирпичики», из которых построены все вещества. Перейдем теперь к обсуждению строения самих атомов. В гл. 4 было рассказано о том, что атомы состоят из электронов, протонов и нейтронов и что масса атома почти полностью сосредоточена в его ядре. Мы познакомились также с некоторыми свойствами света и установили, что в одних случаях его можно рассматривать как волновой процесс, а в других — как поток частиц (корпускул), энергия которых квантована.

При изучении химии сведения о строении атома позволяют глубже разобраться в химических свойствах веществ. Многие сложные химические проблемы находят простое объяснение, если принять во внимание основные особенности строения атомов. В частности, мы убедимся, что движущая сила химических реакций обусловлена свойствами электронов, находящихся в самых внешних частях атомов.

Каким образом создается картина внутреннего строения атома, или, как говорят, его модель? Допустим, что вы никогда раньше не видели часы и хотите узнать, как они устроены. Внимательно наблюдая за ними, вы обнаружите, что стрелки часов медленно перемещаются, а сами они издают ритмичные звуки. На следующий день вы увидите, что часы остановились, но обнаружив у них сбоку маленькую кнопку, вы сможете завести часы, и они пойдут снова. Даже не поднимая заднюю крышку часов и не заглядывая внутрь, вы сможете сделать вывод, что какой-то механизм, заключенный в часах, постепенно расходует энергию, которая время от времени поступает в часы при их заводе. По-видимому, эта энергия каким-то образом сохраняется в часах и ее хватает на тот период времени, в течение которого они идут. В конце концов вы сумеете открыть часы и рассмотреть маленькие шестеренки и пружинки, но еще до того, как вы сделаете это, можно охарактеризовать действие часов, установив взаимосвязь между поступающей в них и расходуемой ими энергией, а также между продолжительностью действия часов и количеством поступающей в них энергии.

Аналогично этому мы можем узнать многое о внутреннем строении атома, не разбирая его на части, а просто наблюдая за тем, что происходит с атомом, в который извне поступает энергия. Мы можем «завести» атом (подобно тому как заводят часы) путем нагревания вещества или электрического возбуждения. Таким образом мы получим первые сведения о том, что происходит внутри атома.

5.1. Атомные спектры

Поместим в стеклянную трубку с электродами на концах немного газообразного водорода, так чтобы давление внутри трубки было значительно ниже атмосферного, а затем будем пропускать через трубку электрический ток под высоким напряжением. Наш прибор отличается от рекламных неоновых трубок, которые можно увидеть на оживленных городских улицах, только тем, что внутри него находится водород. Неоновые трубки светятся оранжево-красным светом, а водород дает бледно-голубое свечение. При пропускании света от трубки через призму (см. рис. 2.7) наблюдается спектр, состоящий из отдельных линий; этот спектр показан на рис. 5.1. На самом деле спектр образуется атомами H, возникающими из молекул H_2 при электрическом разряде в газе. Оранжево-красное свечение неоновых трубок также дает спектр, состоящий из отдельных спектральных линий. Такие спектры существенно отличаются от непрерывного многоцветного спектра, присущего излучению абсолютно черного тела, с которым мы познакомились в гл. 2.

Впервые атомные спектры наблюдал Мелвилл около 1750 г.; он смешивал различные соли с горючими веществами, поджигал эту смесь и пропускал свет от ее пламени через щель и призму. После изобретения в 1859 г. спектроскопа были тщательно измерены длины волн спектральных линий многих химических элементов. Шведский ученый Ангстрем измерил длины волн четырех спектральных линий атомарного водорода. Никому не известный школьный учитель из Швейцарии Бальмер установил уравнение, выра-

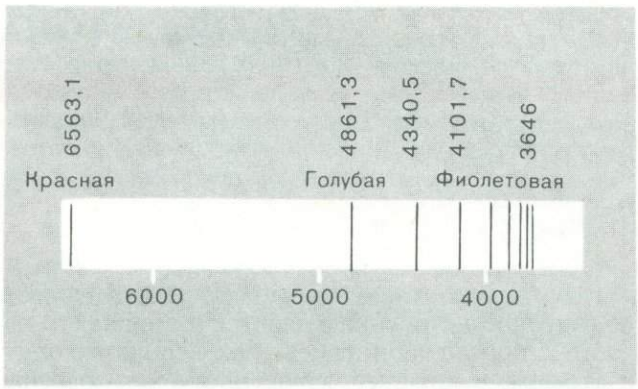


Рис. 5.1. *Спектр атомарного водорода.*

жающее длины волн этих линий через ряд целых чисел:

$$\lambda\,(\text{м}) = C\left(\frac{n^2}{n^2 - 2^2}\right), \qquad (5.1)$$

где C — постоянная, а n — целое число, принимающее значения 3, 4, 5, 6. Пользуясь значением постоянной Бальмера $C = 3{,}6456 \cdot 10^{-7}$ м, можно вычислить длины волн всех линий в видимой части спектра водорода. Бальмер вычислил по этому уравнению длины волн других линий спектра атомарного водорода, которые впоследствии были обнаружены почти в точности там, где он предсказывал.

Когда в спектре водорода были обнаружены дополнительные линии, как в видимой, так и в ультрафиолетовой и инфракрасных областях, уравнение Бальмера было модифицировано с тем, чтобы охватить все эти линии. Уравнение, применяемое в настоящее время для этой цели, называется уравнением Ридберга; оно связывает величину, обратную длине волны спектральной линии (называемую волновым числом), с разностью величин, обратных квадратам двух целых чисел:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_{\text{H}}\left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right), \qquad (5.2)$$

где R_{H} — постоянная Ридберга; в случае водорода постоянная Ридберга равна 109 677,6 см^{-1}. Величины n_f и n_i — целые числа, причем во всех случаях n_i больше n_f. Если $n_f = 1$, а n_i принимает значения 2, 3, 4, ..., вычисленные длины волн соответствуют серии спектральных линий водорода в ультрафиолетовой области. Если n_f больше 2, длины волн спектральных линий соответствуют инфракрасной области.

Уравнение Ридберга применимо также к спектрам других элементов, но с другими значениями постоянной Ридберга. То, что казалось Бальмеру лишь математическим упражнением, а впоследствии было усовершенствовано Ридбергом, стимулировало дальнейшее изучение атомных спектров. Подмеченная этими исследователями закономерность явилась предвестником больших открытий фундаментального значения. Однако лишь следующее поколение ученых сумело понять, что линейчатые спектры представляют собой ключ к отгадке поведения электронов в атомах. Познакомимся теперь с тем, как был сделан следующий большой шаг в развитии современной теории атома.

5.2. Бор и его модель атома

В предыдущем разделе мы узнали, что излучение возбужденных атомов водорода обладает линейчатым спектром, причем длины волн его спектральных линий подчиняются уравнению Ридберга. Зададимся теперь вопросом: какова связь между длинами волн этих спектральных линий и энергией электронов в атоме?

Правильная модель атома должна объяснять многие экспериментальные наблюдения над атомами, такие, как, например, фотоэлектрический эффект, электропроводность газов, электрическая нейтральность атомов, образование рентгеновских лучей, результаты опытов Резерфорда по рассеянию альфа-частиц.

До 1912 г. выдвигались модели строения атома, которые были лишь частично удовлетворительными. Томсоновская модель, согласно которой атом должен быть похож на арбуз, представляла собой первую попытку как-то описать положение электронов в атоме, но эта модель не позволяла объяснить многие свойства атомов. Резерфорд выдвинул модель атома, предполагающую вращение электронов вокруг ядра по орбитам (рис. 5.2). Если обозначить заряд электрона q_1, а заряд протона (ядра атома водорода) q_2, массу электрона m и радиус орбиты r, то выполняется условие

$$\underset{\substack{\text{сила электростатического} \\ \text{притяжения}}}{\frac{q_1 q_2}{r^2}} = \underset{\text{центробежная сила}}{\frac{mv^2}{r}}. \qquad (5.3)$$

Кулоновская сила притяжения между электроном и положительно заряженным ядром должна удерживать электрон на орбите, точно компенсируя центробежную силу, действующую на электрон при его движении по круговой орбите

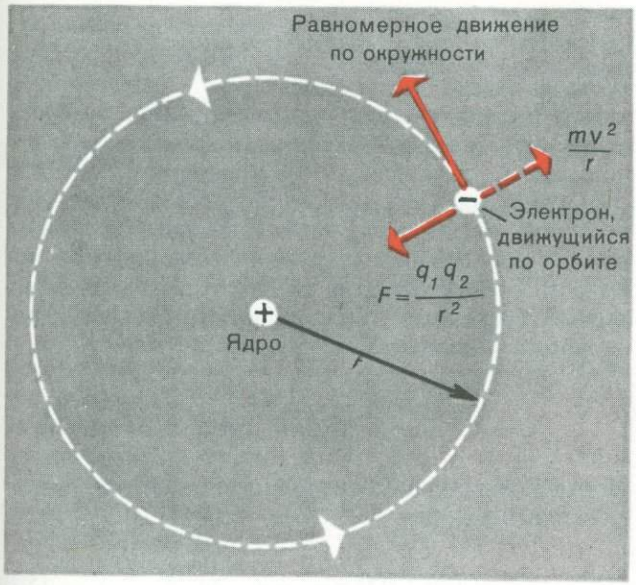


Рис. 5.2. *Силы, действующие на электрон при его движении по орбите.*

радиусом r со скоростью v. Предполагалось, что, приобретая или отдавая энергию, электрон переходит по спирали на большую или меньшую орбиту. Но такая модель не могла объяснить происхождения атомных спектров, поскольку электрон, движущийся по спирали, должен давать излучение с непрерывным спектром, а не с линейчатым, который характерен для атомов.

Удачное объяснение строения атома предложил в 1913 г. Нильс Бор, который прославился этой и другими работами в области атомной физики. Бор свел воедино несколько хорошо установленных, но разобщенных фактов и теорий — линейчатую структуру атомных спектров, классическую механику, электростатику и новую идею Планка о квантовании энергии [см. уравнение (2.5)]. Согласно выдвинутой Бором модели, электрон в атоме водорода приобретает или теряет энергию только целочисленными квантами. При этом электрон перескакивает с одного энергетического уровня на другой, скажем с E_1 на E_2, и поглощаемое или испускаемое атомом в результате этого излучение должно обладать такой частотой, чтобы выполнялось соотношение

$$E_2 - E_1 = nh\nu, \qquad (5.4)$$

где n — целое число. Изменение энергии атома происходит внезапно при перескоке электрона с одной орбиты на другую, большего или меньшего радиуса в зависимости от того, поглощается или испускается атомом излучение. Уравнение (5.4) хорошо объясняет линейчатый характер атомных спектров.

Поглощение и испускание излучения атомами при изменении энергетического состояния их электронов лежит в основе действия лазера (слово «лазер» составлено из первых букв английских слов, описывающих принцип действия этого устройства — усиление света при стимулированном испускании излучения). В обычных условиях атом, поглотивший энергию, быстро испускает фотон и возвращается в основное состояние . В лазере интенсивный источник внешней энергии, например электрический разряд в газовой трубке, поддерживает большое число атомов в одном из возбужденных состояний. В этих условиях один фотон, самопроизвольно испущенный каким-либо возбужденным атомом, заставляет другие возбужденные атомы испускать фотоны, которые в точности совпадают по фазе, т. е. когерентны, с исходным фотоном и имеют совершенно одинаковую с ним длину волны. Эти фотоны в свою очередь стимулируют испускание фотонов новыми атомами, и возникает каскадный процесс испускания фотонов. В результате образуется когерентный волновой фронт фотонов, имеющих одинаковую длину волны и одинаковую фазу. Лазеру придают цилиндрическую форму, а на его концах помещают два параллельных зеркала, образующих оптический резонатор. Одно из зеркал делают полупрозрачным, и оно пропускает часть когерентного излучения лазера.

Специальный подбор веществ позволил разработать лазеры, которые испускают излучение не только в видимой области спектра. Например, лазер, в котором используется CO_2, испускает излучение в инфракрасной области и представляет собой исключительно удобный инструмент для резки и сверления отверстий в сверхтвердых материалах, таких, как алмаз. Разработаны и другие лазеры, используемые для различных целей, в частности для нужд связи.

Бор не только вывел уравнение (5.4), но также показал, что радиусы разрешенных орбит, отвечающих различным энергетическим уровням электрона в атоме водорода, выражаются через постоянную Планка h, массу электрона m и его заряд e следующим образом:

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 me^2}, \qquad (5.5)$$

где n — положительное целое число, называемое *квантовым числом*. Подставляя в выражение (5.5) $n = 1$ и значения величин h, m и e, мы найдем, что радиус атома водорода r равен 0,53 Å. Этот радиус соответствует орбите с минимальной энергией, т. е. так называемому *основному состоянию* модели атома водорода. Подстановка в выражение (5.5) более высоких значений квантового числа n дает радиусы орбит с большей энергией (более высоких энергетических уровней) атома водорода. Поскольку радиусы орбит определяются квадратом числа n, они последовательно возрастают в отношении 1:4:9:16 и т. д. На рис. 5.3 схематически изображена модель Бора атома водорода и показана зависимость радиусов орбит от квантового числа n.



Рис. 5.3. *Энергии и радиусы орбит электрона в атоме водорода в соответствии с моделью Бора.*

Интересно проследить за тем, как Бор применил положения классической механики к описанию поведения электрона в атоме водорода. Он воспользовался определениями кинетической энергии частицы [К. Э. $= 1/2\,(mv^2)$] и потенциальной энергии электрона (П. Э. $= q_1 q_2/r$, где q_1 — заряд электрона, q_2 — заряд протона, а r — расстояние между электроном и протоном). Кинетическая энергия электрона определяется скоростью его движения по орбите, а потенциальная энергия — положением электрона относительно ядра.

Подставляя $q_1 = -e$, $q_2 = e$, получим для потенциальной энергии выражение

$$\text{П. Э.} = -e^2/r.$$

Полная энергия электрона $E = \text{К. Э.} + \text{П. Э.}$, т. е.

$$E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{r}.$$

Из уравнения (5.3), умножая обе его части на r, находим

$$\frac{q_1 q_2}{r} = mv^2$$

или

$$\frac{e^2}{r} = mv^2.$$

Таким образом, полная энергия атома водорода равна

$$E = \frac{1}{2}\frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r} = -\frac{1}{2}\frac{e^2}{r}.$$

Поскольку e — постоянная величина, из полученного уравнения следует, что энергия электрона в атоме водорода зависит только от радиуса орбиты; чем меньше орбита, тем меньше его полная энергия.

Бор показал, что входящее в уравнения (5.4) и (5.5) целое число n имеет непосредственное отношение к целым числам в уравнении Ридберга (5.2). Пользуясь предложенной им моделью, Бор получил выражение, определяющее волновые числа $\bar{\nu}$ спектральных линий атомарного водорода. В это выражение входит масса электрона m и его заряд e, а также скорость света c и постоянная Планка h

$$\bar{\nu} = \frac{2\pi me^4}{ch^3}\left\{\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right\}\text{см}^{-1}. \qquad (5.6)$$

Подставляя в уравнение (5.6) значения величин m, e, c и h, получим

$$\bar{\nu} = 109\,737\left\{\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right\}\text{см}^{-1}. \qquad (5.7)$$

Вычисленное таким образом значение постоянной Ридберга лишь незначительно отличается от ее экспериментального, спектроскопического значения (109 677,58 см^{-1}). Несовпадение этих значений может быть объяснено тем, что, согласно предположению Бора, ядро атома водорода находится в покое, а электрон вращается вокруг него. Однако в любой системе, состоящей из двух тел, на самом деле должно происходить вращение каждого из них вокруг их общего центра масс. После учета поправки к теоретическому значению постоянной Ридберга, обусловленной указанной причиной, оно стало гораздо лучше соответствовать экспериментальному значению этой величины.

В качестве примера системы двух тел, вращающихся относительно общего центра масс, можно привести Землю и Луну. Их вращение происходит вокруг центра, не совпадающего с центром Земли, а отстоящего от него приблизительно на 1500 км; период обращения Земли и Луны вокруг этого центра составляет 28 дней. Несовпадением центра масс системы Земля — Луна с центром Земли объясняется то, что Земля движется вокруг Солнца не по «ровной» траектории, а петляет из стороны в сторону. Бор ввел поправку на аналогичный эффект в модель атома водорода и получил гораздо более точное значение постоянной Ридберга, практически совпадающее с ее экспериментальным значением. После этого модель атома водорода Бора получила широкое признание.

Большой заслугой Бора является то, что его модель позволила понять смысл целых чисел n_i и n_f в уравнении Ридберга: эти числа указывают номера исходного и конечного энергетических уровней, между которыми осуществляется переход электрона при поглощении или испускании

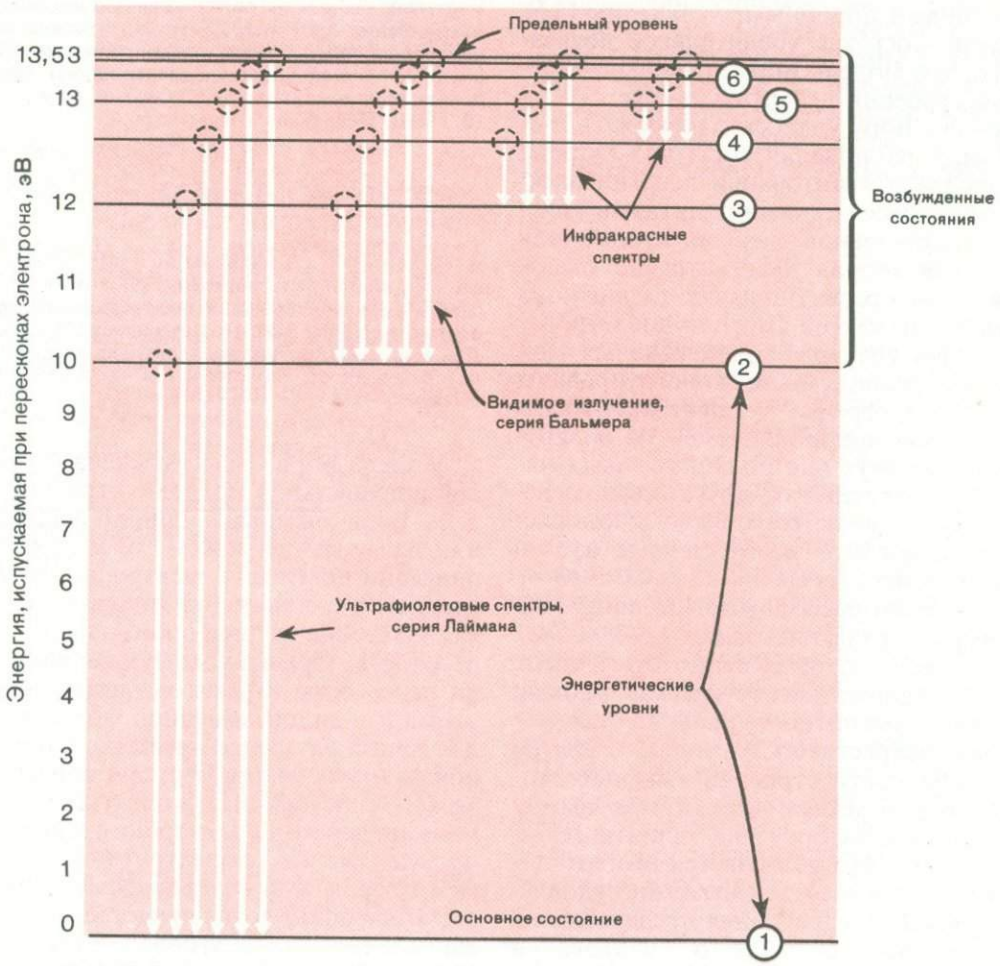


Рис. 5.4. *Переходы между энергетическими уровнями атома водорода.*

света. На рис. 5.4 показано, к каким частям спектра относится излучение, связанное с этими переходами, или перескоками, электрона. Энергия перехода выражается в электронвольтах; электронвольт (эВ) представляет собой энергию электрона, приобретаемую им под воздействием электрического поля с разностью потенциалов 1 В. 1 эВ эквивалентен $1{,}60 \cdot 10^{-19}$ Дж, или $1{,}60 \cdot 10^{-12}$ эрг.

Пользуясь рис. 5.4, рассмотрим переход электрона с третьего энергетического уровня атома водорода на его второй энергетический уровень; этому переходу соответствует испускание спектральной линии с волновым числом $\bar{\nu} = 15\,233{,}03\ \text{см}^{-1}$ (см. рис. 5.3). Изменение энергии, которым сопровождается этот переход, согласно данным рис. 5.4, равно 1,89 эВ и приходится на видимую часть серии Бальмера. Другие спектральные линии той же серии соответствуют переходам на второй энергетический уровень с четвертого, пятого, шестого и следующих уровней. Ультрафиолетовые спектральные линии возникают в результате переходов электрона с различных энергетических уровней на основной, или первый ($n = 1$), уровень атома водорода. Поскольку числа n_i и n_f могут принимать любые положительные целые значения (в спектрах испускания должно выполняться условие $n_i > n_f$), в каждой серии может содержаться бесконечное число спектральных линий. Однако при больших значениях n_f расстояния между энергетическими уровнями становятся настолько малыми, что спектральные линии постепенно сгущаются и трудно различимы в отдельности. Для водорода удается зарегистрировать около 40 спектральных линий в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной частях спектра. Положения всех этих линий в спектре описываются математиче-

скими выражениями, подобными уравнению (5.6). Это рассматривалось как убедительное доказательство того, что модель Бора правильно передает картину строения атома водорода.

Казалось бы, Бору удалось согласовать экспериментальные наблюдения спектра водорода с представлением о квантовании энергии электрона в атоме и классическими понятиями кинетической и потенциальной энергии. Выдвинутая им оригинальная теория действительно оказалась важной вехой в развитии науки. Однако она была обречена, так как не смогла удовлетворительно объяснить спектры более тяжелых элементов. Например, когда были сконструированы улучшенные спектрографы, в спектрах атомов более тяжелых, чем водород, элементов обнаружились группы из двух или большего числа линий, которые отстоят друг от друга всего на несколько ангстрем. Кроме того, было установлено, что, если поместить возбужденные атомы в магнитное поле, некоторые линии расщепляются на группы близко расположенных линий (это явление получило название *эффекта Зеемана*). Очевидно, в тяжелых атомах существуют очень близко расположенные энергетические уровни, а в присутствии магнитного поля из них появляются новые энергетические уровни. Попытки учесть эти особенности строения тяжелых атомов, модифицировав модель Бора путем замены некоторых из круговых орбит на эллиптические, не привели к успеху. Это объясняется тем, что поведение электронов в атоме невозможно удовлетворительно объяснить, соединяя представления классической физики с идеей о квантовании энергии.

Удивительно даже то, что модель Бора позволила столь успешно объяснить строение атома водорода, поскольку впоследствии обнаружилось, что поведение таких микроскопических частиц, как электроны и протоны, подчиняется совершенно необычным законам. Согласно установленному в 1926 г. Гейзенбергом знаменитому *принципу неопределенности*, невозможно одновременно с одинаково большой точностью указать положение частицы и ее импульс (произведение массы на скорость). Другими словами, если мы определяем с большой точностью положение частицы, то приходится пожертвовать некоторой информацией о ее скорости. Если же мы достаточно точно определяем скорость частицы, то нельзя ожидать, что при этом удастся точно установить ее положение. Зависимость между неопределенностями положения и скорости частицы описывается следующим образом. Обозначим неопределенность положения частицы Δx, а неопределенность ее импульса Δp, тогда произведение этих двух неопределенностей приблизительно равно постоянной Планка h, т. е.

$$\Delta x \Delta p \approx h.$$

Учитывая, что для частицы с заданной массой m имеет место соотношение $\Delta p = m\Delta v$, допустим, что мы рассматриваем микроскопическую частицу диаметром 1 мкм (10^{-6} м) с массой $1 \cdot 10^{-13}$ г и при помощи электронного микроскопа определяем ее положение с точностью до 1,0 нм (10^{-9} м, или 10^{-7} см). Исходя из того, что

$$\Delta x \Delta v \approx \frac{h}{m} \approx \frac{6 \cdot 10^{-27}\ \text{г} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}}{1 \cdot 10^{-13}\ \text{г}} = 6 \cdot 10^{-14}\ \text{см}^2/\text{с}$$

и что $\Delta x = 10^{-7}$ см, находим $\Delta v = 6 \cdot 10^{-7}$ см/с. Это означает, что если мы захотим определить положение данной частицы спустя одну секунду, то сможем установить его лишь с точностью до $1{,}2 \cdot 10^{-6}$ см, что превышает 1 % диаметра частицы. Для еще меньших частиц, таких, как электроны и протоны, неопределенность положения и скорости становится еще большей.

Модель Бора была заменена более современной и правильной моделью строения атома. Модель Бора оказалась принципиально неверной, и поэтому мы не можем более пользоваться при описании поведения электрона в атоме представлением о его движении по орбитам и о перескоках электрона с одной орбиты на другую. Однако некоторые термины, присущие модели Бора, были перенесены в квантовомеханическую модель атома и в видоизмененной форме используются для описания энергетических состояний электронов в атомах. Например, при описании энергетического состояния используется термин *орбиталь*, но переходы электрона с одной орбитали на другую уже не рассматриваются как *перескоки* между орбитами с различными радиусами. Вместо этого пользуются представлениями о квантованных изменениях углового момента электрона. Наглядные картинки, изображавшие строение различных частей атома, уступили место его математическому описанию, однако оказалось, что эти новые представления о строении атома позволяют правильно описывать и даже предсказывать физические и химические свойства элементов. Преимущества новой модели были признаны и самим Бором, который в 1920-х гг. присоединился к последователям квантовомеханического описания атома.

Несмотря на то что предложенная Бором модель строения атома оказалась принципиально неверной, он продолжал пользоваться большим научным авторитетом, так как именно им был проложен путь, по которому последовали те, кто применил квантовые представления к описанию поведения электрона. Сам Нильс Бор также внес огромный вклад в разработку новых моделей и оказал большое влияние на развитие теоретической физики на долгие годы. В начале второй мировой войны ему удалось тайно бежать из оккупированной немецкими фашистами Дании в США, где он принимал участие в Манхеттенском проекте—создании атомной бомбы. Бора окружали десятки ученых с мировым именем,

но все они продолжали с уважением называть его «дядюшкой Ником» (уменьшительное от псевдонима Николас Бейкер, которым пользовался Бор в военное время в целях соблюдения секретности).

5.3. Квантовомеханическая модель атома

В разд. 2.8 было рассказано о том, что электромагнитное излучение обладает двойственным характером—волновым или корпускулярным—в зависимости от того, какое свойство подвергается исследованию, и от используемого при этом способа наблюдения. В 1923 г. французский физик Луи де Бройль выдвинул смелое предположение о том, что все виды материи обладают волновыми свойствами. Он пришел к выводу, что если масса превращается в энергию в соответствии с уравнением Эйнштейна $E = mc^2$, то эта энергия должна характеризоваться частотой, описываемой соотношением Планка $E = h\nu$. Отсюда следует, что

$$mc^2 = h\nu \tag{5.8}$$

или после подстановки вместо ν эквивалентного выражения c/λ

$$mc^2 = \frac{hc}{\lambda}, \tag{5.9}$$

что дает

$$mc = \frac{h}{\lambda}. \tag{5.10}$$

В более общем случае де Бройль предложил заменить в этом уравнении скорость света c на скорость материальной частицы v

$$mv = \frac{h}{\lambda}. \tag{5.11}$$

Полученное соотношение показывает, что импульс частицы mv обратно пропорционален ее длине волны.

Согласно постулату де Бройля, любая движущаяся частица или предмет обладают волновыми свойствами и могут быть охарактеризованы длиной волны и частотой, связанной с их движением. Достаточно большим объектам, с которыми мы привыкли иметь дело в повседневной жизни, соответствуют чрезвычайно малые длины волн; например, для винтовочной пули массой 25,0 г, движущейся со скоростью $9{,}00 \cdot 10^4$ см/с, имеем

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6{,}62 \cdot 10^{-27}\ \text{эрг} \cdot \text{с}}{25{,}0\ \text{г} \cdot 9{,}00 \cdot 10^4\ \text{см/с}} = 2{,}94 \cdot 10^{-33}\ \text{см}.$$

Такая величина слишком мала, чтобы ее можно было измерить. Однако частицы микромира, к которым принадлежат атомы и субатомные частицы, движущиеся с высокими скоростями, обладают вполне измеримыми длинами волн. Так, электрон, движущийся со скоростью $3{,}00 \cdot 10^8$ см/с, характеризуется длиной волны

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6{,}62 \cdot 10^{-27}\ \text{эрг} \cdot \text{с}}{9{,}1 \cdot 10^{-28}\ \text{г} \cdot 3{,}00 \cdot 10^8\ \text{см/с}} = 2{,}4 \cdot 10^{-8}\ \text{см} = 2{,}4\ \text{Å}.$$

Предположение де Бройля получило экспериментальное подтверждение для малых частиц, таких, как электроны и нейтроны, когда удалось обнаружить дифракцию этих частиц на периодической решетке кристаллов и на газовых молекулах.

В 1926 г. идея де Бройля позволила австрийскому физику Эрвину Шрёдингеру приспособить общее уравнение, описывающее волновое движение, к условиям, которые существуют для электрона в атоме водорода. В этой книге не рассматриваются вывод и решение уравнения Шрёдингера, однако мы остановимся на ограничениях, которые оно накладывает на электронные волны в атоме, и воспользуемся решениями этого уравнения для описания строения атомов, а также их физических и химических свойств.

Чтобы электрон в атоме обнаруживал волновые свойства, он должен подчиняться определенным ограничениям, которые не налагаются на волну, распространяющуюся в пространстве. Из уравнения Шрёдингера следует, что электронная волна в атоме должна быть независимой от времени; другими словами, электрон в атоме образует стоячую, неподвижную волну. Каким бы ни был путь электрона вокруг ядра, вдоль каждой орбиты (длиной $2\pi r$) должно укладываться целое число волн, т. е. должно выполняться условие $2\pi r = n\lambda$, где n — целое число. Если бы это условие не выполнялось, интерференция разрушила бы устойчивую волновую картину движения электрона. На рис. 5.5 схематически изображены две возможные стоячие волны с $n = 5$ и 6 соответственно. Естественно, здесь показаны лишь два из множества возможных типов волн, удовлетворяющих указанному условию.

Шрёдингер установил дифференциальное уравнение, описывающее электронную волну. В этом уравнении учитывается корпускулярный характер электрона [причем принимается во внимание уравнение де Бройля (5.11)], его потенциальная энергия, заряд и масса. Уравнение Шрёдингера представляет собой сложное дифференциальное уравнение. Его точные решения получены всего для нескольких случаев, но приближенные решения удалось получить даже для

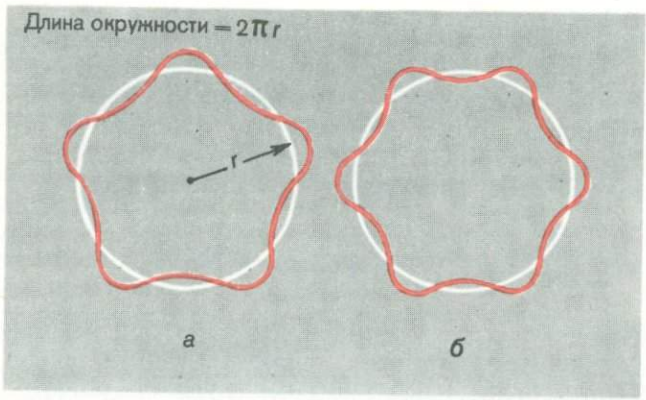


Рис. 5.5. *Стоячие волны, соответствующие различным орбиталям.*

а) $n = 5$; б) $n = 7$.

сложных, многоэлектронных атомов. Здесь не будут рассматриваться математические подробности, относящиеся к этим решениям, но одно из них обсуждается довольно подробно, чтобы показать, какие сведения оно дает об энергии и электронном распределении в атоме.

Для решения уравнения Шрёдингера применяется метод разделения переменных, используемый обычно при решении дифференциальных уравнений. Исходное уравнение преобразуют таким образом, чтобы в одной из его частей оставалась всего одна переменная, после чего обе части уравнения полагают равными некоторой постоянной величине. Этот процесс повторяют до тех пор, пока не получится ряд уравнений, каждое из которых содержит всего по одной переменной. Таким образом, приходится ввести всего три постоянные, называемые *квантовыми числами* и обозначаемые n, l и m. Каждое из этих квантовых чисел может принимать множество различных значений и каждой разрешенной (особыми правилами) комбинации этих значений соответствует одно из решений волнового уравнения (уравнения Шрёдингера), называемое *волновой функцией*.

Хотя квантовые числа могут принимать множество значений, на эти значения налагаются определенные ограничения, обусловленные характером задачи. Приемлемые комбинации чисел n, l и m должны приводить к решениям волнового уравнения, обладающим физическим смыслом. Последнее означает, что электронная волна должна быть непрерывной (волна не может внезапно исчезать с одной стороны от ядра и появляться с другой стороны от него), а полная вероятность обнаружить электрон где-либо в пространстве вокруг ядра должна быть равна единице. Позже мы кратко остановимся на комбинациях квантовых чисел, которым соответствуют решения уравнения Шрёдингера, имеющие физический смысл, а также на том, каким образом эти квантовые числа характеризуют строение атома.

Каждое решение волнового уравнения, отвечающее конкретной комбинации значений квантовых чисел n, l и m, описывает определенные свойства электрона в атоме. Например, при значениях квантовых чисел $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$ получается решение, соответствующее самому низкому из возможных энергетических состояний электрона в атоме, называемому его *основным состоянием*. Поскольку разрешенными являются лишь некоторые значения квантовых чисел, энергия электрона оказывается квантованной, как это и должно быть в соответствии с моделью Бора. Каждому решению волнового уравнения отвечает электронная *орбиталь*, которая определяет энергию и пространственное распределение электрона.

Решение волнового уравнения при $n = 1$, $l = 0$ и $m = 0$ имеет вид

$$\psi = \frac{1}{\pi}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-2Zr/a_0}. \qquad (5.12)$$

Здесь ψ — волновая функция, Z — заряд ядра, r — расстояние электрона от ядра, а a_0 — постоянная, связанная с постоянной Планка и зависящая также от заряда и массы электрона и от массы ядра. Для конкретного атома при фиксированных значениях величин Z и a_0 волновая функция зависит только от одной переменной, r.

По характеру волновая функция представляет собой амплитудную функцию. Чтобы понять, о чем идет речь, рассмотрим в качестве примера световую волну. Волновая функция определяет амплитуду световой волны, и, таким образом, интенсивность света в каждой точке оказывается пропорциональной *квадрату* волновой функции. Другими словами, *вероятность* обнаружить фотон в конкретной точке пространства пропорциональна ψ^2. Последняя интерпретация волновой функции лучше всего подходит для рассмотрения электронных волн. Построив графическое изображение зависимости ψ^2 от r, получим кривую, приведенную на рис. 5.6, *а*. Эта кривая показывает распределение вероятности нахождения электрона в атоме. Вероятность обнаружить электрон максимальна в небольшом элементе объема вблизи ядра и для любого равного по величине элемента объема убывает по мере удаления от ядра. Эта вероятность не обращается в нуль даже при больших расстояниях от ядра, но быстро становится очень малой величиной, например, в ато-

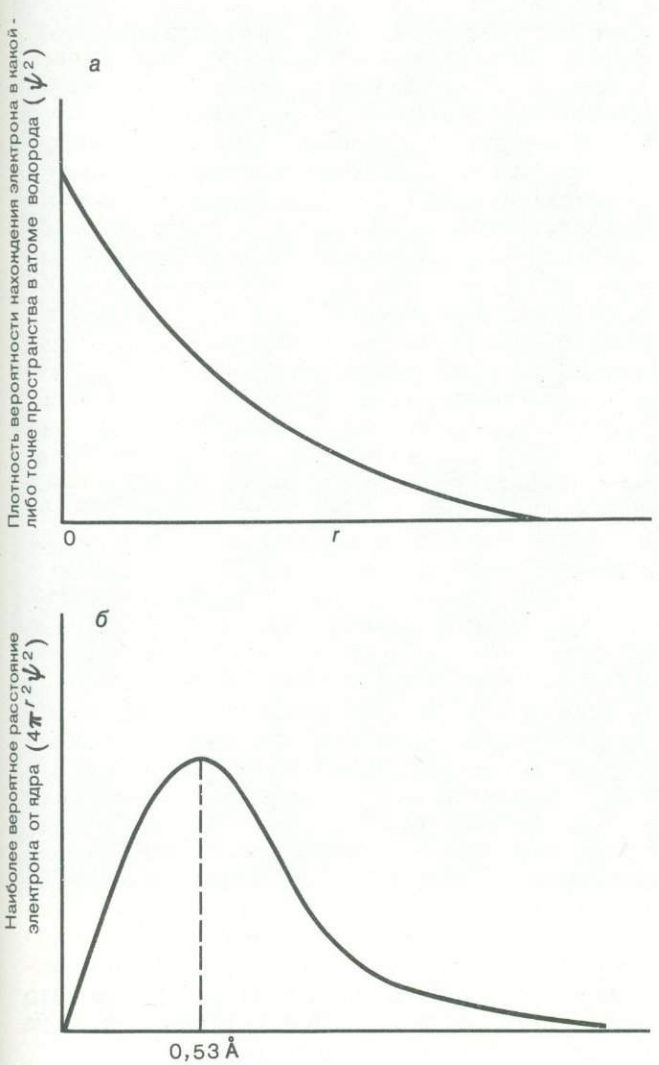


Рис. 5.6. *Распределение электронов в основном состоянии атома водорода как функция расстояния от ядра.*

ме водорода — уже при расстояниях от ядра, больших 1 Å.

Еще один удобный способ исследования распределения вероятности заключается в вычислении вероятности обнаружения электрона на расстоянии r от ядра *во всех направлениях* от него, а не в небольших элементах объема в различных точках околоядерного пространства. Этот способ дает вероятность обнаружения электрона между двумя сферами радиусом r и $r + \Delta r$, где Δr — малая величина. Поскольку поверхность сферы связана с ее радиусом соотношением $S = 4\pi r^2$, а Δr — очень малая величина, искомая вероятность должна быть пропорциональна $4\pi r^2\psi^2$. Построив графическое изображение зависимости этой функции от r (рис. 5.6,*б*), мы увидим, что вероятность обнаружить электрон в атоме водорода становится максимальной на расстоянии 0,53 Å от ядра, а при бóльших расстояниях от ядра постепенно убывает. Следует обратить внимание на то обстоятельство, что сферические слои, выбираемые в данном методе в качестве элементов объема, при увеличении расстояния от ядра имеют все больший объем; это и объясняет различие двух функций распределения, представленных на рис. 5.6,*а* и 5.6,*б*.

Указанные распределения вероятности иллюстрируют основные различия между представлениями, на которых основаны модель Бора и квантовомеханическая модель строения атома, а также между результатами, к которым приводят эти модели. Согласно модели Бора, вероятность обнаружить электрон в атоме водорода на расстоянии 0,53 Å от ядра равна 100%, поскольку предполагается, что электрон движется по круговой орбите такого радиуса. Квантовомеханическая модель дает значение 0,53 Å лишь как наиболее вероятный радиус, характеризующий движение электрона в атоме водорода. Однако точное соответствие этого наиболее вероятного радиуса боровскому радиусу, вычисленному по законам классической физики, а также тот факт, что обе модели приводят к одинаковому набору энергетических уровней, являются важным подтверждением правильности квантовомеханической модели.

Квантовомеханическую орбиталь следует представлять себе как трехмерный объект. Если условно изображать вероятность нахождения электрона в пространстве вокруг ядра, покрывая чертеж точками, плотность которых пропорциональна вероятности обнаружить электрон в данном месте, то получится что-то напоминающее пушистый шарик, а точнее — поперечный разрез такого шарика (рис. 5.7,*а*). Полученная модель, называемая *электронным облаком*, обладает наибольшей плотностью вблизи ядра и должна простираться в пространстве бесконечно далеко. Чтобы не обременять себя изображением подобных пушистых шариков, принято очерчивать атом линией, охватывающей область, в которой электрон проводит, скажем, 95% времени. Такая линия указывает лишь общее очертание электронного облака (рис. 5.7,*б*). Двумерным изображением формы распределения вероятности для электрона в атоме водорода (в основном состоянии) является окружность, а ее трехмерным изображением — сфера.

Вернемся теперь к квантовым числам n, l и m

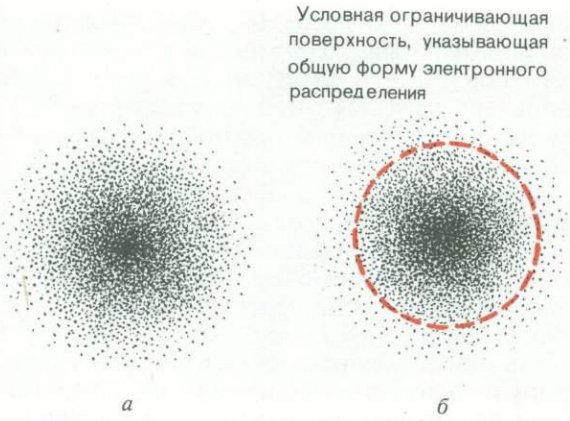


Рис. 5.7. *Различные способы изображения электронного облака.*

и посмотрим, как они связаны с энергией электрона и пространственным распределением вероятности его нахождения в атоме.

1. *Главное квантовое число* n — это положительное целое число, 1, 2, 3, 4,..., которое характеризует в основном энергетический уровень электрона. Оно имеет приблизительно такой же смысл, как и в модели Бора, если речь идет только об энергии электрона, однако в квантовомеханической модели с каждым энергетическим уровнем не связывают орбиту строго определенного радиуса. Вместо этого значениями n характеризуют относительные радиусы электронных облаков. При $n = 1$ электрон находится в самом низком по энергии разрешенном состоянии, называемом основным состоянием. По мере возрастания n энергия электрона увеличивается. Подстановка значений n в уравнение Ридберга (5.2) позволяет объяснить спектральные линии атомарного водорода переходами электрона между его энергетическими уровнями, подобно тому как это делалось в модели Бора.

Исторически энергетическим уровням атомов были приписаны обозначения K, L, M, N,.... Эти обозначения используются и в настоящее время параллельно с указанием значений квантового числа n. Так, K-оболочкой называют энергетический уровень, для которого $n = 1$, L-оболочкой — энергетический уровень с $n = 2$ и т.д.

2. *Орбитальное квантовое число* l, иногда называемое азимутальным квантовым числом, определяет форму электронного облака. Каждому значению l соответствует электронное облако особой формы. При $l = 0$, независимо от значения главного квантового числа n, электронное облако всегда имеет сферическую форму. При $l = 1$ электронное облако принимает форму гантели, так что по обе стороны от ядра располагаются области высокой вероятности нахождения электрона, а при $l = 2$ форма электронного облака напоминает четыре груши, обращенные черенками в сторону ядра. При более высоких значениях l форма электронных облаков становится еще более сложной, однако, как мы убедимся позже, такие электронные облака не представляют большого интереса при рассмотрении строения атомов.

Численные значения l связаны со значениями n следующим образом: l принимает целочисленные значения от 0 до $n - 1$ включительно. Таким образом, при $n = 1$ орбитальное квантовое число l может принимать только одно значение, 0; при $n = 2$ для l возможны два значения, 0 и 1; при $n = 3$ для l существуют три разрешенных значения, 0, 1 и 2, и т.д.

Принято обозначать состояния электрона со значениями орбитального квантового числа $l = 0$, 1, 2, 3 и 4 буквами s, p, d, f и g соответственно. Например, s-электрон характеризуется сферическим пространственным распределением, p-электрон имеет гантелеобразное распределение и т.д. независимо от номера энергетического уровня. Форма электронных облаков для s-, p- и d-состояний изображена на рис. 5.8. Из этого рисунка видно, что существуют три различно ориентированные в пространстве p-орбитали, а также пять d-орбиталей. Число орбиталей каждого типа определяется третьим квантовым числом — m, смысл которого будет разъяснен ниже. Следует подчеркнуть, что существует определенная вероятность нахождения электрона и на больших расстояниях от ядра (см. рис. 5.6). Поэтому ясно, что рис. 5.8 показывает лишь форму орбиталей, но не размеры электронных облаков.

Важно отметить два дополнительных обстоятельства, связанных с квантовым числом l. При заданном значении числа l можно вычислить с помощью уравнения Шрёдингера угловой момент электрона, при этом оказывается, что значению $l = 0$ соответствует наименьший угловой момент, а по мере увеличения l угловой момент электрона возрастает. Это означает, что, хотя s-электрон проносится по всему сферическому объему пространства, он движется вблизи ядра более прямолинейно, чем p-электрон ($l = 1$). В свою очередь, движение p-электрона характеризуется меньшей кривизной, чем движение d-электрона ($l = 2$), и т.д. Отсюда следует, что s-электрон должен проводить вблизи ядра больше времени, чем p-электрон. В многоэлектронных атомах, которые будут рассматриваться ниже, приходится учитывать отталкивание между элек-

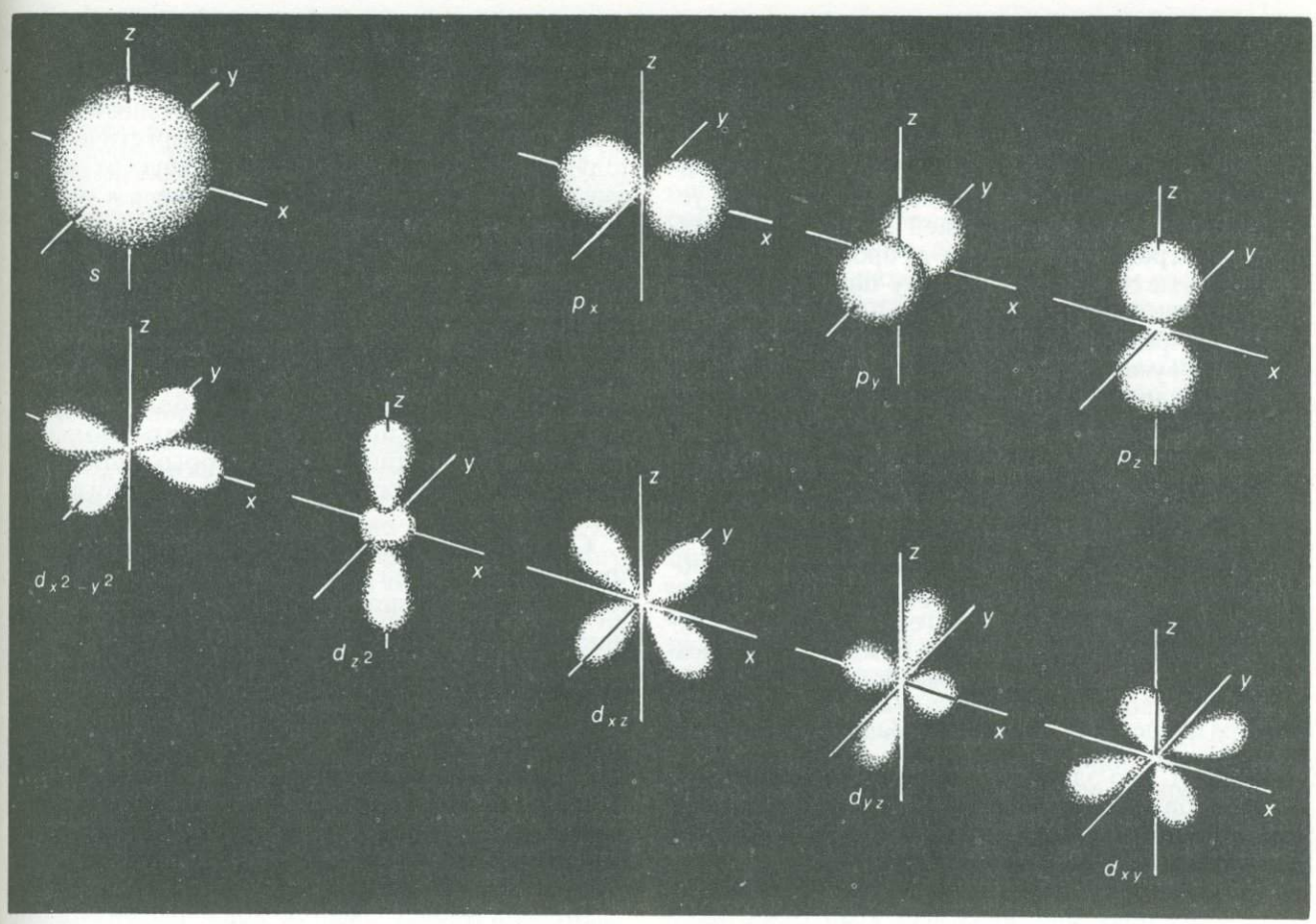


Рис. 5.8. *Форма s-, p- и d-орбиталей.*

тронами, а также притяжение электронов к ядру. При этом обнаруживается, что если два электрона, находящиеся на одинаковом энергетическом уровне, обладают различными квантовыми числами l, то из-за неодинаковой кривизны движения их энергии оказываются также неодинаковыми. По этой причине различные значения l в многоэлектронных атомах характеризуют *энергетические подуровни* в пределах каждого энергетического уровня, причем энергии *s*-, *p*-, *d*-, *f*- (и т.д.) подуровней последовательно возрастают.

3. Третье квантовое число, называемое *магнитным квантовым числом* m, также принимает целочисленные значения, но в данном случае они ограничены значением числа l. При $l = 0$ число m имеет единственное разрешенное значение 0; при $l = 1$ для m возможны три разрешенных значения: -1, 0, $+1$.

Вообще говоря, m может принимать целочисленные значения в пределах от $-l$ до $+l$ включительно. Значения m характеризуют разрешенные ориентации электронного облака в пространстве. Ясно, что число разрешенных ориентаций непосредственно связано с формой электронного облака, характеризуемой значением квантового числа l. При $l = 0$ (*s*-подуровень) может быть только одна ориентация облака, поскольку оно обладает сферической формой. При $l = 1$ (*p*-подуровень) возможны три разрешенные ориентации облака ($m = -1, 0, +1$). Оси трех соответствующих гантелеобразных орбиталей направлены под углом 90° друг к другу. Поэтому в соответствии с преимущественной концентрацией заряда вдоль одной из трех декартовых осей координат эти орбитали обозначаются p_x, p_y и p_z (см. рис. 5.8). При $l = 2$ (*d*-подуровень) число m имеет пять разрешенных значений: -2, -1, 0, $+1$, $+2$. Пять соответствующих орбиталей также обозначаются с помощью индексов, связанных с координатами x, y и z. Например, распределение заряда электрона, находящегося на d_{xz}-орбитали (см. рис. 5.8), сконцентрировано в плоскости xz; его главные

оси лежат в этой плоскости, но смещены на 45° от осей x и y. Хотя указанные обозначения орбиталей имеют вполне определенный смысл, мы будем пользоваться ими только для того, чтобы отличать орбитали друг от друга.

Все орбитали, относящиеся к одному подуровню, в изолированном атоме при обычных условиях обладают одинаковой энергией. Например, электроны на p_x-, p_y- и p_z-орбиталях имеют одинаковые энергии, поскольку они отличаются только ориентацией, а не формой пространственного распределения. Таким образом, квантовые числа n и l указывают энергию подуровня, а квантовое число m — ориентацию орбитали в пространстве вокруг ядра. В условиях, когда атом взаимодействует с другими атомами или с электрическим полем, пространственное расположение и энергия орбиталей могут изменяться.

4. Существует еще четвертое квантовое число, называемое *спиновым квантовым числом* s, необходимость во введении которого, однако, не вытекает из уравнения Шрёдингера, а связана с другими соображениями. При каждом заданном значении m спиновое квантовое число имеет всего два разрешенных значения: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$. Оно указывает, что электрон, находящийся на какой-либо орбитали, может характеризоваться одним из двух противоположных направлений вращения вокруг своей собственной оси*.

Подведем теперь итог тому, что нам известно о разрешенных значениях всех квантовых чисел и об их смысле

$$n = \begin{matrix} 1, & 2, & 3, & 4, & \ldots \\ K, & L, & M, & N, & \ldots \end{matrix}$$

Значения квантового числа n являются главной характеристикой энергетических уровней; возрастающим значениям n соответствуют последовательно увеличивающиеся значения энергии

$$l = \begin{matrix} 0, & 1, & 2, & 3, & \\ s, & p, & d, & f, & \end{matrix} \ldots (n-1)$$

Значения квантового числа l характеризуют энергии подуровней в пределах одного энергетического уровня. Возрастающим значениям l соответствуют увеличивающиеся значения энергии и углового момента электрона.

$$m = -l, (-l+1), \ldots, 0, \ldots (+l-1), +l$$

(целочисленные значения от $-l$ до $+l$)

Каждому значению m соответствует одна из электронных орбиталей данного энергетического подуровня, которые отличаются друг от друга только ориентацией в пространстве.

$$s = +\frac{1}{2} \text{ или } -\frac{1}{2}.$$

Значения s соответствуют разрешенным ориентациям спина электрона для каждой орбитали. Эти представления и связанные с ними соотношения между энергетическими уровнями электронов в атомах в дальнейшем будут еще более подробно исследоваться после того, как мы познакомимся с последствиями, к которым приводит взаимодействие между электронами в многоэлектронных атомах.

Описанная модель строения атома водорода представляет собой последнее звено в длинной цепи развития. Основываясь на модели Дальтона, Томсон ввел представление о том, что атомы состоят из электрически заряженных частиц. Резерфорд усовершенствовал модель Томсона, введя представление о ядерном строении атома, а Бор пришел к выводу о квантованных изменениях энергии атома. В конце концов квантовомеханическая модель, рассматривающая электроны в атомах как стоячие волны, позволила дать наилучшее объяснение явлений, которые будут обсуждаться в последующих главах этой книги.

Модель Бора и предшествовавшие ей модели позволяли дать простые картины строения атома и даже наглядно представить себе механизм электронных переходов между энергетическими уровнями. С появлением квантовомеханической модели это преимущество было в значительной мере утрачено. Двойственный корпускулярно-волновой характер микрочастиц не имеет никаких аналогий из нашего опыта, и его почти невозможно представить себе. Однако квантовомеханическая модель до сих пор остается единственной возможностью удовлетворительно описывать свойства атомов, и поэтому мы вынуждены принять ее и пользоваться ею, несмотря на то что человеку свойственно отдавать предпочтение наглядным физическим моделям, а не математическим абстракциям.

Всякая модель создается исключительно с целью дать наглядное описание или изображение наших представлений о реально существующих объектах или явлениях. Сама модель в действительности не существует, она является лишь плодом воображения ученого. Любая модель и ее математическое «обоснование» оправданы лишь постольку, поскольку они позволяют достичь лучшего понимания окружающего нас мира. Например, квантовомеханическая модель является

*Такое вращение получило название *спин* от английского слова spin (веретено).— *Прим. перев.*

наиболее успешной попыткой получить «картину» строения атома водорода, но даже сам Шрёдингер признавал, что этой модели недостает наглядности. Применение квантовой механики к расчетам атома гелия дает результаты, которые на 5% отличаются от экспериментальных данных. Отсюда следует, что не стоит рассматривать квантовомеханическую модель как истинную «картину» строения атома водорода. Эта модель является не более чем абстрактным описанием реального атома водорода, и можно ожидать, что если мы узнаем больше о самом атоме, то изменится и его модель. За время существования науки пришлось отбросить такое количество ставших непригодными моделей, что из них могла бы получиться большая свалка.

5.4. Многоэлектронные атомы

До сих пор мы рассматривали только атом водорода, где имеется всего один электрон. Было указано, что в самом низком энергетическом состоянии атома водорода электрон находится на первом энергетическом уровне. Этот уровень, характеризуемый значением главного квантового числа $n = 1$, состоит всего из одного подуровня, и ему соответствует только одна орбиталь. При возбуждении атома электрон переходит на один из более высоких энергетических уровней и может оказаться при этом на орбитали иного типа, имеющей одну из нескольких ориентаций в пространстве. Каждая из таких орбиталей характеризуется определенной комбинацией квантовых чисел n, l и m.

Нам предстоит распространить сформулированные выше правила, определяющие соотношения между квантовыми числами, на элементы, атомы которых имеют два или большее число электронов. Волновое уравнение для многоэлектронных атомов не удается решить точно прежде всего из-за проблем, возникающих в связи с необходимостью учесть взаимодействие между электронами. Каждый электрон взаимодействует в таких атомах не только с ядром, но и с другими электронами этого атома. И все же распределение электронов по орбиталям многоэлектронного атома может быть достаточно хорошо описано в предположении, что эти орбитали подобны орбиталям атома водорода. Электроны заселяют орбитали многоэлектронного атома в порядке повышения их энергии. Все электроны не могут одновременно находиться на первом энергетическом уровне. Согласно *принципу запрета Паули*, в атоме не может быть двух электронов, обладающих одинаковым набором всех четырех квантовых чисел. Физический смысл этого принципа заключается в том, что в одной и той же точке пространства в один момент времени не могут находиться два электрона. Поэтому два электрона могут занимать одну орбиталь только при условии, что они обладают противоположными спинами, т. е. характеризуются различными значениями спинового квантового числа s. Каждая орбиталь способна принять максимум два электрона; если в атоме имеется большое число электронов, они должны заполнять другие орбитали. Два электрона, находящиеся на одной орбитали, называются *спаренными*.

Максимальное число электронов на каждом энергетическом уровне ограничено разрешенными комбинациями квантовых чисел, указанными в табл. 5.1. Для первого энергетического уровня $n = 1$, так что l может принимать лишь одно значение 0, соответствующее подуровню s. При $l = 0$ магнитное квантовое число m также ограничено одним значением 0. Таким образом, первому энергетическому уровню соответствует всего одна разрешенная комбинация квантовых чисел n, l и m: 1, 0, 0 — и, следовательно, всего одна орби-

Таблица 5.1. *Распределение электронов по квантовым уровням*

Оболочка	Энергетический уровень n	Энергетический подуровень l		Орбиталь m	Суммарное число орбиталей n^2		Предельное число электронов на энергетических подуровнях	Предельное число электронов на энергетических уровнях $2n^2$
K	1	0	s	0	1		2	2
L	2	0	s	0	1	4	2	
		1	p	$+1, 0, -1$	3		6	8
M	3	0	s	0	1	9	2	
		1	p	$+1, 0, -1$	3		6	
		2	d	$+2, +1, 0, -1, -2$	5		10	18
N	4	0	s	0	1	16	2	
		1	p	$+1, 0, -1$	3		6	
		2	d	$+2, +1, 0, -1, -2$	5		10	
		3	f	$+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3$	7		14	32

таль. На этой орбитали может находиться не больше двух электронов при условии, что они обладают противоположными спинами, как это и указано в табл. 5.1. Второй энергетический уровень, с главным квантовым числом $n = 2$, имеет два подуровня, *s* и *p*, соответствующие двум разрешенным значениям l, 0 и 1. Подуровню *s*, как мы уже знаем, отвечает единственная орбиталь ($m = 0$); это относится к любому энергетическому уровню. Подуровню *p* отвечают три орбитали с магнитным квантовым числом $m = -1, 0$ и $+1$. Всего второму энергетическому уровню отвечают четыре орбитали, на которых может поместиться восемь электронов: два *s*-электрона и шесть *p*-электронов. Для более высоких энергетических уровней каждому подуровню *p*-типа ($l = 1$) также отвечают три орбитали, на которых может поместиться шесть электронов.

Третий энергетический уровень имеет три подуровня, $l = 0\,(s)$, $l = 1\,(p)$ и $l = 2\,(d)$. Распределение электронов по *s*- и *p*-подуровням оказывается таким же, как и по аналогичным подуровням первых двух энергетических уровней. Подуровень *d* появляется впервые у третьего энергетического уровня, ему соответствует пять орбиталей со значениями магнитного квантового числа $m = -2$, -1, 0, $+1$ и $+2$. На этом подуровне может разместиться до 10 электронов, так что всего на третьем энергетическом уровне может находиться 18 электронов. При переходе к более высоким энергетическим уровням каждый раз в дополнение к подуровням предыдущего уровня появляется еще один подуровень. Полезно запомнить, что каждый энергетический уровень, характеризующийся значением главного квантового числа n, имеет n^2 орбиталей, на которых может разместиться $2n^2$ электронов. Например, третьему энергетическому уровню отвечает $3^2 = 9$ орбиталей, на которых может поместиться $2 \cdot 9 = 18$ электронов. С другими примерами можно ознакомиться при рассмотрении правой части табл. 5.1.

Попытаемся теперь объяснить тот факт, что электроны одного энергетического уровня, находящиеся на орбиталях с различными значениями квантового числа l, обладают различными энергиями. Существование подуровней энергии, характеризуемых различными значениями орбитального квантового числа l, обусловлено в основном различной величиной углового момента электронов на этих подуровнях (см. разд. 5.3). Угловой момент возрастает с увеличением квантового числа l, т. е. в последовательности $s, p, d, f, \ldots$. Рассмотрим влияние углового момента электрона на его энергию на примере атома $_3$Li. В атоме лития имеется три электрона, причем два из них полностью заполняют его первый энергетический уровень, а третий электрон должен размещаться уже на следующем энергетическом уровне, где имеются как *s*-, так и *p*-орбитали. Этот третий электрон частично экранируется от воздействия ядра с зарядом $+3$ двумя электронами, находящимися на *K*-оболочке. Таким образом, он притягивается к ядру уже не зарядом $+3$, а результирующим зарядом, приблизительно равным $+1$, т. е. разности заряда ядра и двух электронов на *K*-оболочке. Результирующий заряд, притягивающий третий электрон к ядру, равен не точно $+1$, потому что пространственное распределение этого электрона вблизи ядра позволяет ему располагаться ближе к ядру, чем это позволяет электронам *K*-оболочки их пространственное распределение. Другими словами, электрон второго энергетического уровня способен частично *проникать* под электронное облако более низкого энергетического уровня. Величина *эффекта проникновения* зависит от типа орбитали, занимаемой электроном. *s*-Электрон, обладающий меньшим угловым моментом и движущийся более прямолинейно, проникает под внутреннее электронное облако более эффективно, чем *p*-электрон. Поэтому он притягивается к ядру большим результирующим зарядом и имеет более низкую энергию. Вследствие этого третий электрон лития занимает не произвольную орбиталь второго энергетического уровня, а оказывается на 2*s*-орбитали, обладающей меньшей энергией, чем 2*p*-орбитали.

Имеется множество экспериментальных доказательств того, что *s*-электроны проникают под внутренние электронные облака сильнее, чем *p*-электроны. Существуют способы, позволяющие измерить энергию, необходимую для удаления электрона из атома. В следующей главе мы увидим, что для полного удаления из атома бора самого внешнего его электрона, а именно *p*-электрона, необходимо затратить энергию 8,3 эВ. Удаление следующего за ним *s*-электрона из атома бора требует затратить энергию 25,1 эВ. Это показывает, что *s*-электрон действительно располагается ближе к ядру, чем *p*-электрон, и удерживается в атоме с большей силой *.

На пространственное распределение каждой орбитали оказывает большое влияние заряд атомного ядра. По мере увеличения заряда ядра каждая орбиталь становится все бо-

---

*При рассмотрении этого примера необходимо учесть, что удаление *p*-электрона происходит из нейтрального атома бора, а удаление следующего за ним *s*-электрона — уже из иона B^+, имеющего положительный заряд; этим в основном и объясняется большое различие приведенных энергий ионизации *p*-электрона (8,3 эВ) и *s*-электрона (25,1 эВ).— *Прим. перев.*

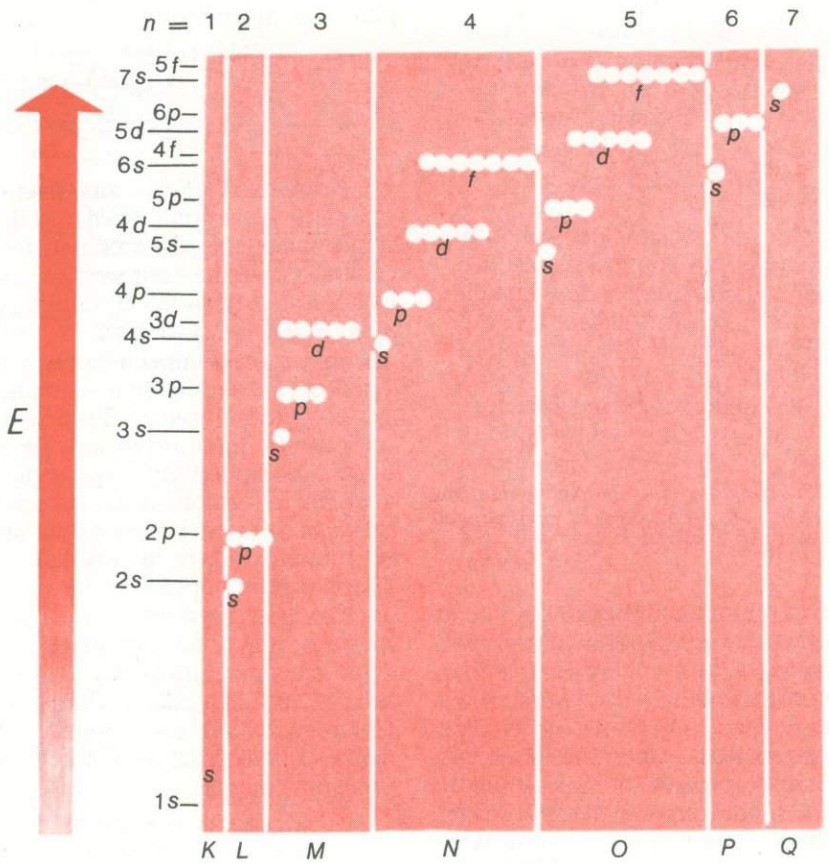


Рис. 5.9. *Диаграмма энергетических подуровней многоэлектронного атома.*

лее компактной, а соответствующее ей распределение заряда концентрируется все больше вблизи ядра. Например, 1*s*-электрон в атоме водорода (порядковый номер 1) имеет наиболее вероятное расстояние от ядра 0,53 Å (см. рис. 5.7). Такой же электрон в рубидии (порядковый номер 37) имеет наиболее вероятное расстояние от ядра всего 0,02 Å. Этот эффект иллюстрируется также при рассмотрении *энергии ионизации* (см. разд. 6.5) — так называют энергию, затрачиваемую на высвобождение того или иного электрона из-под влияния атомного ядра. Энергия ионизации атома $_1$H равна 13,6 эВ. Можно предположить, что энергия ионизации последнего 1*s*-электрона из атома $_8$O будет приблизительно в восемь раз больше, поскольку ядро атома кислорода имеет заряд +8. На самом деле эта энергия оказывается равной 953,6 эВ, т. е. приблизительно в 70 раз больше, чем энергия ионизации 1*s*-электрона из атома водорода! Дело не только в том, что в атоме кислорода ядро имеет больший заряд, но и в том, что пространственное распределение 1*s*-электрона в этом атоме гораздо сильнее сконцентрировано вблизи ядра.

Вообще говоря, для электронов одного и того же энергетического уровня способность к проникновению убывает в последовательности $s > p > d > f$. Это и объясняет существование подуровней энергии, обозначаемых в соответствии со значениями орбитального квантового числа *l*. Расстояния между подуровнями одного энергетического уровня оказываются настолько значительными, что соседние энергетические уровни могут перекрываться друг с другом, как это видно из рис. 5.9. Отметим, что подуровень 2*p* имеет большую энергию и, следовательно, расположен выше, чем подуровень 2*s*. Три подуровня третьего энергетического уровня настолько отделены один от другого, что подуровень 3*d* располагается выше подуровня 4*s*. В атомах элементов с порядковыми номерами до 21 электроны должны были бы раньше занять 4*s*-, а не 3*d*-подуровень. Последовательность заполнения более высоких энергетических уровней оказывается довольно сложной, поскольку относительные энергии перекрывающихся подуровней изменяются. Например, для элементов с небольшими порядковыми номерами электроны на подуровне 6*s* шестого энергетического уровня должны были бы иметь меньшую энергию, чем на подуровне 4*f* четвертого энергетического уровня.

На рис. 5.10 в виде диаграммы изображено по-

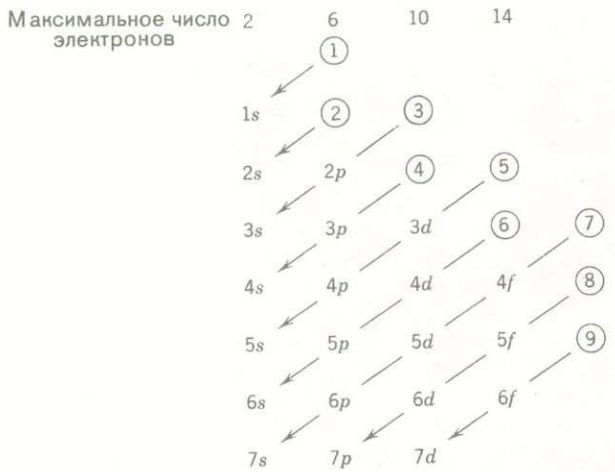


Рис. 5.10. *Схема, определяющая последовательность заполнения электронами энергетических подуровней атомов.*

лезное правило, позволяющее определять последовательность заполнения электронами подуровней в порядке повышения энергии. Общая последовательность заполнения подуровней показана цифрами в кружках и стрелками. В верхней части диаграммы указано максимальное число электронов, которое может поместиться на подуровне каждого типа. Самый высокий подуровень, заселенный электронами в основном состоянии атома какого-либо из известных к настоящему времени элементов, – это 6*d*. Число орбиталей, которые могут быть заселены электронами вплоть до такого энергетического подуровня, достигает 59, а этого более чем достаточно для размещения 103 электронов атома лоуренсия, самого последнего из известных пока элементов*.

Для описания электронного строения атомов в основном состоянии часто применяется условное обозначение их электронной конфигурации группами символов nl^x, где n — главное квантовое число, указывающее энергетический уровень электрона, l — орбитальное квантовое число подуровня (вместо него обычно указывается соответствующий символ *s*, *p*, *d* или *f*), а x — число электронов на данном подуровне. Например, электронное строение атома лития описывается конфигурацией $_3$Li $1s^2 2s^1$. Приведем еще несколько примеров:

$_{11}$Na $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^1$

$_{15}$P $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^3$

$_{36}$Kr $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^2\,3d^{10}\,4p^6$

Выясним теперь, как располагаются три последние электрона фосфора на его 3*p*-орбиталях. Заполняют ли они каждую из этих трех орбиталей поодиночке, или же на одной из них находится пара электронов? *Принцип максимальной мультиплетности* утверждает, что электроны заполняют имеющиеся орбитали очередного подуровня так, чтобы по возможности располагаться на них поодиночке. Дело в том, что, если два электрона находятся на различных орбиталях с неодинаковой пространственной ориентацией, энергия атома оказывается меньшей, чем если бы та же пара электронов оказалась локализованной на общей орбитали, так как в последнем случае возрастает энергия кулоновского отталкивания электронов друг от друга. Поэтому три электрона на *p*-подуровне будут размещаться поодиночке на трех имеющихся у этого подуровня орбиталях, а не создавать пару на одной из них. Следовательно, электронное строение атома фосфора можно описать более подробно следующей конфигурацией:

$$_{15}\mathrm{P} \quad 1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p_x^1\,3p_y^1\,3p_z^1,$$

где индексами указаны конкретные 3*p*-орбитали. Следует отметить, что хотя отдельный электрон на *p*-, *d*- или *f*-орбитали распределен в пространстве асимметрично относительно ядра, совокупность электронов, однократно или попарно заполняющих все орбитали какого-либо подуровня, образует электронное облако с симметричным сферическим распределением вокруг ядра.

В атомах некоторых элементов последовательность заполнения энергетических подуровней электронами не совпадает с указанной на рис. 5.9 и 5.10. Эти отклонения обусловлены тем, что некоторые подуровни, например 4*s* и 3*d*, расположены очень близко друг к другу и расстояние между ними (т. е. разность их энергий) зависит от порядкового номера элемента. Последовательность расположения энергетических подуровней, изображенная на рис. 5.9, относится только к атомам элементов с порядковыми номерами до 20. В атомах элементов с более высокими порядковыми номерами происходят изменения последовательности энергетических подуровней, изображенные на рис. 5.11. Можно заметить, например, что при достаточно больших значениях порядкового номера элемента подуровни четвер-

*К настоящему времени в лабораторных условиях получены еще два элемента — $_{104}$Ku (курчатовий) и $_{105}$Ns (нильсборий); по-видимому, последнее утверждение авторов в равной мере относится и к этим элементам. — *Прим. перев.*

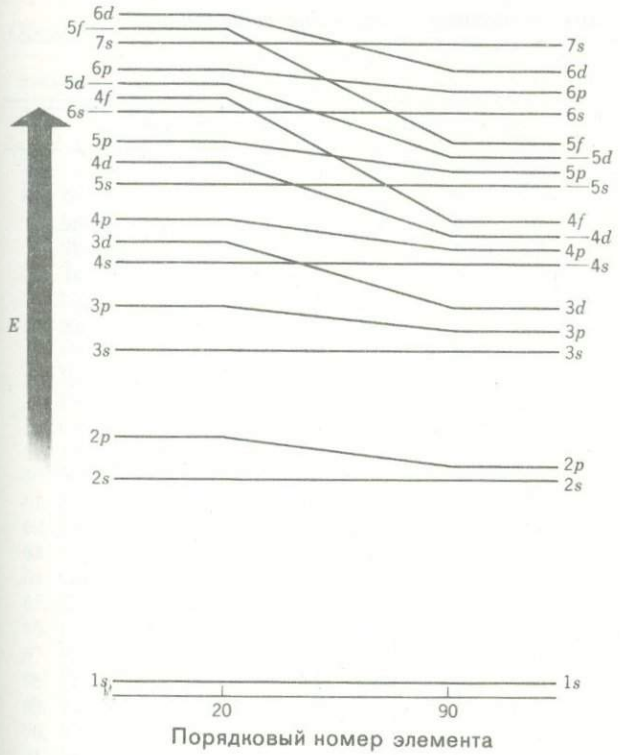


Рис. 5.11. *Диаграмма, показывающая относительное расположение энергетических подуровней атома в зависимости от порядкового номера элемента.*

того энергетического уровня постепенно погружаются в общее электронное облако и становятся мало различимыми по энергии. Хотя это и не показано на рисунке, при возрастании порядкового номера элементов все подуровни постепенно понижаются, так как находящиеся на них электроны по мере увеличения заряда атомного ядра притягиваются к нему все сильнее.

На электронное строение некоторых атомов в основном состоянии оказывает влияние еще одно обстоятельство, а именно симметрия электронного распределения. Например, можно было бы предположить, что электронное строение атома хрома в основном состоянии описывается конфигурацией

$$_{24}\mathrm{Cr} \quad 1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^2\,3d^4.$$

Однако на самом деле более низкой энергией обладает конфигурация с полузаполненным $3d$-подуровнем, характеризующаяся симметричным распределением заряда

$$_{24}\mathrm{Cr} \quad 1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^1\,3d^5,$$

которая и наблюдается у атомов хрома в основном состоянии. Приведем еще два примера подобных отклонений от предсказываемой с помощью рис. 5.9 и 5.10 последовательности заполнения подуровней:

$$_{29}\mathrm{Cu} \quad 1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^1\,3d^{10}$$
$$_{42}\mathrm{Mo} \quad 1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^2\,3d^{10}\,4p^6\,5s^1\,4d^5$$

В целом можно сказать, что наблюдаемые у некоторых элементов отклонения от общей последовательности заполнения энергетических подуровней, указываемой рис. 5.9, обусловлены изменениями энергии подуровней с увеличением порядкового номера и причинами, связанными с симметрией электронного распределения. Электронное строение атомов 103 элементов указано в табл. 5.2.

5.5. Символическое изображение орбиталей

Существует еще один способ описания электронного строения атомов, который часто используется, чтобы наглядно показать заполнение электронами атомных орбиталей. При таком способе орбитали условно изображают ячейками, а электроны — стрелками внутри них, причем направление стрелки условно обозначает ту или иную ориентацию спина. Например, электронное строение атома $_{20}\mathrm{Ca}$ описывается следующим образом:



5.6. Магнитные свойства атомов

Известно, что движение электронов внутри проводника создает вокруг него магнитное поле. Наличие такого поля может быть легко обнаружено с помощью компаса, который сам представляет собой маленький магнит, свободно поворачивающийся в направлении, наиболее благоприятном для притяжения между противоположными магнитными полюсами (такие полюса обычно называют северным и южным) его собственного и внешнего магнитных полей.

У атомов тоже обнаруживаются магнитные свойства, хотя аналогия с магнитным полем вокруг электрического проводника, строго говоря, является неправильной. Поведение электронов в атомах оказывается более сложным из-за наличия у них не только орбитального, но и спинового движения. Во всяком случае, магнитные свойства

Таблица 5.2. *Электронные конфигурации атомов химических элементов в основном состоянии*

Оболочка	*K*	*L*		*M*			*N*			
Элемент	1 *s*	2 *s*	2 *p*	3 *s*	3 *p*	3 *d*	4 *s*	4 *p*	4 *d*	4 *f*
1. H	1									
2. He	2									
3. Li	2	1								
4. Be	2	2								
5. B	2	2	1							
6. C	2	2	2							
7. N	2	2	3							
8. O	2	2	4							
9. F	2	2	5							
10. Ne	2	2	6							
11. Na	2	2	6	1						
12. Mg	2	2	6	2						
13. Al	2	2	6	2	1					
14. Si	2	2	6	2	2					
15. P	2	2	6	2	3					
16. S	2	2	6	2	4					
17. Cl	2	2	6	2	5					
18. Ar	2	2	6	2	6					
19. K	2	2	6	2	6		1			
20. Ca	2	2	6	2	6		2			
21. Sc	2	2	6	2	6	1	2			
22. Ti	2	2	6	2	6	2	2			
23. V	2	2	6	2	6	3	2			
24. Cr	2	2	6	2	6	5	1			
25. Mn	2	2	6	2	6	5	2			
26. Fe	2	2	6	2	6	6	2			
27. Co	2	2	6	2	6	7	2			
28. Ni	2	2	6	2	6	8	2			
29. Cu	2	2	6	2	6	10	1			
30. Zn	2	2	6	2	6	10	2			
31. Ga	2	2	6	2	6	10	2	1		
32. Ge	2	2	6	2	6	10	2	2		
33. As	2	2	6	2	6	10	2	3		
34. Se	2	2	6	2	6	10	2	4		
35. Br	2	2	6	2	6	10	2	5		
36. Kr	2	2	6	2	6	10	2	6		

Оболочка	*K*	*L*	*M*	*N*				*O*						*P*		*Q*
Элемент				4 *s*	4 *p*	4 *d*	4 *f*	5 *s*	5 *p*	5 *d*	5 *f*	5 *g*	6 *s*	6 *p*	6 *d*	7 *s*
37. Rb	2	8	18	2	6			1								
38. Sr	2	8	18	2	6			2								
39. Y	2	8	18	2	6	1		2								
40. Zr	2	8	18	2	6	2		2								
41. Nb	2	8	18	2	6	4		1								
42. Mo	2	8	18	2	6	5		1								
43. Tc	2	8	18	2	6	(5)		(2)								
44. Ru	2	8	18	2	6	7		1								
45. Rh	2	8	18	2	6	8		1								
46. Pd	2	8	18	2	6	10										
47. Ag	2	8	18	2	6	10		1								

Оболочка	*K*	*L*	*M*	*N*						*O*				*P*			*Q*
Элемент				4 *s*	4 *p*	4 *d*	4 *f*	5 *s*	5 *p*	5 *d*	5 *f*	5 *g*	6 *s*	6 *p*	6 *d*	7 *s*
48. Cd	2	8	18	2	6	10		2								
49. In	2	8	18	2	6	10		2	1							
50. Sn	2	8	18	2	6	10		2	2							
51. Sb	2	8	18	2	6	10		2	3							
52. Te	2	8	18	2	6	10		2	4							
53. I	2	8	18	2	6	10		2	5							
54. Xe	2	8	18	2	6	10		2	6							
55. Cs	2	8	18	2	6	10		2	6				1			
56. Ba	2	8	18	2	6	10		2	6				2			
57. La	2	8	18	2	6	10		2	6	1			2			
58. Ce	2	8	18	2	6	10	2	2	6				2			
59. Pr	2	8	18	2	6	10	3	2	6				2			
60. Nd	2	8	18	2	6	10	4	2	6				2			
61. Pm	2	8	18	2	6	10	5	2	6				2			
62. Sm	2	8	18	2	6	10	6	2	6				2			
63. Eu	2	8	18	2	6	10	7	2	6				2			
64. Gd	2	8	18	2	6	10	7	2	6	1			2			
65. Tb	2	8	18	2	6	10	8	2	6	1			2			
66. Dy	2	8	18	2	6	10	9	2	6	1			2			
67. Ho	2	8	18	2	6	10	10	2	6	1			2			
68. Er	2	8	18	2	6	10	11	2	6	1			2			
69. Tu	2	8	18	2	6	10	13	2	6				2			
70. Yb	2	8	18	2	6	10	14	2	6				2			
71. Lu	2	8	18	2	6	10	14	2	6	1			2			
72. Hf	2	8	18	2	6	10	14	2	6	2			2			
73. Ta	2	8	18	2	6	10	14	2	6	3			2			
74. W	2	8	18	2	6	10	14	2	6	4			2			
75. Re	2	8	18	2	6	10	14	2	6	5			2			
76. Os	2	8	18	2	6	10	14	2	6	6			2			
77. Ir	2	8	18	2	6	10	14	2	6	7			2			
78. Pt	2	8	18	2	6	10	14	2	6	9			1			
79. Au	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			1			
80. Hg	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2			
81. Tl	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	1		
82. Pb	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	2		
83. Bi	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	3		
84. Po	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	4		
85. At	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	5		
86. Rn	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	6		
87. Fr	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	6		1
88. Ra	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	6		2
89. Ac	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	6	1	2
90. Th	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10			2	6	2	2
91. Pa	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	2		2	6	1	2
92. U	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	3		2	6	1	2
93. Np	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	5		2	6		2
94. Pu	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	6		2	6		2
95. Am	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	7		2	6		2
96. Cm	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	7		2	6	1	2
97. Bk	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	8		2	6	1	2
98. Cf	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	9		2	6	1	2
99. Es	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	10		(2)	(6)	(1)	(2)
100. Fm	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	11		2	(6)	(1)	(2)
101. Mv	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	12		2	(6)	(1)	(2)
102. No	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	13		2	(6)	(1)	(2)
103. Lr	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	14		2	(6)	(1)	(2)

атомов многих элементов дают дополнительные сведения об их электронном строении.

Прежде всего следует разграничивать два вида магнетизма — *диамагнетизм* и *парамагнетизм*. Вещество, состоящее из диамагнитных атомов, слабо выталкивается магнитным полем сильного магнита. В противоположность этому парамагнитное вещество втягивается полем сильного магнита. У небольшого числа элементов, например железа, кобальта или никеля, соседние атомы способны взаимодействовать друг с другом таким образом, что при этом возникает особый вид магнетизма, называемый *ферромагнетизмом*. Такие элементы в чистом виде или в виде сплавов используются для изготовления всевозможных магнитов; правда, здесь мы не будем подробно рассматривать явления ферромагнетизма.

Атомы, ионы или молекулы, содержащие только спаренные электроны, т. е. имеющие полностью занятые орбитали, обнаруживают диамагнитные свойства. Как видно из предыдущего раздела, атомы Ca и ионы Ca^{2+} должны обладать диамагнитными свойствами, так как у них все электроны спарены. Большинство соединений обладают диамагнитными свойствами, потому что, как мы узнаем из гл. 7, их атомы обычно соединяются друг с другом связями, образуемыми электронными парами. Основной причиной диамагнетизма является то, что спиновые и орбитальные магнитные свойства спаренных электронов полностью компенсируются; таким образом, электронная пара не реагирует на внешнее магнитное поле.

Если у атома имеются неспаренные электроны, их спиновые и орбитальные магнитные свойства не компенсируются, и такие атомы оказываются парамагнитными. Во внешнем магнитном поле магнитные полюса атомов ориентируются подобно стрелке компаса в магнитном поле Земли. Атомы элементов с нечетными порядковыми номерами имеют по крайней мере по одному неспаренному электрону, но нередко у атомов гораздо больше неспаренных электронов, потому что в соответствии с принципом максимальной мультиплетности электроны по возможности распределяются по орбиталям одного подуровня поодиночке, а не парами.

Чем больше у атома неспаренных электронов, тем больше парамагнетизм такого атома. Это особенно хорошо видно на примере переходных элементов, от титана до меди. Измеряя магнитные свойства различных ионов этих элементов, можно исключить из рассмотрения влияние валентных электронов и сделать непосредственные выводы о магнитных свойствах 3*d*-электронов этих элементов. Результаты подобных измерений приведены в табл. 5.3. Можно видеть, что, чем выше число неспаренных электронов, тем больше проявляются магнитные свойства соответствующего иона (мерой которых является наблюдаемый магнитный момент, выраженный в особых единицах — магнетонах Бора). Эти результаты дают еще одно экспериментальное подтверждение правильности наших представлений об электронном строении атома.

Таблица 5.3. *Магнитные свойства ионов переходных элементов*

Ион	Число 3*d*-электронов	Число неспаренных электронов	Наблюдаемый магнитный момент, магнетоны Бора
Sc^{3+}	0	0	0
Ti^{3+}	1	1	1,78
V^{3+}	2	2	2,80
Cr^{3+}	3	3	3,80
Mn^{3+}	4	4	4,94
Mn^{2+}, Fe^{3+}	5	5	5,92

Упражнения

А

5.1. Опишите в общих чертах представления о строении атома, которые можно получить из исследования линейчатых спектров химических элементов.

5.2. Какими силами удерживается электрон на своей «орбите», согласно представлениям, используемым в модели Бора?

5.3. Объясните, почему именно существование линейчатых, а не непрерывных спектров элементов указывает, что поведение электронов в атомах невозможно описать по аналогии с движением планет в нашей солнечной системе.

5.4. Как можно объяснить наличие нескольких групп линий в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра атомарного водорода?

5.5. Укажите, какие свойства электрона используются в квантовомеханической модели атома для объяснения линейчатого характера спектра атомарного водорода.

5.6. В чем заключаются принципиальные различия между моделью атома Бора и квантовомеханической моделью атома?

5.7. В чем заключаются трудности наглядного изображения правильной картины строения атома на основании его квантовомеханической модели?

5.8. Чем отличается *s*-электрон от *p*-электрона?

5.9. Чем объясняется наличие у одних элементов диамагнитных свойств, а у других–парамагнитных?

5.10. Каково основное отличие *p*-орбиталей от *d*-отбиталей?

Б

5.11. Используя уравнение Ридберга, определите длину волны спектральной линии водорода, возникающей при переходе электрона с четвертого на первый энергетический уровень. К какой части спектра относится это излучение?

5.12. Спектральная линия водорода с длиной волны 3646 Å возникает при переходе электрона с одного из высших энергетических уровней на второй энергетический уровень. Каков порядковый номер n этого высшего энергетического уровня?

5.13. В модели Бора для атома водорода вычислите радиус орбиты электрона при $n=6$.

5.14. Запишите электронные конфигурации атомов каждого из следующих элементов: Li, Be, C, N, F, Ne, Ca, Fe, Ni, Cu, Kr.

5.15. Изобразите с помощью ячеек и стрелок электронные конфигурации атомов следующих элементов: Li, B, F, Mg, Si, Cl, Kr. (См. разд. 5.5.)

5.16. Нейтральный атом некоторого элемента имеет в основном состоянии электронную конфигурацию $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^2$. Укажите на основании этих данных: а) порядковый номер этого элемента, б) его атомный вес, в) число электронов в валентной оболочке, г) число неспаренных электронов в атоме этого элемента.

5.17. Изобразите с помощью ячеек и стрелок электронное строение атомов элементов со следующими порядковыми номерами: 7, 10, 29, 33, 42, 87. Не пользуйтесь при этом периодической таблицей!

5.18. Укажите значения квантовых чисел n, l и m для электрона, находящегося на самом верхнем энергетическом уровне, в атомах следующих элементов: $_{10}$Ne, $_{14}$Si, $_{17}$Cl, $_{25}$Mn, $_{82}$Pb. Для определения значения квантового числа m воспользуйтесь (исключительно в рамках данной задачи) предположением, что орбитали каждого подуровня заполняются в порядке увеличения m от наибольшего из возможных отрицательных значений к наибольшему положительному значению.

В

5.19. Принцип действия так называемых «цезиевых часов» основан на точном измерении длины волны определенной спектральной линии цезия. Погрешность цезиевых часов не превышает одной части на 10^8. Объясните, почему такой способ измерения времени позволяет вычислить его с точностью до восьми значащих цифр.

5.20. Исходя из уравнений (2.5) и (5.11), покажите, что энергия и масса частицы могут взаимно превращаться друг в друга.

5.21. Пользуясь уравнением де Бройля, определите длину волны (в нм) каждого из перечисленных ниже движущихся объектов:

а) электрон, движущийся со скоростью, равной 90% скорости света;

б) молекула водорода, движущаяся со скоростью 1600 м/с;

в) винтовочная пуля массой 20 г, летящая со скоростью 1500 м/с;

г) локомотив массой 30000 кг, движущийся со скоростью 120 км/ч;

д) космический корабль массой 3000 кг, обладающий скоростью 35000 км/ч.

Список литературы

1. *Lehmann W.J.*, Atomic and Molecular Structure, Wiley, New York, 1972. Строение атомов и молекул.
2. *Campbell J.A.*, "Interpreting Electronic Structure", J. Chem. Educ., **26**, 477 (1949). Интерпретация данных об электронном строении вещества.
3. *Swinehart D.F.*, "The Building-Up Principle and Atomic Structure", J. Chem. Educ., **27**, 622 (1950). Строение атома и принцип заполнения.
4. *Bohr N.*, Essays 1958/1962 on Atomic Physics and Human Knowledge, Wiley, New York, 1964. Очерки Н. Бора по атомной физике и общему развитию науки, написанные им в 1958 – 1962 гг.
5. *Adamson A.W.*, "Domain Representation of Orbitals", J. Chem. Educ., **42**, 140 (1965). Оригинальная точка зрения на орбитали: доменное представление орбиталей.
6. *Bordass W.T., Linnett J.W.*, "A New Way of Presenting Atomic Orbitals." J. Chum. Educ., **47** (10), 672–675 (1970). Изображение атомных орбиталей с помолью ЭВМ. позволяющее получить наглядное представление о радиальной и угловой частях волновой функции электрона на s- и p-орбиталях.

6. ПЕРИОДИЧНОСТЬ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Периодичность изменения свойств химических элементов, несомненно, наиболее общий и важный закон химии. Периодический закон применяется во всевозможных областях теоретической и описательной химии. Периодическая система дает возможность упорядочить научные данные о строении атомов, а также о химических и физических свойствах элементов и помогает химикам предсказывать свойства новых соединений путем сопоставления их со свойствами уже известных соединений.

Не следует рассматривать периодическую систему как непогрешимый путеводитель по свойствам химических элементов, поскольку в ней самой имеется много аномалий. Впрочем, эти аномалии обычно указывают на причуды природы, которые представляют самостоятельный интерес и могут иметь важные последствия. Но разумеется, гораздо большее значение имеет общая применимость периодического закона ко всей химии в целом. Вот почему он заслуживает подробного изучения.

В данной главе будут рассмотрены также некоторые особенности строения атома, которые определяют химические свойства элементов. При химических реакциях между атомами основная роль принадлежит их самым внешним, или *валентным, электронам*. Размеры атомов, число электронов, которые они приобретают, теряют или обобществляют с другими атомами в результате реакций, а также легкость, с которой валентные электроны атомов вступают в различные химические процессы,— все это составляет самую суть предмета химии.

Периодическая система не только является выражением наиболее плодотворных идей о классификации и упорядочении огромной химической информации, но также дает идеальную возможность выяснить ряд ключевых вопросов в химии элементов. Чем, например, объясняется столь высокая реакционная способность натрия? Почему плотность железа выше, чем у алюминия? Как объяснить то, что неон представляет собой благородный газ? Эти и многие другие свойства элементов могут быть систематизированы и даже предсказаны на основе учета некоторых закономерностей, которые обнаруживаются при тщательном рассмотрении периодической системы. Подобные предсказания делаются на основе обсуждения атомного строения элементов. Вот почему в предыдущей главе столько внимания было уделено изучению строения атомов. Теперь мы можем рассмотреть закономерности, определяющие размеры атомов, число и характер атомных электронов, вовлекаемых в химические реакции, а также энергию, которая сопровождает эти превращения. Все эти данные будут сопоставляться с положением элементов в периодической системе.

6.1. Открытие периодического закона

Ученые многих поколений отдали свои силы поиску законов природы. Открытие Кеплером закономерностей в движении планет и установление Ньютоном законов действия гравитационных сил являются выдающимися примерами подобных исканий. Но успех в достижении этих целей давался нелегко. Первым исследователям недоставало надежных и подробных данных. Поистине достойно удивления, что поиск закономерностей в изменении свойств химических элементов смог успешно завершиться в то время, когда о них было известно еще очень немногое. В начале XIX в. химики располагали лишь весьма грубыми данными об атомных весах и начальными сведениями о свойствах примерно лишь половины из общего числа элементов, известных в наши дни.

Одна из первых попыток найти закономерности в свойствах элементов привела к установлению триад — групп из трех элементов, обладающих сходными химическими свойствами. Такие триады, обнаруживающиеся среди уже давно известных семейств, сходных по свойствам элементов, были открыты в 1829 г. Иоганном Дёберейнером. Он заметил, что в атомных весах у триад Li, Na и K, а также Cl, Br и I проявляется определенная закономерность. Например, атомный вес натрия приблизительно совпадает со средним из атомных весов лития и калия, а атомный вес брома (80) приблизительно равен полусумме

атомных весов хлора (35,5) и иода (127). В дальнейшем оказалось, что эти совпадения случайны, но поиск закономерностей активно продолжался.

После 1860 г. резко повысилась точность определения атомных весов всех известных к тому времени элементов. Появилась возможность расположить элементы в общей последовательности по одному из их фундаментальных свойств — относительному весу атомов. В 1863 г. Джон Ньюлендс обнаружил, что между элементами, образующими триады, располагается строго определенное число других элементов. Будучи не только ученым, но и музыкантом, Ньюлендс назвал существование одинаковых интервалов между элементами триад (рис. 6.1) *законом октав*, потому что «каждый восьмой элемент, начиная от данного, напоминает его по свойствам, подобно восьмой ноте в музыкальной октаве». Таким образом родилась идея периодичности элементов, однако подмеченная Ньюлендсом закономерность вскоре была полностью заменена другими.

Первые периодические таблицы элементов, напоминающие наши современные таблицы, были составлены независимо * Дмитрием Ивановичем Менделеевым в России и Лотаром Мейером в Германии. Это произошло в 1869 г., когда было известно всего около 60 элементов. Периодические таблицы Менделеева и Мейера были основаны на расположении элементов в последовательности возрастания их атомных весов и отличались от таблицы Ньюлендса в некоторых важных отношениях. В тех случаях, когда создавалось впечатление, что последовательность элементов прерывается, в этих таблицах предусматривались пробелы, которые предполагалось заполнить еще не открытыми элементами. Менделеев был настолько убежден в необходимости оставления таких пробелов, что смог успешно предсказать свойства некоторых из соответствующих им и действительно открытых впоследствии элементов. В течение многих лет это и было наиболее важным применением периодической таблицы. Даже открытие целого семейства новых элементов, названных благородными газами, удалось согласовать с построением периодической таблицы, добавив к ней еще одну вертикальную колонку. Следует лишь поражаться тому, что столь фундаментальная закономерность для всех элементов была установлена только на основании сопоставления их относительных атомных весов и химических свойств. Ведь в то время не было еще ничего известно о строении атомов.

1. H	8. F	15. Cl	22. Co и Ni	29. Br
2. Li	9. Na	16. K	23. Cu	30. Rb
3. Be	10. Mg	17. Ca	24. Zn	31. Sr
4. B	11. Al	18. Cr	25. Y	32. Ce и La
5. C	12. Si	19. Ti	26. In	33. Zr
6. N	13. P	20. Mn	27. As	34. Dy и Mo
7. O	14. S	21. Fe	28. Se	35. Rh и Ru

Рис. 6.1. *Расположение химических элементов по октавам.*

Одна из первых попыток обнаружить закономерность в свойствах элементов была предпринята Уильямом Праутом в Англии. В 1815 г. он выдвинул предположение, что все элементы возникли путем конденсации из атомов водорода, поскольку их атомные веса являются целыми кратными атомного веса водорода. Однако в результате более точных измерений атомных весов вскоре оказалось, что гипотеза Праута несостоятельна.

Во времена Менделеева значения атомных весов элементов были снова значительно уточнены, но все еще содержали такие ошибки, что установленная им последовательность расположения элементов оказалось правильной. На самом деле периодичность элементов непосредственно не связана с их атомными весами, но погрешность в значениях атомных весов была так велика, что это дало возможность Менделееву установить для них правильную последовательность, совпадающую с их порядковыми (атомными) номерами. Современные значения атомных весов показывают, что существуют по крайней мере три пары элементов, последовательность расположения которых в периодической таблице не соответствует увеличению их атомных весов: кобальт и никель, аргон и калий, а также теллур и иод. Впрочем, Менделееву была известна аномалия пары теллур — иод, и все же он правильно поместил эти элементы в соответствующие им группы, основываясь в данном случае на их химических свойствах. Менделеев был твердо убежден, что при более тщательном определении атомный вес теллура окажется меньше, чем у иода.

Предложенная Менделеевым периодическая таблица со временем подверглась изменениям, однако в основном ее построение осталось неизменным. Наиболее важному изменению в концепции о периодичности подвергся сам принцип расположения элементов в определенной последовательности. Оказалось, что положение каждого элемента в этой последовательности определяется не атомным весом, а порядковым (атомным) номером. Поэтому современная формулировка периодического закона гласит: *при расположении элементов в последовательности возрастания порядковых (атомных) номеров их физические и химические свойства обнаруживают периодические изменения* (см. рис. 6.4).

В следующих разделах будут рассмотрены структура периодической таблицы, ее связь со строением атома и современные способы использования этой таблицы.

*О приоритете Д. И. Менделеева в открытии периодического закона см. *Джуа М.* История химии. Пер. с англ.— М.: Мир, 1975, с. 269-281.— *Прим. перев.*

6.2. Современные формы периодической таблицы

За последние полвека было предложено много форм периодической таблицы. Все они основаны на расположении элементов по возрастающим порядковым (атомным) номерам. Некоторые из них имеют спиральную форму либо расположены на поверхности конуса, цилиндра, пирамиды или других геометрических фигур. При этом в каждом случае на первом плане оказываются те аспекты периодичности в свойствах элементов, которые, по мнению изобретателя новой таблицы, имеют наиболее важное значение. Трехмерные модели периодической таблицы действительно позволяют извлекать из нее несколько больше информации, но зато ими гораздо труднее пользоваться на практике. Некоторые из наиболее употребительных форм периодической таблицы указаны в конце данной главы. Самая распространенная форма периодической таблица, так называемая «таблица с длинными периодами», позволяет лучше всего вскрыть периодический характер изменения электронного строения атомов. Эта форма таблицы Менделеева показана на рис. 6.2 и воспроизведена на внутренней стороне обложки книги.

Элементы, расположенные в порядке возрастания их порядковых (атомных) номеров, образуют горизонтальные ряды таблицы, называемые *периодами*. Периоды отличаются по длине, самый короткий из них содержит 2 элемента, а самый длинный — 32. *Каждый следующий период начинается элементом, имеющим один электрон на новом энергетическом уровне.* В соответствии с рис. 5.10 и 5.11 энергетические подуровни заполняются электронами в такой последовательности:

Подуровень	1*s*	2*s*2*p*	3*s*3*p*	4*s*3*d*4*p*	
Период	1	2	3	4	
		5*s*4*d*5*p*	6*s*4*f*5*d*6*p*	7*s*5*f*6*d*	…
		5	6	7	

Вертикальные линии разделяют указанную последовательность энергетических подуровней в тех точках, где начинается новый энергетический уровень. Это дает семь наборов энергетических подуровней, соответствующих семи периодам периодической таблицы.

Максимальное число электронов, которые, согласно табл. 5.1, могут разместиться на энергетических *s*-, *p*-, *d*- и *f*-подуровнях, равно соответственно 2, 6, 10 и 14. Таким образом, нетрудно подсчитать количество элементов в каждом периоде, зная число и тип заполняемых в нем подуровней. Первый период, состоящий из двух элементов — водорода и гелия, соответствует заполнению электронами первого энергетического уровня. Третий элемент, литий, имеет один электрон на втором энергетическом уровне и начинает новый период таблицы Менделеева. Атом элемента $_{10}$Ne в основном состоянии имеет электроны только на первом и втором энергетических уровнях, а атом следующего за ним элемента $_{11}$Na имеет один электрон на третьем энергетическом уровне, и поэтому с него начинается третий период. Второй и третий периоды содержат по восемь элементов, отвечающих заполнению электронами подуровней 2*s*2*p* и 3*s*3*p* соответственно. В четвертый и пятый периоды входит по 18 элементов. Четвертый период соответствует заполнению электронами подуровней 4*s*, 3*d* и 4*p*. Следует обратить внимание на то, что третий энергетический уровень оказывается не полностью занятым электронами к концу третьего периода, потому что с появлением первого 4*s*-электрона ($_{19}$K) начинается новый период. Заполнение 3*d*-подуровня десятью электронами удлиняет четвертый период, и в нем оказывается уже не восемь, как прежде, а восемнадцать элементов. Аналогичное строение имеет и пятый период. Шестой период состоит из 32 элементов, отвечающих заполнению энергетических подуровней 6*s*, 4*f*, 5*d* и 6*p*. Чтобы не удлинять чрезмерно таблицу, четырнадцать элементов ряда лантаноидов, соответствующих последовательному появлению четырнадцати 4*f*-электронов, вынесены в отдельный ряд, помещенный внизу под таблицей. То же самое сделано с элементами ряда актиноидов в седьмом периоде. Окончательное число элементов в седьмом периоде и предел, до которого простирается периодическая таблица, не установлены и зависят от числа новых элементов, которые удастся синтезировать в дополнение к уже известным. Открытые в последнее время искусственные элементы прекрасно «вписываются» в нее, как это уже произошло со многими естественными элементами, обнаруженными после появления периодической таблицы. Энергетические подуровни, заполняемые в каждом периоде, указаны на рис. 6.2 в вертикальной колонке слева от периодической таблицы.

Элементы в вертикальных колонках периодической таблицы образуют семейства, которые называются *группами*. Элементы, принадлежащие к одной группе, обладают поразительно сходными химическими свойствами. Все элементы одной группы имеют одинаковое число *валентных электронов*. Так называют электроны на самых верхних энергетических уровнях, которые обладают более высокой энергией, чем элек-

		Непереходные элементы		Переходные d-элементы									Непереходные элементы					Благородные газы
Группа		IA	IIA	IIIБ	IVБ	VБ	VIБ	VIIБ	VIII			IБ	IIБ	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0
Период	Валентная оболочка	s^1	s^2	$d^1s^2f^?$	d^2s^2	$(d^3s^2)\ddagger$	$(d^5s^1)\ddagger$	d^5s^2	$(d^6s^2)\ddagger$	$(d^7s^2)\ddagger$	$(d^8s^2)\ddagger$	s^1d^{10}	s^2	s^2p^1	s^2p^2	s^2p^3	s^2p^4	s^2p^5	s^2p^6
$n=1$	$1s$	1 H 1,0080																	2 He 4,0026
$n=2$	$2s2p$	3 Li 6,941	4 Be 9,0122											5 B 10,81	6 C 12,01115	7 N 14,0067	8 O 15,9994	9 F 18,9984	10 Ne 20,179
$n=3$	$3s3p$	11 Na 22,9898	12 Mg 24,305											13 Al 26,9815	14 Si 28,086	15 P 30,9738	16 S 32,06	17 Cl 35,453	18 Ar 39,948
$n=4$	$4s3d4p$	19 K 39,102	20 Ca 40,08	21 Sc 44,956	22 Ti 47,90	23 V 50,941	24 Cr 51,996	25 Mn 54,9380	26 Fe 55,847	27 Co 58,9332	28 Ni 58,71	29 Cu 63,54	30 Zn 65,37	31 Ga 69,72	32 Ge 72,59	33 As 74,9216	34 Se 78,96	35 Br 79,909	36 Kr 83,80
$n=5$	$5s4d5p$	37 Rb 85,467	38 Sr 87,62	39 Y 88,906	40 Zr 91,22	41 Nb 92,9064	42 Mo 95,94	43 Tc 99,906	44 Ru 101,07	45 Rh 102,905	46 Pd 106,4	47 Ag 107,868	48 Cd 112,40	49 In 114,82	50 Sn 118,69	51 Sb 121,75	52 Te 127,60	53 I 126,9045	54 Xe 131,30
$n=6$	$6s4f5d6p$	55 Cs 132,905	56 Ba 137,34	57–71 ★	72 Hf 178,49	73 Ta 180,947	74 W 183,85	75 Re 186,2	76 Os 190,2	77 Ir 192,2	78 Pt 195,09	79 Au 196,967	80 Hg 200,59	81 Tl 204,37	82 Pb 207,2	83 Bi 208,980	84 Po 210	85 At 210	86 Rn 222
$n=7$	$7s5f6d7p$	87 Fr 223	88 Ra 226,025	89–103 ★	104	105													

f-Элементы

★ Лантаноиды	57 La 138,905	58 Ce 140,12	59 Pr 140,907	60 Nd 144,24	61 Pm 145	62 Sm 150,4	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,925	66 Dy 162,50	67 Ho 164,930	68 Er 167,26	69 Tm 168,934	70 Yb 173,04	71 Lu 174,97
★ Актиноиды	89 Ac 227	90 Th 232,038	91 Pa 231,036	92 U 238,029	93 Np 237,05	94 Pu 242	95 Am 243	96 Cm 247	97 Bk 247	98 Cf 249	99 Es 254	100 Fm 253	101 Md 256	102 No 254	103 Lr 257

Рис. 6.2. *Периодическая система элементов.*
Значком ≠ отмечены валентные оболочки, для которых возможны варианты строения.

троны во внешней s^2p^6-оболочке предшествующего благородного газа. Низкая химическая активность благородных газов объясняется особой устойчивостью их внешней электронной s^2p^6-оболочки и будет рассмотрена в следующих разделах данной главы.

Атом удобно представлять состоящим из «остова» и определенного числа валентных электронов. Под остовом понимается ядро плюс электроны на низших энергетических уровнях, не принимающие участия в химических превращениях. Элементы одной группы отличаются друг от друга своими остовами, но имеют одинаковое число валентных электронов. На размеры атома и его способность терять или приобретать электроны оказывают влияние число заполненных энергетических уровней остова и заряд ядра, но основным фактором, определяющим химические свойства элемента, является строение валентной электронной оболочки его атомов.

Для большинства элементов число валентных электронов равно номеру группы. Как показано в верхней части таблицы (см. рис. 6.2), в число валентных электронов могут одновременно входить различные комбинации из *s*-, *p*-, *d*- и *f*-электронов. Например, для атомов элементов группы IA характерно наличие валентной оболочки типа s^1. Приведем здесь электронные конфигурации нескольких представителей этой группы:

$$[_3\mathrm{Li} \quad 1s^2]\,2s^1$$
$$[_{11}\mathrm{Na} \quad 1s^2 2s^2 2p^6]\,3s^1$$
$$[_{19}\mathrm{K} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6]\,4s^1$$

В скобках указана та часть атома, которая составляет его остов. Видно, что у атомов перечисленных элементов за пределами остова остается одно и то же число валентных электронов одинакового типа. Аналогичная картина наблюдается для элементов большинства остальных групп периодической таблицы. Лишь в нескольких группах (от VБ до VIII) наблюдаются некоторые изменения типа валентных электронов, но их полное число остается постоянным в пределах группы.

Элементы некоторых групп настолько близки по свойствам, что их называют *семействами*. Например, в группе IA существует семейство щелочных металлов, в группе IIA — семейство щелочноземельных металлов, в группе VIIA — семейство галогенов. В других группах, как, например, IVA и VA, размер остова оказывает большое влияние на химические свойства элементов, и их сходство в пределах группы выражено гораздо менее явно. Особым случаем является группа VIII — она занимает в периодической таблице три соседние вертикальные колонки. Элементы этой группы имеют так много валентных электронов, что их общее число оказывает на химические свойства элементов меньшее влияние, чем другие факторы. В результате наблюдается значительное сходство химических свойств не только у элементов, расположенных в одной вертикальной колонке таблицы, но и у элементов трех соседних колонок в пределах одного периода, что позволяет рассматривать девять элементов — Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt — как одну общую группу.

Говоря об отнесении элементов к различным группам, следует также упомянуть об одном общем способе классификации их химических свойств, которые зависят от того, к какому *типу* относятся электроны в валентной оболочке атомов. По этому признаку все элементы подразделяются на три типа в зависимости от характера так называемого *дифференцирующего электрона* у их атомов. Дифференцирующим называется электрон, которого еще не было у атомов элемента с предшествующим порядковым номером; характер дифференцирующего электрона определяется его квантовыми числами. Например, дифференцирующим электроном в атоме $_3$Li является 2*s*-электрон, а в атоме $_{15}$P 3*p*-электрон. Элементы с дифференцирующими *s*- или *p*-электронами называются *непереходными (типическими) элементами*. В их валентной оболочке имеются только *s*- и *p*-электроны. К непереходным относятся все элементы периодической системы из групп А, а также элементы группы IIБ. Элементы с дифференцирующими *d*-электронами называются *переходными элементами*; они обладают валентными *s*- и *d*-электронами и охватывают все группы Б периодической системы, за исключением группы IIБ. Наконец, элементы с дифференцирующими *f*-электронами называются *f-элементами (внутренними переходными элементами)*; все они относятся к группе IIIБ и перечислены в нижней части таблицы на рис. 6.2. Некоторые ученые считают необходимым относить семейство благородных газов, образующих нулевую группу, к отдельному, четвертому типу элементов вместо того, чтобы рассматривать их как непереходные элементы.

Обозначения групп периодической таблицы сложились исторически. Первые варианты таблицы были основаны на предположении, что в каждом периоде содержится по восемь элементов. То, что принято обозначать группой VIII, на самом деле представляет собой три отдельные, хотя и связанные друг с другом группы. Обозначения А и Б, приписы-

ваемые различным группам, также не всегда однозначны *. Характеристика элементов группы IIБ (Zn, Cd, Hg) по их химическим свойствам остается до сих пор дискуссионной: некоторые ученые предпочитают относить их к непереходным элементам, в то время как другие объединяют их с семействами переходных элементов.

6.3. Изображение валентных электронов точками

Строение валентной оболочки элементов принято изображать с помощью символической записи электронов в виде точек. При таком схематическом изображении остов атома условно указывается символом данного химического элемента, а его валентные электроны — соответствующим числом точек, окружающих этот символ. Например, для водорода используется запись H·, а для гелия — He:. Схематические изображения всех элементов группы AI отличаются только своими остовами: Li·, Na·, K·, Rb· и Cs·, так как атомы этих элементов обладают валентными оболочками с одинаковым строением. Схематические изображения электронного строения элементов с порядковыми номерами от 3 до 10 имеют следующий вид:

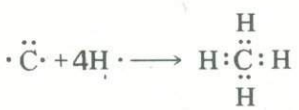


Неон можно записывать просто как Ne, поскольку электронное строение его атомов обеспечивает им такую химическую устойчивость, что весь атом можно рассматривать как остов (см. гл. 7). Изображенная последовательность элементов от лития до неона показывает, как происходит постепенное увеличение числа валентных электронов при переходе слева направо вдоль второго периода периодической таблицы. На рис. 6.3 изображено электронное строение первых 20 элементов периодической системы с указанием валентных электронов в виде точек; элементы расположены так же, как в периодической таблице. Для атомов более сложных элементов, имеющих незавершенные *d*- и *f*-подоболочки, обозначение валентных электронов точками оказывается неудобным, но для *s*- и *p*-элементов этот способ очень удобен.

ns^1	ns^2	ns^2p	ns^2p^2	ns^2p^3	ns^2p^4	ns^2p^5	ns^2p^6
H·	He:						
Li·	Be:	B:	C:	N:	O:	F:	Ne:
Na·	Mg:	Al:	Si:	P:	S:	Cl:	Ar:
K·	Ca:						

Рис. 6.3. *Периодичность в электронном строении валентных оболочек элементов.*

Изображение валентных электронов в виде точек особенно удобно при записи электронного строения молекул и ионов, а также при обсуждении перераспределения электронов, происходящего в результате химических реакций. Когда при записи уравнения химической реакции используется изображение валентных электронов точками, общее число электронов, указанное для продуктов, должно в точности совпадать с общим числом электронов, указанным для реагентов. Например, если атом углерода реагирует с четырьмя атомами водорода с образованием метана, то у последнего должно быть указано такое же число электронов (8), как для атома углерода (4) в совокупности с четырьмя атомами водорода (4)



Удобство символического изображения электронов в виде точек станет более очевидным при подробном рассмотрении химической связи, которое проводится в гл. 7. Однако такая символика таит и некоторые опасности. Привыкая к подобной записи, не следует забывать, что на самом деле электроны вовсе не являются неподвижными точками. Эти символы используются только для подсчета числа валентных электронов и никоим образом не отражают пространственного расположения электронов в атоме, которое было подробно рассмотрено в гл. 5.

6.4. Размеры атомов

Трудно дать определение такому понятию, как размеры атомов, и еще труднее измерить экспериментально соответствующие величины. Согласно современным воззрениям, атом напоминает «пушистый шарик», и это объясняет,

* Термины «типические элементы» и «внутренние переходные элементы» не приняты в русской химической литературе; первые называют «непереходными элементами» либо просто *s*- или *p*-элементами в зависимости от их характера, а последние — *f*-элементами или конкретно лантаноидами или актиноидами, как это и указано на рис. 6.2; наряду с термином «переходные элементы» используется также термин «*d*-элементы».— *Прим. перев.*

почему нельзя строго определить его границы. Радиус атома может зависеть от того, какие атомы и в каком количестве окружают его в конкретных химических условиях, а также от того, каким образом он взаимодействует с соседними атомами. Относительные размеры атомов в конкретном химическом окружении можно установить путем измерения расстояний между ядрами соседних атомов, полагая, что эти расстояния представляют собой суммы радиусов электронных облаков каждой пары атомов. Оказывается, что расстояния между атомами зависят от характера химической связи, и поэтому существует несколько типов радиусов: атомные, ковалентные, металлические и т. д., причем каждый из них вычисляется для химических систем различного типа. Рассмотрим определения радиусов некоторых типов, их применимость и ограниченность.

Ранее считалось, что относительные размеры атомов сопоставимы с вычисленными атомными объемами элементов, т. е. с объемами 1 моля каждого элемента. Пользуясь определением плотности

$$d = \frac{m}{V},$$

можно вычислить молярный объем элемента V по экспериментальным данным о его молекулярной массе m и плотности d:

$$V = \frac{m}{d}.$$

Например, молярный объем золота равен

$$V_{\text{мол}} = \frac{197{,}2 \text{ г/моль}}{19{,}3 \text{ г/см}^3} = 10{,}22 \text{ см}^3\text{/моль}.$$

Атомный объем был первым свойством, для которого была обнаружена периодичность изменения при переходе от одного элемента к другому, и это позволило Лотару Мейеру построить свой вариант периодической таблицы. На рис. 6.4 наглядно видно повторяющееся изменение атомных объемов при переходе от одного периода к следующему. Однако указанные вычисления не давали возможности определить правильные относительные размеры атомов. Дело в том, что в твердом состоянии элементы существуют в виде множества различных форм. Такие молекулы, как N_2, O_2, P_4 или S_8, упакованы в твердом веществе совершенно по-разному, так что при этом остается незанятой различная часть пространства. Атомные объемы сравнительно точно отражают относительные размеры атомов лишь для элементов одной и той же группы периодической

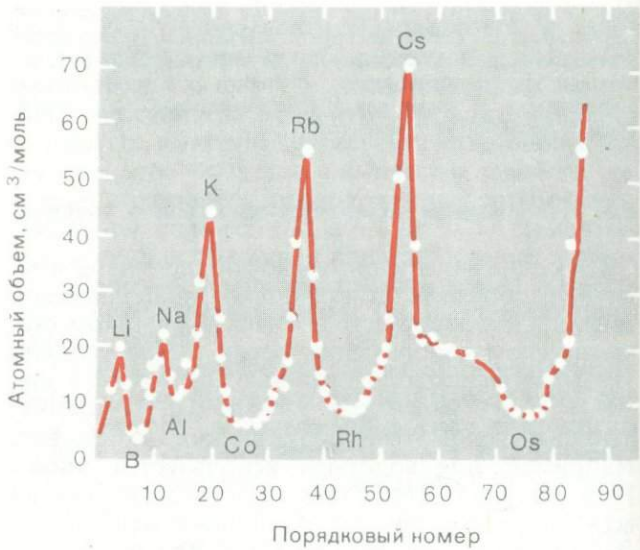


Рис. 6.4. *Атомные объемы элементов.*

системы. При этом условии доля незанятого пространства часто оказывается одинаковой. Например, атомные объемы щелочных металлов, относящихся к группе IA и указанных на рис. 6.2, сопоставимы с относительными размерами атомов этих элементов, измеренными современными методами.

Многие элементы существуют в различных кристаллических модификациях. Эти модификации могут значительно отличаться по плотности, и в таком случае каждой форме элемента соответствует свой молярный (атомный) объем. В качестве примера приведем данные об атомных объемах углерода и олова.

Элемент	Кристаллическая модификация	Плотность при 20°С, г/см³	Атомный объём, см³/моль
Углерод	Алмаз	3,51	3,42
	Графит	2,26	5,31
Олово	Белое	7,31	16,2
	Серое	5,75	20,6

Графит и белое олово лучше отвечают общей зависимости между атомными объемами и порядковыми номерами элементов (см. рис. 6.4) и поэтому были выбраны Мейером для включения в периодическую таблицу. На самом же деле не существует серьезных причин, позволяющих отдать предпочтение какой-либо одной модификации элемента.

В наше время радиусы атомов определяют по межъядерным расстояниям в твердых веществах и молекулах газов. Для таких измерений разработано несколько различных экспериментальных методов (которые будут описаны в гл. 10). *Кова-*

лентные радиусы определяют по данным о длинах связей в ковалентных молекулах (см. гл. 7). Например, молекула хлора Cl_2 образуется при обобществлении пары электронов между двумя атомами хлора (рис. 6.5). Согласно экспериментальным данным расстояние Cl—Cl равно 1,99 Å. Половина этого расстояния, 0,99 Å, считается ковалентным радиусом хлора. В алмазе длина всех связей между атомами углерода 1,54 Å, и точно такую же длину имеют связи C—C во многих других соединениях. Поэтому ковалентному радиусу углерода приписывается значение 0,77 Å. Во многих случаях ковалентные радиусы обладают свойством аддитивности, т. е. для определения длины связи между атомами различных элементов в ковалентном соединении достаточно просто взять сумму их ковалентных радиусов. Например, длина связи C – Cl в четыреххлористом углероде равна 1,766 Å, что почти точно совпадает с суммой ковалентных радиусов углерода и хлора, установленных по длинам связей C – – C и Cl – Cl. На основании подобных измерений и вычислений составляются таблицы ковалентных радиусов. Заметим, что здесь мы говорим лишь о *ковалентных радиусах, соответствующих одинарным связям.* Если два атома обобществляют более одной пары электронов (образуя кратную связь), расстояние между их ядрами оказывается короче, чем в случае одинарной связи. Эта закономерность будет подробно рассмотрена после того, как мы познакомимся с природой химической связи. Ковалентные радиусы в некоторой мере зависят также от вида, числа и пространственного расположения других атомов, окружающих рассматриваемый атом. Однако эти изменения невелики и пока могут не приниматься нами во внимание.

Металлические элементы в твердом состоянии обладают таким строением, что вокруг каждого атома имеется много соседних, и взаимодействие между атомами отличается от обычной ковалентной связи. В этом случае межъядерные расстояния рассматриваются как суммы

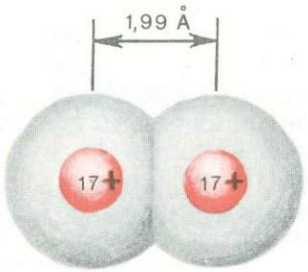


Рис. 6.5. *Молекула хлора.*

Таблица 6.1. *Атомные и ковалентные радиусы для некоторых металлов и неметаллов*

Элемент	Атомный радиус, Å	Ковалентный радиус при одинарной связи, Å
Li	1,52	1,22
K	2,31	2,02
Ba	2,17	1,98
C	0,77	0,77
P	1,10	1,10
Br	1,14	1,14

атомных радиусов. Эти расстояния всегда превышают сумму ковалентных радиусов для одинарной связи между атомами того же металла, что видно на примере лития, калия и бария, соответствующие данные для которых приведены в табл. 6.1. В отличие от этого атомные радиусы неметаллов, таких, как углерод, фосфор или бром, совпадают с их ковалентными радиусами. Ранее уже отмечалось, что большинство неметаллов в элементарном состоянии образуют молекулы, так что атомы, окружающие данный атом, оказываются связанными с ним ковалентной связью.

На рис. 6.6 указаны атомные радиусы всех элементов периодической системы. Размеры кружков отвечают относительным размерам атомов; радиусы приведены в ангстремах. Обращает на себя внимание общее изменение размеров атомов в каждом горизонтальном ряду (периоде) и каждой вертикальной колонке (группе) таблицы. Вскоре мы попытаемся установить связь между этими изменениями и строением атомов.

Когда атомы теряют или приобретают электроны, они превращаются в ионы (см. гл. 2). *Ионные радиусы* можно определить по расстояниям между ионами в кристаллах. Например, из данных о межъядерном расстоянии в хлориде натрия можно определить размеры ионов натрия Na^+ и хлора Cl^-. Измерения позволяют получить точное значение этого межъядерного расстояния (2,75 Å), но трудность заключается в том, чтобы разделить его на части, соответствующие каждому иону. Однако, проводя измерения для большого числа ионных кристаллов, удается получить согласующиеся между собой значения ионных радиусов и составить из них единую таблицу. Ионные радиусы некоторых элементов указаны на рис. 6.6.

Положительные ионы (катионы) образуются в результате потери электронов и имеют всегда меньший размер, чем исходный атом, а отрицательные ионы (анионы), наоборот, всегда больше исходного атома. Различие между ионными и атомными радиусами тем значительнее, чем

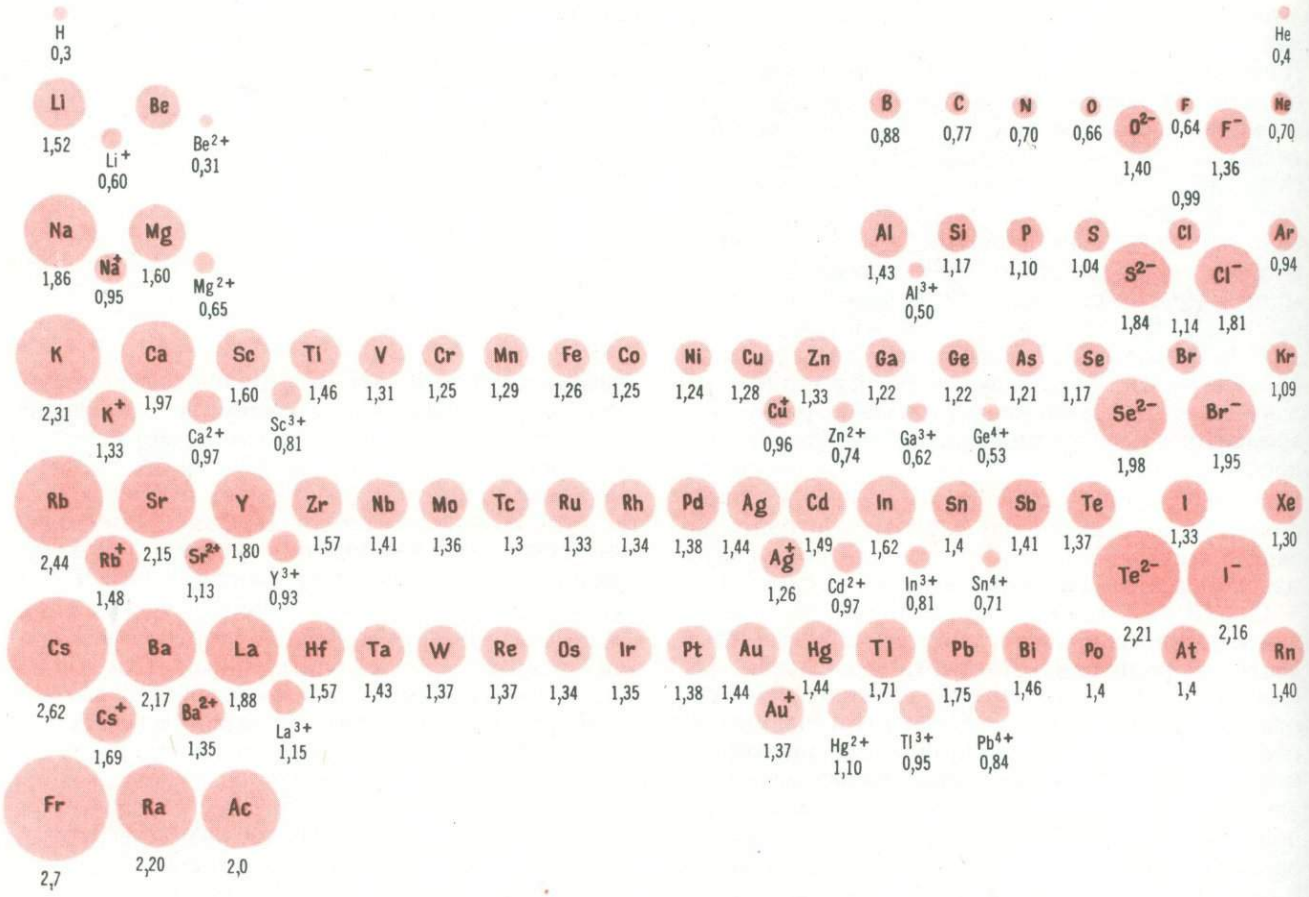


Рис. 6.6. *Атомные и ионные радиусы элементов.*

больше электронов теряет или приобретает атом при образовании иона. Например, атомный радиус ванадия V 1,31 Å, а ионные радиусы V^{2+}, V^{3+} и V^{4+} равны соответственно 0,88, 0,74 и 0,60 Å. Эти различия несложно объяснить с учетом взаимодействий электронов с ядром и друг с другом. В положительном ионе на каждый оставшийся электрон действует сила притяжения большего результирующего положительного заряда, чем в нейтральном атоме или ионе с меньшим результирующим положительным зарядом. Следовательно, распределение каждого электрона вокруг ядра должно иметь меньший средний радиус, чем в нейтральном атоме или в катионе с меньшим зарядом. Для отрицательных ионов выполняется обратное соотношение. Очень большая разница наблюдается для радиусов атомов и катионов, которые отличаются от исходных атомов числом энергетических уровней, заселенных электронами. Например, атом лития $_3Li$ $1s^2 2s^1$ имеет радиус 1,50 Å, в то время как радиус иона Li^+, $_3Li 1s^2$, равен всего 0,60 Å. В атоме лития электроны имеются и на первом и на втором энергетических уровнях, тогда как у иона Li^+ занят только первый энергетический уровень.

Хотя ковалентные радиусы устанавливаются по экспериментальным данным в целом гораздо легче, чем ионные радиусы, следует учесть, что определение радиусов для ковалентно связанных атомов зависит от ионного характера каждой конкретной связи. В гл. 7 будет показано, что большинство химических связей не являются чисто ковалентными или чисто ионными, а имеют промежуточный характер. Радиус конкретного атома несколько изменяется в зависимости от числа и расположения вокруг него других атомов и от степени ионности образуемых при этом связей. Поэтому экспериментально измеряемые длины связей часто дают важные сведения о характере химической связи, а следовательно, о ти-

пе исследуемого вещества и его химических свойствах.

Попытаемся теперь установить взаимосвязь между величиной атомного радиуса и зарядом ядра, а также электронным строением атома, обратив основное внимание на самый верхний энергетический уровень, заселенный электронами. Атомный радиус возрастает при увеличении главного квантового числа n этого высшего занятого энергетического уровня. Однако средний радиус электронного распределения для каждого энергетического уровня в различных атомах неодинаков, так как он зависит от *эффективного заряда ядра*. Под эффективным зарядом ядра $Z_{эфф}$ понимается кажущийся заряд, который воздействует на рассматриваемый электрон. Величина $Z_{эфф}$ меньше, чем истинный заряд ядра Z, потому что каждый внешний электрон частично экранируется от действия ядра внутренними электронами. Для самых внешних электронов степень экранирования истинного заряда ядра другими электронами этого же атома или иона можно охарактеризовать с помощью постоянной экранирования S, которая определяется как разность между истинным и эффективным зарядами ядра. Таким образом, эффективный заряд ядра можно выразить как разность истинного заряда ядра и постоянной экранирования $Z_{эфф} = Z - S$. Электроны каждого энергетического уровня слабо экранируются другими электронами, находящимися на том же уровне, но существенно экранируются электронами, находящимися на более глубоких уровнях.

Существуют эмпирические правила, позволяющие оценить постоянную экранирования S для любого электрона в атоме. Считается, что все остальные электроны атома вносят в постоянную экранирования аддитивные вклады, зависящие от соотношения между энергетическими состояниями этих электронов и рассматриваемого электрона. При рассмотрении s- и p-электронов одного энергетического уровня между ними не делается никакого различия, но d- и f-электронам приписываются другие постоянные экранирования. Указанные правила сводятся к следующему:

1. Электроны на более высоких энергетических уровнях, чем рассматриваемый электрон, не дают никакого вклада в экранирование.
2. Каждый электрон, находящийся на том же энергетическом уровне, что и рассматриваемый электрон, дает вклад 0,35 в постоянную экранирования.
3. Каждый электрон на предшествующем внутреннем энергетическом уровне вносит в постоянную экранирования вклад 0,85; однако, если рассматриваемый электрон относится к d- или f-типу, вклады от электронов предшествующего уровня считаются равными 1,00.
4. Вклады в постоянную экранирования от электронов, находящихся на еще более глубоких энергетических уровнях, полагаются равными 1,00.

Приведем несколько примеров вычисления постоянной экранирования и эффективного заряда ядра для самого внешнего электрона атома:

$_3$Li $\quad 1s^2 2s^1 \qquad Z_{эфф} = Z - S = 3 - (2 \cdot 0{,}85) = +1{,}30$

$_9$F $\quad 1s^2 2s^2 2p^5 \qquad Z_{эфф} = 9 - (6 \cdot 0{,}35) - (2 \cdot 0{,}85) = +5{,}20$

$_{19}$K $\quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

$$Z_{эфф} = 19 - (8 \cdot 0{,}85) - (10 \cdot 1{,}00) = +2{,}20$$

$_{55}$Cs $\quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^1$

$$Z_{эфф} = 55 - (8 \cdot 0{,}85) - (46 \cdot 1{,}00) = +2{,}20$$

На валентный электрон в атомах элементов группы IA (Li, K, Cs) действует эффективный заряд ядра приблизительно одинаковой величины. В случае лития этот заряд несколько меньше, чем для остальных элементов группы IA, главным образом из-за того, что предшествующий валентному энергетический уровень занят всего двумя электронами. Эта особенность характерна и для других элементов второго периода и отличает их от других элементов соответствующих групп. Обращает на себя внимание большое отличие величин $Z_{эфф}$ для Li и F, принадлежащих ко второму периоду. Это отличие показывает, насколько слабо экранирование электронами, находящимися на том же энергетическом уровне, что и рассматриваемый электрон; именно это обстоятельство и приводит к уменьшению размеров атомов при переходе слева направо вдоль одного периода.

У элементов, относящихся к одной группе периодической системы, радиус атомов последовательно увеличивается по мере возрастания порядкового номера. Для всех элементов одной группы эффективный заряд ядра, действующий на самые внешние электроны, приблизительно одинаков. Поэтому размеры атома зависят в основном от числа энергетических уровней, заселенных электронами. Например, у атомов всех элементов в группе IA на самом внешнем энергетическом уровне имеется всего один электрон. Внутренние электроны на более глубоких энергетических уровнях экранируют этот внешний электрон от действия ядра. Во всех элементах группы IA величина $Z_{эфф}$ действующего на самый внешний электрон атома приблизительно одинакова.

На рис. 6.7 показаны изменения числа занятых электронами энергетических уровней и размеры атомов для элементов группы IA. У атома лития в ядре имеется три протона, а электроны заселяют два энергетических уровня; атомы этого элемента имеют самые маленькие размеры в своей группе. Средний радиус распределения электронов на втором энергетическом уровне в атоме натрия намного меньше, чем в атоме лития, потому что заряд ядра атома натрия гораздо больше, +11. Однако у натрия в отличие от лития заселен еще третий энергетический уровень, и поэтому атом натрия имеет значительно больший общий радиус. При переходе к следующим элементам той же группы с большими порядковыми номерами (и более высокими зарядами ядра) средний радиус распределения электронов для каждого энергетического уровня последова-

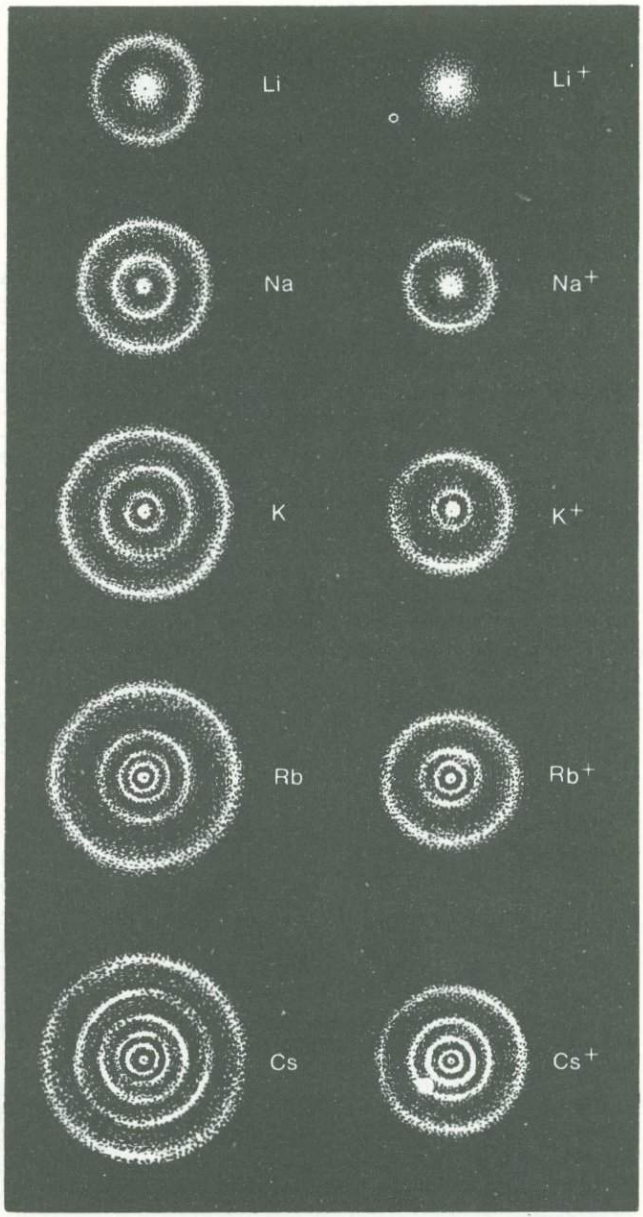


Рис. 6.7. *Относительные радиусы атомов и ионов, а также радиусы распределений электронов на энергетических уровнях для элементов группы IA.*

тельно уменьшается, но из-за появления все новых заселенных электронами энергетических уровней общий радиус атома систематически возрастает. Этот эффект наблюдается в любой группе периодической системы.

При переходе слева направо вдоль каждого периода радиус атомов постепенно уменьшается. Основную роль в этом играет действие последовательно возрастающего заряда ядра на средний радиус электронов любого энергетического уровня, иллюстрируемое рис. 6.7. В пределах одного периода число заселенных энергетических уровней атома остается постоянным. По мере добавления новых электронов на частично заселенный энергетический уровень и появления новых протонов в атомном ядре $Z_{эфф}$ постепенно увеличивается и средний радиус распределения электронов на этом энергетическом уровне уменьшается. Например, в пределах второго периода атомные радиусы убывают от 1,50 Å у лития до 0,64 Å у фтора; у атомов всех элементов этого периода электроны находятся только на первом и втором энергетических уровнях, а заряд ядра последовательно возрастает от $+3$ до $+9$.

Благородные газы (образующие нулевую группу) в отличие от остальных неметаллов существуют в элементарном состоянии в виде индивидуальных атомов. Поэтому атомные радиусы элементов нулевой группы нельзя сопоставлять с радиусами других неметаллических элементов. Установлено, что ковалентный радиус ксенона в XeF_4 равен 1,30Å. Вероятные ковалентные радиусы других благородных газов могут быть получены экстраполяцией этого значения для ксенона в предположении, что они изменяются в пределах этой группы аналогично тому, как это имеет место для неметаллических элементов других групп. Полученные таким образом значения ковалентных (а не атомных!) радиусов благородных газов приведены на рис. 6.6, что позволяет сопоставить их с радиусами других неметаллов.

Существует ряд исключений из описанных выше общих правил, которым подчиняются периодические изменения размеров атомов; эти исключения нетрудно заметить при внимательном рассмотрении рис. 6.6. Они обнаруживаются главным образом в центральной части таблицы, где дифференцирующие электроны находятся на *d*-подуровнях предпоследнего заселенного энергетического уровня. В качестве примера можно привести небольшое увеличение размера атомов, происходящее к концу ряда переходных элементов в 4, 5 и 6-м периодах; оно объясняется тем, что заряд $Z_{эфф}$, действующий на самые внешние электроны, изменяется лишь незначительно по мере заполнения электронами предшествующих *d*-подуровней.

6.5. Потенциалы ионизации и сродство к электрону

Первым потенциалом ионизации атома называется энергия, затрачиваемая на полное удаление наиболее слабо связанного электрона от это-

го атома в газообразном состоянии. Рассматриваемый процесс представляет собой реакцию ионизации

$$M(г.) \rightarrow M^+(г.) + e^-.$$

Ионизация играет важную роль во многих химических превращениях и определяет способность металлических элементов образовывать катионы. При дальнейшей ионизации от иона M^+(г.) можно удалить следующие электроны. По аналогии с определением первого потенциала ионизации легко ввести определения второго, третьего, четвертого и следующих потенциалов ионизации, соответствующих последовательному удалению очередных электронов данного атома. Потенциалы ионизации обычно выражают в электронвольтах (эВ); 1 эВ = $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Дж = = 23,060 ккал/моль.

В соответствии с законом Кулона (см. гл. 2) потенциал (энергия) ионизации атома определяется выражением

$$E = \frac{q_1 q_2}{r},$$

где q_1 — заряд электрона e, q_2 — эффективный заряд ядра $Z_{эфф}$, r — средний радиус ионизируемого электрона. Ионизируемым является тот электрон, для которого энергия

$$E = \frac{eZ_{эфф}}{r}$$

минимальна. Приведенное соотношение показывает, что потенциал ионизации тем меньше, чем меньше эффективный заряд ядра и чем больше средний радиус распределения электрона.

Мы уже указывали, какова общая закономерность изменения атомных радиусов и эффективных зарядов ядра для элементов в пределах одной группы периодической системы. Например, для элементов группы IA при переходе сверху вниз вдоль группы $Z_{эфф}$ оказывается приблизительно постоянным, а атомный радиус возрастает. Значения потенциалов ионизации этих элементов, приведенные в табл. 6.2, при переходе сверху вниз вдоль группы последовательно уменьшаются. Такого изменения в общем следует ожидать для всех остальных групп периодической системы, хотя на самом деле встречаются исключения: они наблюдаются у элементов, непосредственно следующих за лантаноидами в шестом периоде (с порядковыми номерами от 72 до 82). У этих элементов необычно малы атомные радиусы (см. рис. 6.6), что объясняется сокращением радиуса при заполнении 4*f*-подуровня (у элементов с порядковыми номерами от 58 до 71). По этой причине многие элементы с Z от 72 до 82 имеют более высокие потенциалы ионизации, чем предшествующие им элементы в соответствующих группах.

Таблица 6.2. *Ионные радиусы и потенциалы ионизации щелочных металлов*

Элемент	Ионный радиус, Å	Потенциал ионизации, эВ
Li	0,71	5,39
Na	0,95	5,14
K	1,33	4,34
Rb	1,47	4,18
Cs	1,74	3,89

При переходе слева направо вдоль каждого периода периодической системы наблюдается общее повышение потенциала ионизации элементов (рис. 6.8). Ранее мы указывали, что вдоль каждого периода происходит постепенное увеличение эффективного заряда ядра и уменьшение атомного радиуса. Оба эти эффекта приводят к увеличению потенциалов ионизации. Однако внимательное рассмотрение рис. 6.8 показывает, что это возрастание происходит не всегда равномерно и иногда потенциал ионизации элемента оказывается меньше, чем у предыдущего элемента того же периода. Первый такой случай наблюдается у бора ($Z = 5$), потенциал ионизации которого меньше, чем у бериллия ($Z = 4$). Это объясняется бóльшим проникновением *s*-электронов к ядру по сравнению с *p*-электронами того же энергетического уровня (см. гл. 5). При ионизации бериллия с электронным строением $_4Be$ $1s^2 2s^2$ происходит отрыв от атома 2*s*-электрона, в то время как при ионизации бора, имеющего строение $_5B$ $1s^2 2s^2 2p^1$, отрывается 2*p*-электрон. По аналогичной причине наблюдается неравномерное изменение потенциалов ионизации и при переходе от $_{12}Mg$ к $_{13}Al$ в третьем периоде, а также при переходе от $_{30}Zn$ к $_{31}Ga$ в четвертом периоде.

Еще одно нарушение закономерного изменения потенциалов ионизации вдоль периода наблюдается у кислорода (Z=8). В данном случае ионизация электрона происходит с полностью заполненной орбитали атома со строением внешнего *p*-подуровня



и это требует затраты меньшей энергии, чем при ионизации электрона с внешнего *p*-подуровня атома азота ($Z = 7$), имеющего строение



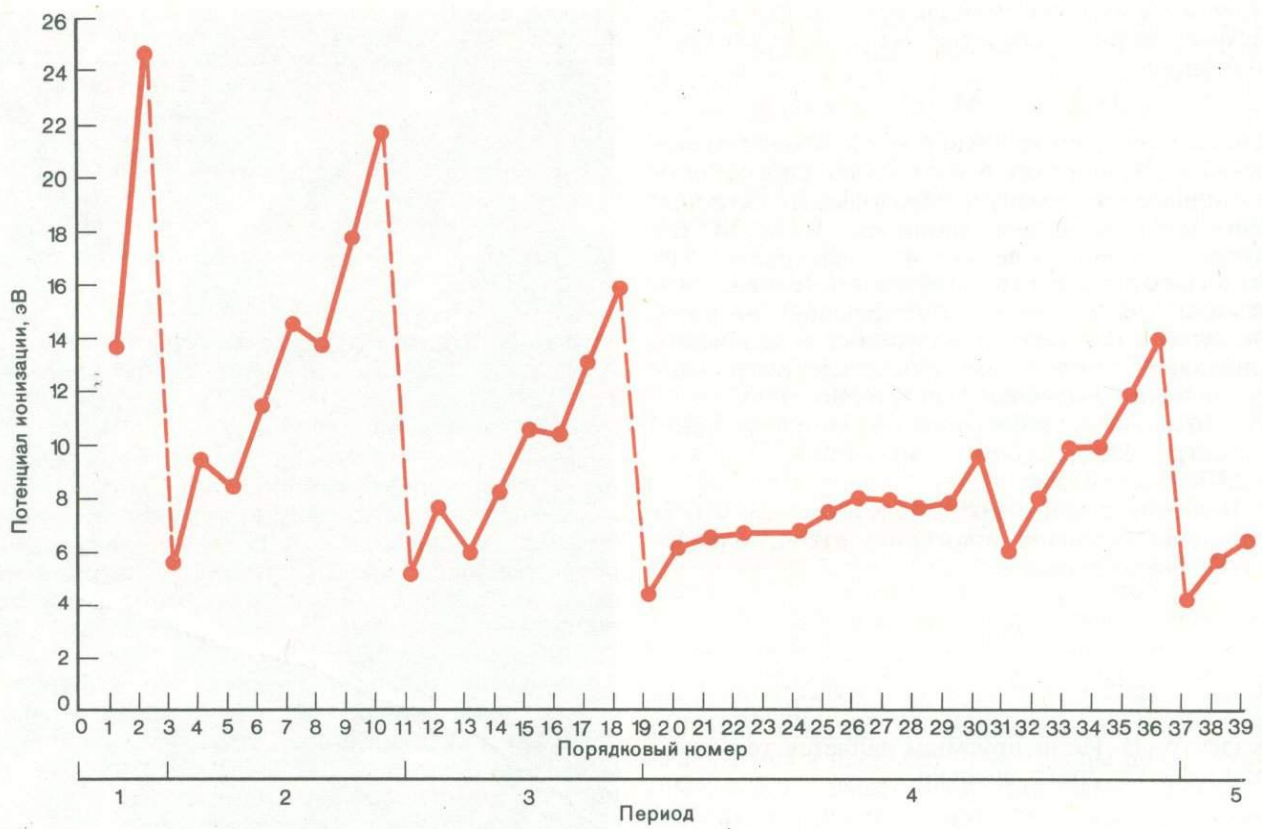


Рис. 6.8. *Потенциалы ионизации первых 39 элементов.*

Отталкивание между двумя *p*-электронами, находящимися в атоме кислорода на одной орбитали, настолько велико, что, несмотря на увеличение эффективного заряда ядра и уменьшение радиуса атома, отрыв одного из этих электронов осуществляется легче, чем отрыв *p*-электрона от атома азота. По аналогичной причине происходит нарушение общей последовательности изменения потенциалов ионизации при переходе от $_{15}$P к $_{16}$S в третьем периоде и при переходе от $_{33}$As к $_{34}$Se в четвертом периоде.

Следует также обратить внимание на небольшое неравномерное увеличение потенциалов ионизации в первом переходном периоде (у элементов с Z от 21 до 29), заметное на рис. 6.8. Валентная оболочка этих элементов имеет строение $4s^{1-2}3d^{1-10}$. Ионизация первого электрона всегда происходит с энергетического уровня с наибольшим главным квантовым числом, так что для всех указанных элементов первый потенциал ионизации должен быть связан с отрывом 4*s*-электрона. Поэтому на потенциал ионизации этих элементов оказывают влияние лишь небольшое неравномерное уменьшение атомного радиуса, происходящее вдоль этого ряда элементов, и другие незначительные отличия между ними.

Как было указано в начале данного раздела, первый потенциал ионизации представляет собой энергию, затрачиваемую на отрыв от атома первого электрона (находящегося на самом высоком энергетическом уровне). Второй потенциал ионизации определяется энергией, затрачиваемой на отрыв от атома второго электрона, и т. д. Поскольку второй электрон приходится отрывать уже от положительно заряженного иона M^+, ясно, что второй потенциал ионизации должен быть намного больше первого. В зависимости от того, какой элемент ионизируется и сколько электронов уже оторвано от атома, удаляемый электрон может принадлежать к *s*-, *p*- *d*- или *f*-типу. Поскольку *s*-электрон сильнее связан с атомом, чем *p*-электрон, имеющий то же самое главное квантовое число, энергия ионизации *s*-электрона должна быть значительно

больше, чем энергия ионизации *p*-электрона (при прочих равных условиях). Например, первый, второй и третий потенциалы ионизации бора равны соответственно 8,30, 25,15 и 37,29 эВ, откуда видно, что разность между энергиями, затрачиваемыми на удаление 2*p*-электрона и первого из двух 2*s*-электронов, составляет приблизительно 17 эВ, в то время как разность энергий, затрачиваемых на удаление первого и второго 2*s*-электронов, составляет всего около 12 эВ. Рассматривая данные о последовательных потенциалах ионизации элементов, приведенные в табл. 6.3, можно обнаружить, что их изменение сопровождается вполне закономерными скачками.

Определим *сродство к электрону* как *энергию, выделяемую или поглощаемую при присоединении электрона к нейтральному атому в газообразном состоянии*. Знак и численное значение этой величины зависят от тех же особенностей электронного строения атома, которые определяют величину потенциала ионизации. Процесс

$$e^- + X(г.) \rightarrow X^-(г.)$$

можно рассматривать как обратный по отношению к ионизации иона X^-, и, следовательно, связанные с этими процессами изменения энергии имеют одинаковое численное значение, отличаясь только знаками. Поэтому сродство к электрону должно увеличиваться при уменьшении размера атома. Кроме того, оно зависит от эффективного заряда ядра: чем больше эффективный заряд ядра $Z_{эфф}$, притягивающий электрон, тем больше понижается энергия электрона, когда он поступает извне на орбиталь атома. Поскольку при переходе вдоль одного периода от элементов группы I к элементам группы VII радиусы атомов последовательно уменьшаются, а $Z_{эфф}$ возрастает, сродство к электрону должно быть максимальным у элементов седьмой группы. В пределах одной группы сродство к электрону обычно имеет наивысшее значение для наиболее легкого элемента. Однако элементы F, O и N характеризуются настолько низкими значениями сродства к электрону, что выпадают из общей закономерности. Это объясняется маленькими размерами указанных атомов, вследствие чего у них очень велика электронная плотность. Поскольку, например, в атоме фтора на каждый электрон действует большой эффективный заряд ядра $Z_{эфф}$, электронное облако у фтора оказывается чрезвычайно плотным. Добавление еще одного электрона с образованием иона F^- настолько повышает отталкивание между электронами, что сродство электрона к фтору оказывается меньше, чем у следующего элемента той же группы, хлора. То же самое происходит с маленькими, компактными атомами кислорода и азота. Для остальных элементов групп V — VII и для всех элементов других групп

Таблица 6.3. *Потенциалы ионизации элементов*

Элемент	Потенциал ионизации, эВ							
	1-й	2-й	3-й	4-й	5-й	6-й	7-й	8-й
H	13,6							
He	24,6	54,4						
Li	5,4	75,6	122,4					
Be	9,3	18,2	153,9	217,7				
B	8,3	25,1	37,9	259,3	340,2			
C	11,3	24,4	47,9	64,5	342,1	490,0		
N	14,5	29,6	47,4	77,5	97,9	552,1	667,0	
O	13,6	35,1	54,9	77,4	113,9	138,1	739,3	871,1
F	17,4	35,0	62,7	87,2	114,2	157,1	185,2	953,9
Ne	21,6	41,0	63,5	97,1	126,2	157,9	207,3	239,1
Na	5,1	47,3	71,7	98,9	138,4	172,2	208,4	264,2
Mg	7,6	15,0	80,1	109,2	141,2	186,5	224,9	266,0
Al	6,0	18,8	28,4	120,0	153,7	190,4	241,4	284,6
Si	8,1	16,3	33,5	45,1	166,8	205,1	246,5	303,2
P	10,5	19,7	30,2	51,4	65,0	220,4	263,2	309,3
S	10,4	23,3	34,8	47,3	72,7	88,0	281,0	328,2
Cl	13,0	23,8	39,6	53,5	67,8	97,0	114,2	348,3
Ar	15,8	27,6	40,7	59,8	75,0	91,0	124,3	143,5
K	4,3	31,6	45,7	60,9	82,7	100,0	117,6	154,8
Ca	6,1	11,9	50,9	67,1	84,4	108,8	127,7	147,2

выполняется общая указанная выше закономерность изменения сродства к электрону.

Непосредственное измерение сродства к электрону возможно лишь для весьма немногих элементов, а для остальных значения этой величины приходится устанавливать на основании исследования более сложных процессов, в которых одна из стадий теоретически рассматривается как присоединение электрона к нейтральному атому (см. гл. 10). Полученные таким образом значения в целом подтверждают ожидаемые изменения этого свойства у элементов в периодах и группах периодической системы. В табл. 6.4 приведены значения сродства к электрону для некоторых неметаллических элементов. Подобно последовательным потенциалам ионизации, можно определить сродство ко второму и третьему электронам одного и того же атома. Следует отметить, что присоединение электронов к отрицательно заряженным ионам всегда требует затраты большого количества энергии и поэтому сродство ко второму и следующим электронам оказывается отрицательным.

Положительные значения сродства к электрону указывают, что присоединение электрона к атому связано с выделением энергии (такой процесс называется экзотермическим). Например, присоединение электрона к атому кислорода описывается уравнением

$$O + e^- \rightarrow O^- + 1{,}48 \text{ эВ (энергия выделяется).}$$

Но для того чтобы к иону O^- присоединился еще один электрон, необходимо затратить большую энергию; эта реакция (эндотермический процесс) описывается уравнением

$$O^- + e^- \rightarrow O^{2-} - 7{,}3 \text{ эВ (энергия поглощается).}$$

Потенциал ионизации и сродство к электрону характеризуют способность элемента вступать в химические реакции с другими элементами. Если у одного элемента очень низкий потенциал ионизации, а у другого элемента очень высокое сродство к электрону, следует ожидать, что такие элементы будут хорошо реагировать друг с другом и образуют устойчивое соединение. Однако практическое использование этих характеристик реакционной способности элементов ограничено тем, что они относятся только к изолированным атомам, т. е. атомам в газообразном состоянии. Чтобы можно было шире использовать предсказания о реакционной способности элементов, вводится специальная условная шкала, называемая шкалой электроотрицательности.

Таблица 6.4. *Сродство к электрону некоторых неметаллов*

Неметалл	Сродство к электрону, эВ
H	0,75
F	3,62
Cl	3,82
Br	3,54
I	3,24
O	1,48
S	2,07
N	0,2
P	0,8

6.6. Электроотрицательность

Потенциал ионизации элемента и его сродство к электрону являются количественными характеристиками способности атомов этого элемента терять или приобретать электроны при определенных условиях. Наряду с данными о размерах атома, его порядковом номере и валентности они позволяют делать предсказания о химических свойствах элементов, однако на практике учет всех перечисленных факторов оказывается довольно сложным. Гораздо удобнее пользоваться обобщенной эмпирической характеристикой химических свойств элементов, называемой *электроотрицательностью*. Под *электроотрицательностью элемента понимают относительную способность его атомов притягивать электроны;* для оценки этой способности устанавливается условная шкала. Крайние точки этой шкалы соответствуют электроотрицательности цезия 0,7 и фтора 4,0. В отличие от сродства к электрону и потенциала ионизации электроотрицательность рассматривается как характеристика элементов в любом окружении, независимо от того, свободные ли это атомы или части молекулы. Как и следовало ожидать, периодические изменения электроотрицательности элементов соответствуют изменениям их потенциалов ионизации, сродства к электрону, атомных размеров и т. п., причем фтор является наиболее электроотрицательным элементом, а цезий — наименее электроотрицательным, не считая благородных газов.

Электроотрицательность не является строго определенной физической величиной; это лишь относительная характеристика элементов. Действительно, электроотрицательность каждого элемента может быть определена только в сопоставлении с электроотрицательностями других элементов (аналогично тому, как это имеет место при установлении шкалы атомных весов). Существует несколько различных шкал электроотрицательности; наиболее известные из них были предложены Полингом, Малликеном, Оллредом и Роховым, а также Сандерсоном. Понятие элек-

троотрицательности было введено Лайнусом Полингом, который предложил ее первую шкалу; впоследствии она получила наибольшее распространение. Эта шкала была основана на рассмотрении энергии разрыва химических связей в молекулах. Шкала Малликена основана просто на использовании средних значений потенциала ионизации и сродства к электрону для каждого элемента. Оллред и Рохов построили шкалу на основании вычисления силы, с которой притягивается к атому электрон, находящийся на расстоянии ковалентного радиуса от атомного ядра; вычисления проводили по формуле

$$F = \frac{Z_{эфф} \cdot e}{r^2}.$$

В основу наиболее современной шкалы электроотрицательностей Сандерсона положены порядковый номер и атомный радиус элементов.

Для построения шкалы электроотрицательностей Сандерсон ввел определение величины, названной им *относительной устойчивостью элемента*. Эта величина представляет собой *отношение средних электронных плотностей атома рассматриваемого элемента и атома «эквивалентного» благородного газа*. Средняя электронная плотность атома вычисляется путем деления порядкового номера элемента (равного числу электронов в его атоме) на его атомный объем, вычисляемый по атомному радиусу. Средняя электронная плотность эквивалентного благородного газа определяется путем линейной интерполяции соответствующих данных для двух ближайших по периодической таблице благородных газов. Например, для того чтобы определить электронную плотность эквивалентного благородного газа для $_3$Li, следует прибавить к электронной плотности $_2$He одну восьмую часть разности между электронными плотностями $_2$He и $_{10}$Ne; при определении электронной плотности эквивалентного благородного газа для $_4$Be нужно прибавить к электронной плотности $_2$He две восьмых части этой же разности и т. д. Относительные устойчивости элементов зависят от их электроотрицательности, которая характеризует относительную способность атомного ядра притягивать электроны. Поэтому по данным об относительных устойчивостях элементов можно построить шкалу их электроотрицательностей.

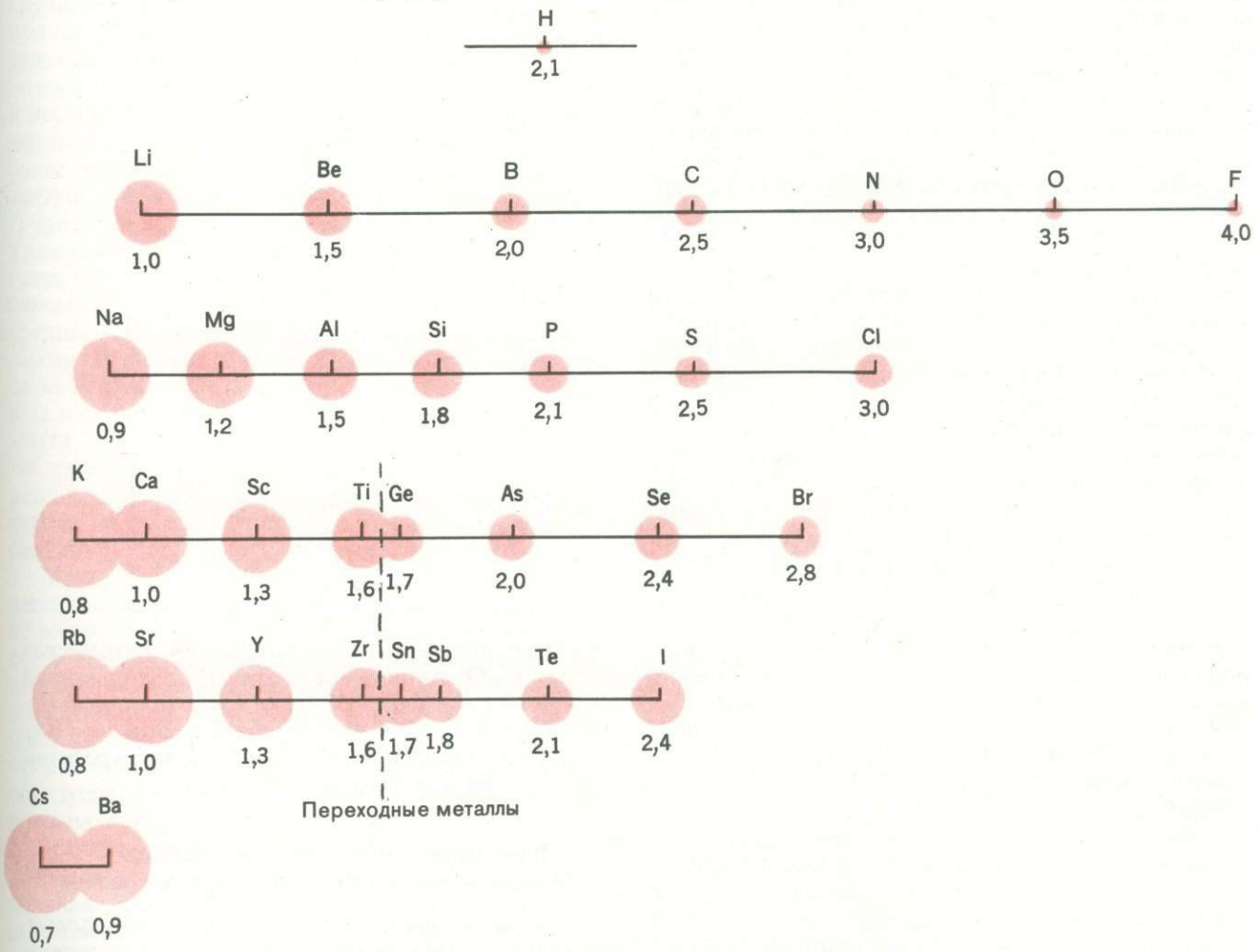


Рис. 6.9. *Шкала электроотрицательностей элементов.*

Все эти разнообразные методы определения электроотрицательностей, основанные на различных предположениях, приводят к мало отличающимся численным значениям электроотрицательности для конкретных элементов, если отнести их к единой условной шкале. И все же различия между отдельными шкалами показывают, что способность атома притягивать электроны не может считаться совершенно независимой от его химического окружения.

Первоначальная шкала электроотрицательностей Полинга была выбрана таким образом, чтобы элементам второго периода от углерода до фтора соответствовали значения от 2,5 до 4,0, изменяясь на 0,5 при переходе к каждому следующему элементу. Значения электроотрицательности элементов в этой шкале приведены на рис. 6.9 в виде диаграммы. Размеры кружков на этой диаграмме отвечают относительным радиусам атомов, а расположение элементов приблизительно воспроизводит форму таблицы периодической системы; однако положения элементов в пределах периодов смещены так, чтобы соответствовать их значениям электроотрицательностей в указанной шкале. Вследствие этого элементы, принадлежащие к одной группе периодической системы, располагаются на диаграмме не по вертикальным колонкам. Со времени появления первоначальной шкалы Полинга значения энергий разрыва химических связей, на которых она была основана, в результате уточнения подверглись значительным изменениям. Результаты пересчета электроотрицательностей элементов по методу Полинга с подстановкой новых значений энергий связи представлены в табл. 6.5. Общий ход изменения электроотрицательности соответствует тому, чего и можно было ожидать: для элементов одного периода или одной группы электроотрицательность возрастает при уменьшении размеров атома. Водород, который, строго говоря, не принадлежит ни к одной из групп, имеет приблизительно такую же электроотрицательность, как бор. Следует также отметить, что электроотрицательность металлов первой, второй и третьей групп возрастает при увеличении числа валентных электронов. В дальнейшем будет показано, каким образом на основании учета этих закономерностей можно судить о характере связи атомов в молекулах.

Данные об электроотрицательностях элементов дают возможность предсказывать некоторые из их химических свойств. В частности, можно утверждать, что соединения, образуемые элементами, сильно отличающимися по электроотрицательности, должны быть более ионными, чем соединения элементов с близкими значениями электроотрицательности. Например, химическая связь в CaO (разность электроотрицательностей кальция и кислорода $d = 2{,}50$) имеет намного более ионный характер, чем связь в SnS ($d = 0{,}8$). С другими применениями понятия электроотрицательности мы познакомимся ниже.

Таблица 6.5. *Электроотрицательность элементов по Полингу*

Порядковый номер элемента	Элемент	Электроотрицательность
1	H	2,10
3	Li	0,98
4	Be	1,57
5	B	2,04
6	C	2,55
7	N	3,04
8	O	3,44
9	F	3,98
11	Na	0,93
12	Mg	1,31
13	Al	1,61
14	Si	1,90
15	P	2,19
16	S	2,58
17	Cl	3,16
19	K	0,82
20	Ca	1,00
21	Sc	1,36
22	Ti	1,54
30	Zn	1,65
31	Ga	1,81
32	Ge	2,01
33	As	2,18
34	Se	2,55
35	Br	2,96
37	Rb	0,89
38	Sr	0,95
39	Y	1,22
40	Zr	1,33
48	Cd	1,46
49	In	1,78
50	Sn	1,96
51	Sb	2,05
52	Te	2,10
53	I	2,66
55	Cs	0,79
56	Ba	0,89

6.7. Применения периодического закона и таблицы периодической системы элементов

Немногие законы естествознания обладают настолько широкой применимостью, как периодический закон химии. Мы уже останавливались

на периодических изменениях потенциалов ионизации, сродства к электрону, ковалентных и ионных радиусов элементов, а также на шкале их электроотрицательностей. Рассмотрим теперь еще несколько свойств элементов, которые иллюстрируют исключительно важное значение периодического закона.

Одно из самых наглядных достоинств периодической системы заключается в возможности предсказания с ее помощью «наиболее вероятной» валентности элемента. Элементы групп I—III, как правило, характеризуются степенью окисления 1, 2 и 3 соответственно. Степень окисления почти всех остальных элементов соответствует номеру их группы, однако возможны отклонения, особенно для элементов центральной части периодической таблицы. Например, элементы Ti, V, Cr, Mn, относящиеся к группам IVБ, VБ, VIБ и VIIБ, обнаруживают соответствующие этим группам степени окисления, хотя это не всегда наиболее типичные или устойчивые состояния для указанных металлов. Далее, все лантаноиды (редкоземельные металлы) относятся к III группе, и несмотря на то, что они характеризуются различными степенями окисления, для всех них наиболее типична степень окисления +3. У неметаллов, например галогенов, относящихся к VII группе, проявляются степени окисления 7 и −1, у элементов VI группы, таких, как кислород, сера, селен и теллур, наиболее распространена степень окисления −2. Вместе с тем элементы IV группы — углерод, кремний и германий — почти всегда четырехвалентны. Таким образом, имеется возможность довольно надежно предсказывать наиболее вероятную степень окисления элемента по его положению в периодической таблице; тем не менее следует пользоваться периодической таблицей лишь как полезным ориентиром, не считая ее непогрешимым источником сведений о степенях окисления элементов.

Между положением в периодической таблице легких элементов и их химическими свойствами не всегда обнаруживается закономерная взаимосвязь. Например, бериллий (II группа) во многих отношениях напоминает алюминий (группа IIIA); много общего также между бором и кремнием. Степени окисления этих элементов соответствуют номерам их групп, но, судя по свойствам образуемых ими соединений, по кислотно-основным характеристикам этих элементов и их физическим свойствам, между ними существует необычная для периодической системы «диагональная» связь. Причиной этого является сходство так называемых ионных потенциалов у диагонально расположенных в периодической таблице пар элементов. *Ионным потенциалом* (не путать с потенциалом ионизации!) элемента называется заряд его иона, отнесенный к ионному радиусу; эту величину иногда называют также *плотностью заряда*. Ионный радиус иона бериллия Be^{2+} равен 0,38 Å, а его заряд равен 2+, поэтому ионный потенциал этого элемента составляет 2/0,38 = 5,26. Ионный потенциал алюминия Al^{3+} равен 3/0,52 = 5,77. В табл. 6.6 указаны три диагональные пары элементов, сходство химических и физических свойств которых может быть объяснено близостью их ионных потенциалов. Таким образом, следует ожидать, что между свойствами бериллия и алюминия должно обнаруживаться гораздо большее сходство, чем можно было бы предположить для элементов двух разных групп в рассматриваемой части периодической таблицы.

Вместе с тем многие физические свойства элементов соответствуют их положению в периодической системе. Температуры плавления и кипения типичных металлов (табл. 6.7), как правило, повышаются при переходе снизу вверх вдоль группы, а для неметаллов, наоборот, возрастают при переходе сверху вниз вдоль группы. Плотность металлов в общем связана с их положением в периодической системе. Наименее плотные металлы относятся к группам I и II; иногда их так и называют «легкими металлами». Наиболее плотные элементы, естественно, обнаруживаются среди тех, у которых самый большой атомный вес и самый маленький атомный объем, следовательно, в середине нижней части таблицы. Самым плотным элементом является осмий, его плотность равна 22,84 г/см^3. Окраска элементов почти не связана с их положением в периодической системе, если не считать того, что все элементы группы VIIA — галогены — обладают окраской. Большинство металлов имеют белый цвет, но все металлы с желтой окраской (Cu, Ag и Au) располагаются в группе IБ. В дальнейшем (см. гл. 10) мы убедимся, что элементы одной группы кристаллизуются в сходных формах вследствие сходства их степени окисления, электроотрицательности и характера химической связи.

В свое время периодическая система элементов сыграла выдающуюся роль в предсказании еще не открытых элементов и их свойств. Например, сам Менделеев предсказал существование германия за 19 лет до открытия этого элемента, и его свойства действительно оказались в замечательном согласии с предсказанными. На сегодняшний день все пробелы в периодической таблице заполнены, так что порядковые номера элементов образуют непрерывный ряд, но она позволяет предсказывать свойства еще не-

Таблица 6.6. *Ионные потенциалы*[a] *элементов второго и третьего периодов*

Период	Группа I	Группа II	Группа III	Группа IV
2	Li(1,41)	Be(5,26)	B(12,0)	C(26,7)
3	Na(1,05)	Mg(3,03)	Al(5,77)	Si(9,75)

[a] Данные относятся к катионам указанных элементов с максимальной степенью окисления.

Таблица 6.7. *Физические свойства элементов I и VII групп*

Элемент	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Плотность, г/см³
Li	179,0	1372	0,53
Na	97,5	892	0,97
K	63,5	774	0,86
Rb	39,0	679	1,53
Cs	28,4	690	1,90
F	−223	−187	1,31
Cl	−101	−34,6	1,56
Br	−72	58,8	3,12
I	113,5	184,4	4,92

известных элементов, которые могут появиться в конце периодической таблицы.

Для тех, кто изучает химию, наиболее важное применение периодической таблицы заключается в том, что с ее помощью можно согласовать между собой и обобщить множество фактических данных описательной химии. Поэтому при обсуждении любых химических данных следует постоянно обращаться к периодической таблице, пытаясь связать эти данные с теми общими закономерностями, которые она выражает.

Упражнения

А

6.1. Укажите, изображая электроны точками, строение валентной оболочки элементов с порядковыми номерами 3, 6, 7, 9, 12, 16, 18 и 21.

6.2. Найдите в химическом справочнике температуру плавления для первых 20 элементов периодической системы и постройте график зависимости ее от порядкового номера элементов. Обсудите периодические изменения этого физического свойства элементов.

6.3. Постройте график зависимости атомных радиусов элементов I и VII групп от их порядкового номера (см. рис. 6.6). Какие выводы можно сделать на основании рассмотрения этого графика?

6.4. Объясните общую закономерность изменения потенциалов ионизации у элементов одной группы периодической системы, учитывая размеры их атомов и эффективные заряды ядра.

6.5. Запишите электронные конфигурации указанных ниже пар элементов и определите, каковы дифференцирующие электроны для каждой пары: а)N и O, б) Mg и Al, в) Ar и K.

6.6. Какой из ионов, Co^{2+} или Co^{3+}, по вашему мнению, имеет меньший радиус? Объясните ответ.

Б

6.7. Объясните причины различия потенциалов ионизации у следующих пар элементов: а) He и Li, б) Li и Be, в) Be и B, г) N и O.

6.8. Объясните причины различия сродства к электрону для атомов следующих пар элементов: а) O и F, б) Cl и Br, в) Cl и F.

6.9. Сродство к электрону представляет собой изменение энергии, которым сопровождается процесс $X(г.) + e^- \rightarrow X^-(г.)$, и следовательно, должно быть равно по величине и обратно по знаку энергии, требуемой для ионизации отрицательного иона элемента, т.е. для осуществления процесса $X^-(г.) \rightarrow X(г.) + e^-$. Изменение энергии, которым сопровождается этот последний процесс, по-видимому, можно назвать *нулевым потенциалом ионизации* элемента. Нулевой потенциал ионизации любого элемента можно предсказать путем обратной экстраполяции значений его первого, второго, третьего и следующих потенциалов ионизации. Сравните величину, равную сродству к электрону (данные табл. 6.4), но обратную ей по знаку, для некоторых неметаллических элементов со значениями их последовательных потенциалов ионизации (данные табл. 6.3). Обнаруживается ли при этом какая-либо закономерность, позволяющая предсказывать нулевой потенциал ионизации элементов? Если вам удастся установить ее, выполните оценку сродства к электрону для Al, B и Si.

6.10. Какой из ионов имеет, по вашему мнению, больший размер: а) Na^+ или Mg^{2+}, б) Mg^{2+} или Ca^{2+}, в) Cl^- или K^+? Объясните ответ.

6.11. Основываясь на рассмотрении электронного строения атомов и не заглядывая в таблицу периодической системы элементов, дайте ответ на следующие вопросы:

1. В какой группе периодической системы находится: а) элемент с порядковым номером 19; б) элемент, в валентной оболочке которого имеются два *s*-электрона и один *p*-электрон; в) элемент с тремя неспаренными валентными *p*-электронами?

2. В каком периоде периодической системы находится: а) элемент с полностью или частично заселенными подуровнями 1*s*, 2*s*, 2*p*, 3*s*, 3*p*, 4*s* и 3*d*; б) элемент с дифференцирующим 3*s*-электроном; в) элемент с частично заполненным 4*f*-подуровнем?

6.12. Почему первый потенциал ионизации Mg больше, чем у Na и Al?

6.13. Вычитая значения последовательных потенциалов ионизации кислорода друг из друга, определите их разности (см. табл. 6.3). Объясните, почему разности между четвертым и пятым, а также между шестым и седьмым потенциалами ионизации настолько отличаются от разностей между другими потенциалами ионизации?

6.14. Учитывая различия в электроотрицательностях элементов, расположите перечисленные ниже соединения в ряд по возрастанию ионного характера связи: NaBr, NaF, CaS, MgO, HF, AlP, CH_4.

6.15. Допустим, что элементы германий, технеций и астат еще не открыты; попытайтесь предсказать температуру плавления, атомный вес и наиболее вероятную валентность этих элементов, учитывая их положение в периодической таблице, а также пользуясь данными о соответствующих свойствах соседних с ними по таблице элементов. Проверьте правильность своих предсказаний, сопоставляя их с истинными свойствами рассматриваемых элементов.

6.16. По какой причине элементы Sr и Cd, имеющие одинаковые валентные оболочки, относятся к различным группам периодической системы?

6.17. Воспроизведите по памяти как можно большую часть периодической таблицы. Следует твердо запомнить символы и порядковые номера по крайней мере первых 18 элементов.

В

6.18. Атомный вес алюминия 26,98, а его плотность при комнатной температуре 2,70 г/см^3. В предположении, что атомы алюминия имеют кубическую форму и вплотную соприкасаются друг с другом, вычислите кажущийся атомный объем алюминия. Повторите вычисления, учитывая, что на самом деле атомы алюминия представляют собой плотно упакованные шары.

6.19. Азот и висмут принадлежат к V группе и обладают валентной оболочкой s^2p^3, однако по химическим свойствам азот относится к неметаллам, а висмут – к металлам. Объясните это различие.

6.20. В какой части периодической таблицы, по вашему мнению, находятся элементы, для которых должен обнаруживаться фотоэлектрический эффект? Объясните ответ.

6.21. Установлено [*liebman J. F., J.* Chem. Educ., **50,** 831(1973)], что сумма первых потенциалов ионизации для непереходных элементов любого периода, у которых общее число валентных электронов равно восьми, поразительно мало изменяется в пределах периода. Например, для второго периода:

Li	(группа I)	5,4 + F	(группа VII)	17,4 = 22,8 эВ
Be	(группа II)	9,3 + O	(группа VI)	13,6 = 22,9 эВ
B	(группа III)	8,3 + N	(группа V)	14,5 = 22,8 эВ
C	(группа IV)	11,3 + C	(группа IV)	11,3 = 22,6 эВ

Является ли это, по вашему мнению, случайным совпадением или же следствием основных законов, описывающих строение атомов? Рассмотрите строение атомов каждой из указанных пар элементов и попытайтесь на этой основе прийти к определенному заключению.

Список литературы

1. *Little E. J., Jones M. M.*, «Electronegativities of the Elements», J. Chem. Educ., **37,**231 (1960). Обоснование и интерпретация понятия электроотрицательности элементов.
2. *Менделеев Д. И.* Основы химии. 13-е изд. М.-Л.: Госхимиздат, 1947. Классический учебник химии, написанный автором периодической системы, выдающимся русским педагогом-химиком, который отстаивал права студентов в своем университете.

7. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Очень немногие элементы встречаются в природе в виде отдельных, свободных атомов одного сорта. Атомы большинства элементов взаимодействуют друг с другом или с атомами других элементов. Иначе говоря, атомы большинства элементов становятся более устойчивыми при образовании химических связей с другими атомами. Немногие элементы, атомы которых удерживаются от соединения с другими атомами, представляют собой исключение и привлекают наше внимание именно потому, что их поведение позволяет понять, чем обусловлена реакционная способность большинства химических элементов.

В результате взаимодействия атомов друг с другом в одних случаях образуются молекулы, в других случаях — ионы. Общие свойства ионов и молекул были описаны в гл. 3; в следующих главах рассматривалось электронное строение атомов и зависимость их основных свойств от положения элемента в периодической системе. Теперь на этой основе мы перейдем к обсуждению изменений электронного строения атомов при образовании ими ионов и молекул. Таким образом, мы сможем установить причины, по которым атомы обычно взаимодействуют друг с другом, и во многих случаях сумеем предсказать результат химической реакции.

7.1. Природа химической связи

Для того чтобы между двумя атомами возникла химическая связь, должно произойти понижение суммарной энергии этой системы. Значит, вообще говоря, при реакции

$$A(г.) + B(г.) \rightarrow AB(г.) + Энергия$$

должно происходить выделение энергии. В противном случае предпочтительнее самопроизвольное перераспределение электронов, приводящее к образованию свободных атомов. В тех случаях, когда свободным атомам соответствует более низкая энергия, наблюдается образование неустойчивых, *нестабильных связей*, однако в большинстве случаев такие связи очень недолговечны. Полная энергия групп атомов и молекул распределяется между ними отнюдь не поровну; на самом деле на долю отдельных частиц приходится энергия, которая во много раз больше средней энергии (подробнее об этом будет сказано в гл. 9). Частицы, обладающие высокой энергией, могут вступать в химические реакции, но по мере того, как в результате частых столкновений их энергия перераспределяется между другими частицами, они возвращаются в свою наиболее устойчивую форму. Впрочем, хотя подобные рассуждения играют важную роль при рассмотрении скоростей реакций (которое проводится в гл. 13) и других проблем, они не представляют большого интереса при обсуждении химической связи. Поэтому можно с уверенностью утверждать, что *образование соединений происходит при условии, что возникает энергетическое состояние с более низкой полной энергией, чем у непрореагировавших исходных атомов.*

Рассмотрим химическую связь между двумя атомами, A и B. Условно изобразим эту связь чертой (A – B), указывающей наличие между атомами обобществляемых ими электронов. Допустим, что эта связь осуществляется парой электронов, находящихся на некоторой орбитали, которая принадлежит обоим атомам, и испытывающих одновременное действие двух атомных ядер. Электронное облако молекулы AB, изображенное на рис. 7.1, напоминает электронное облако атома, но у молекулы оно вытянуто в направлении связи. Химическая связь описанного типа называется *ковалентной*. Она образуется парой электронов, распределенной между двумя или большим числом атомов, которые, как говорят, *обобществляют* эту пару электронов. Если атомы A и B идентичны, как это предполагается на рис. 7.1, распределение обобществляемых электронов оказывается симметричным, поскольку они испытывают влияние двух одинаковых ядер. Такая связь называется *неполярной*; в этом случае центр распределения отрицательного заряда электронов совпадает с центром положительного заряда ядер.

Однако если A и B — атомы различных элементов, электронная пара не будет симметрично распределена между ними, а вероятность нахождения электронов оказывается больше вблизи

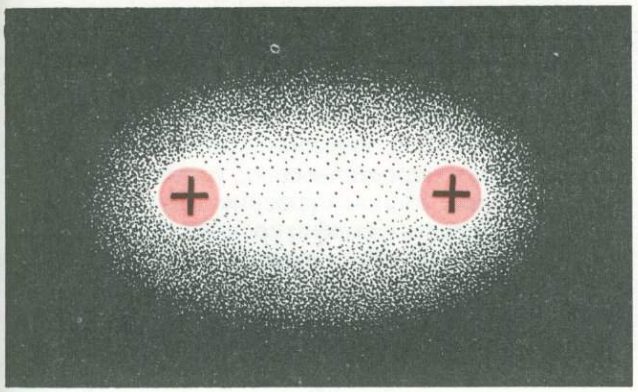


Рис. 7.1. *Неполярная ковалентная связь.*

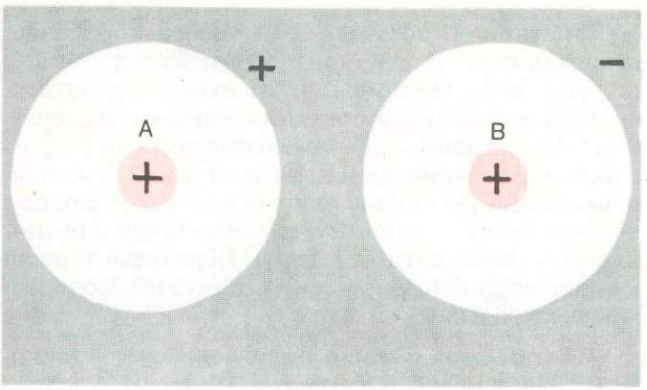


Рис. 7.3. *Перенос электрона.*

одного из ядер. Поскольку в данном случае на обобществляемые электроны воздействуют ядра с различными зарядами, которые по-разному экранированы внутренними электронами, эффективные заряды $Z_{эфф}$ таких ядер также оказываются неодинаковыми. Если воспользоваться представлением об электроотрицательности, то можно сказать, что более электроотрицательный атом будет притягивать обобществляемую пару электронов сильнее. Такая ситуация изображена на рис. 7.2, где атом B предполагается более электроотрицательным. Символы $\delta+$ и $\delta-$ указывают, какие результирующие избыточные заряды появляются в области каждого атома, причем $+1 > \delta+ > 0$ и $0 > \delta- > -1$. Чем больше разность электроотрицательностей у элементов A и B (см. гл. 6), тем больше приближаются заряды $\delta+$ и $\delta-$ к своим предельным значениям. Химическая связь, при которой центр распределения отрицательного заряда электронов смещен вдоль оси связи относительно центра положительного заряда ядер, называется *полярной ковалентной связью*. В предельном случае, когда разность электроотрицательностей элементов очень велика, обобществляемая пара электронов находится, по существу, под влиянием лишь одного ядра (рис. 7.3). В этом случае электрон полностью переходит от атома A к атому B и на атоме B образуется избыточный отрицательный заряд, а на атоме A — избыточный положительный заряд. Размеры ионов A^+ и B^- оказываются неодинаковыми. Химическая связь между ними приобретает совершенно иной характер, потому что в этом случае электроны уже не обобществляются атомами. Ионы A^+ и B^- притягиваются друг к другу под влиянием электростатического взаимодействия, и, чтобы отделить их один от другого, необходимо затратить значительную энергию. Взаимодействие такого типа называется *ионной связью*. О наличии связи иона A^+ именно с ионом B^- можно говорить лишь в отсутствие других отрицательных ионов или зарядов. При наличии еще одной отрицательно заряженной частицы (C^-) оба иона A^+ и B^- будут взаимодействовать и с ней, и друг с другом. И действительно, в обычных условиях ионные вещества представляют собой кристаллы, состоящие из ионов, каждый из которых окружен другими ионами с зарядами противоположного знака. В результате каждый ион связан электростатическим взаимодействием со всеми своими ближайшими соседями (подробнее об этом будет сказано в гл. 8).

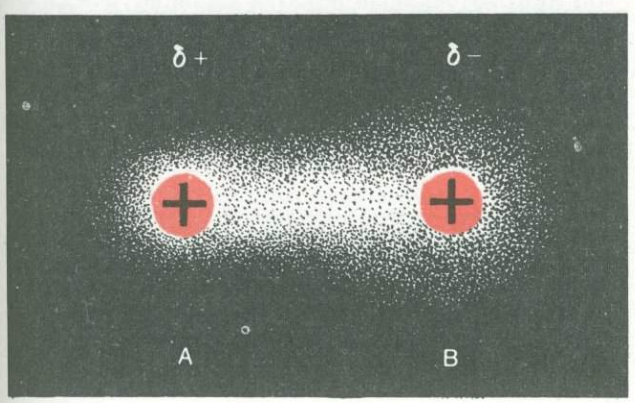


Рис. 7.2. *Полярная ковалентная связь.*

При обсуждении химических связей удобно пользоваться идеализированными моделями ковалентной и ионной связи, первая из которых базируется на представлении о обобществлении электронов атомами, а вторая — на представлении о переносе электронов между атомами. Атомы всех 103 элементов периодической системы отличаются друг от друга по электронно-

му строению, и поэтому ясно, что разнообразие возникающих между ними химических связей должно быть чрезвычайно велико. Разобраться во всем этом многообразии позволяют экспериментальные данные об изменении энергии в процессе образования связей; на этой основе удается отнести любую связь к одному из нескольких основных типов — ионному, ковалентному или полярному ковалентному типу. Перейдем теперь к более подробному рассмотрению этих моделей химической связи.

Первую модель ковалентной связи предложил в 1916 г. американский ученый Джильберт Н. Льюис (1875—1946). В 1910г. он возглавил химический факультет университета в Беркли, который в это время находился в очень запущенном состоянии. Руководство университета выделило большие средства для улучшения положения дел на факультете и предоставило Льюису полную свободу в подборе новых научно-преподавательских кадров. Ему удалось сплотить вокруг себя коллектив, который впоследствии дал таких замечательных педагогов и исследователей, как Гильдебрандт, Брей, Толмэн и Рэндолл. Сам Льюис был выдающимся термодинамиком.

Первое время выдвинутое Льюисом объяснение ковалентной связи не получило широкого признания. Однако написанная им в 1923 г. работа «Валентность и строение атомов и молекул», в которой обосновывается направленный характер ковалентной связи, явилась источником наиболее плодотворных идей в истории химии.

В последующие годы Льюис приобрел среди химиков славу проводника новых представлений квантовой теории. Казалось, ему доставляло удовольствие шокировать всех своими непривычными взглядами, например утверждением, что свет распространяется от источника не по всевозможным направлениям, а только в направлении наблюдателя. В дальнейшем Льюис внес выдающийся вклад в теорию кислот и оснований (см. гл. 14), а также достиг больших успехов в исследованиях флуоресценции и в области фотохимии.

7.2. Ионная связь

Ионная связь возникает при переносе одного или нескольких электронов от одного атома к другому, в результате чего атомы превращаются в ионы. Такой процесс оказывается энергетически благоприятным при условии, что атом, отдающий электрон, обладает низким потенциалом ионизации, а атом, присоединяющий электрон, обладает большим сродством к электрону. Поскольку обе эти характеристики атомов изменяются в зависимости от природы элементов в соответствии с периодическим законом, имеется возможность связать между собой способность элементов к реакциям с переносом электронов и их положение в периодической системе.

Начнем с рассмотрения благородных газов (элементов нулевой группы). Эти элементы наиболее устойчивы по отношению к химическим реакциям. Атомы благородных газов обладают особым электронным строением: у них те энергетические подуровни, на которых имеются электроны, заполнены до предела. Во всех случаях, кроме гелия, внешняя (или валентная) электронная оболочка атомов этих элементов содержит восемь электронов, заполняющих *s*- и *p*-подуровни верхнего энергетического уровня; другими словами, электронное строение валентной оболочки описывается конфигурацией ns^2np^6. Электронное строение гелия имеет конфигурацию $1s^2$ и также эквивалентно строению атомов других благородных газов, поскольку в данном случае отсутствует $1p$-подуровень. Все благородные газы характеризуются высокими потенциалами ионизации (см. табл. 6.5), так как каждый электрон на самом верхнем энергетическом уровне их атомов лишь очень слабо экранируется от воздействия ядра другими электронами, находящимися на этом же самом уровне. Каждый валентный электрон в атомах этих элементов «ощущает» действие довольно большого положительного заряда ядра, и для того, чтобы оторвать валентный электрон от атома, требуется большая энергия. Вместе с тем благородные газы характеризуются очень малым сродством к электрону, потому что каждый добавляемый к их атомам электрон должен попасть на еще не занятый, высоко расположенный энергетический подуровень (см. рис. 6.2). Таким образом, обнаруживается, что электронное строение благородных газов чрезвычайно устойчиво по отношению к изменениям, связанным с потерей или присоединением электронов.

Самые низкие значения потенциала ионизации присущи элементам группы IA (см. табл. 6.3), а самые большие значения сродства к электрону — элементам группы VIIA (см. табл. 6.4). Если учитывать только эти два свойства элементов, можно сделать вывод, что наиболее благоприятные условия для протекания реакций с переносом электронов создаются при соединении между собой элементов двух указанных групп. Изображая электроны точками (см. разд. 6.3), можно описать подобные реакции следующими уравнениями:

$$Na\cdot \rightarrow Na^+ + e^-$$

и

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot + e^- \rightarrow :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:^-$$

или

$$Na\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \rightarrow Na^+ + :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:^-$$

Атом натрия при отрыве его единственного валентного электрона приобретает электронное

строение, подобное строению благородного газа неона. При наличии такого строения отрыв второго электрона потребовал бы непомерно большой затраты энергии; действительно, на отрыв от атома натрия первого электрона затрачивается всего 5,1 эВ, в то время как на отрыв второго электрона требуется энергия 47,3 эВ (см. табл. 6.3). Таким образом, для натрия характерно образование устойчивого иона Na^+, обладающего электронным строением благородного газа неона. В то же время, поскольку атом хлора присоединяет к себе один электрон, он приобретает электронное строение, присущее атому благородного газа аргона. В данном случае тоже потребовалась бы слишком большая энергия, чтобы присоединить к иону Cl^- еще один электрон. В табл. 7.1 приведены примеры атомов благородных газов и ионов некоторых элементов с одинаковым электронным строением. В каждой колонке этой таблицы все атомы и ионы обладают одинаковым электронным строением и поэтому образуют так называемые *изоэлектронные ряды*.

Элементы групп IIA и IIIA вынуждены отдавать более одного электрона, чтобы приобрести электронное строение атомов благородных газов, например

в группе IIA $Mg: \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$

в группе IIIA $\dot{A}l: \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$

В первом случае для образования из атома магния иона Mg^{2+} необходимо затратить энергию, равную первому и второму потенциалам ионизации (7,6 и 15,0 эВ), а во втором случае для образования иона Al^{3+} из атома Al необходимо затратить энергию, равную сумме трех первых потенциалов ионизации: 6,0, 18,8 и 28,4 эВ. И наоборот, при образовании многозарядных анионов из нейтральных атомов выделяется (или поглощается) энергия, соответствующая значениям сродства к нескольким электронам, например

в группе VI $:\dot{S}: + 2e^- \rightarrow :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{S}}:^{2-}$

в группе V $:\dot{N}\cdot + 3e^- \rightarrow :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{N}}:^{3-}$

Таблица 7.1. *Изоэлектронные ряды*

Ряд со структурой атома		
гелия	неона	аргона
$He\ 1s^2$	$Ne\ 1s^22s^22p^6$	$Ar\ 1s^22s^22p^63s^23p^6$
H^-	N^{3-}	P^{3-}
Li^+	O^{2-}	S^{2-}
Be^{2+}	F^-	Cl^-
	Na^+	K^+
	Mg^{2+}	Ca^{2+}
	Al^{3+}	Sc^{3+}

Таблица 7.2. *Теплота выделяемая при образовании некоторых ионных соединений*

Реакция	Теплота, в расчете на моль прореагировавшего металла при 25°С, ккал/моль
$2Na(тв.) + F_2(г.) \rightarrow 2NaF(тв.)$	136
$2K(тв.) + F_2(г.) \rightarrow 2KF(тв.)$	134,5
$Mg(тв.) + F_2(г.) \rightarrow MgF_2(тв.)$	264
$2Al(тв.) + 3F_2(г.) \rightarrow 2AlF_3(тв.)$	329
$2Na(тв.) + O_2(г.) \rightarrow 2Na_2O(тв.)$	50
$4Li(тв.) + O_2(г.) \rightarrow 2Li_2O(тв.)$	71
$6Li(тв.) + N_2(г.) \rightarrow 2Li_3N(тв.)$	15,5

На первый взгляд, условия образования ионных соединений, состоящих из многозарядных ионов, менее благоприятны из-за того, что многократная ионизация одних атомов требует намного больших затрат энергии по сравнению с выделяющейся энергией сродства к соответствующему числу электронов. Однако следует принять во внимание, что при электростатическом взаимодействии многозарядных ионов также выделяется большая энергия (см. гл. 2), и поэтому результирующее изменение энергии при образовании ионного соединения из исходных элементов оказывается благоприятным для протекания этого процесса. В табл. 7.2 приведены примеры некоторых реакций образования различных ионных соединений и указаны значения энергии, выделяющейся в этих реакциях.

Все устойчивые одноатомные анионы имеют электронное строение благородных газов. Таким же строением обладают и простейшие катионы, однако, помимо них, встречаются катионы и с иным строением. В подобных случаях для объяснения электронного строения катионов приходится пользоваться расширенным представлением об устойчивости полностью заполненных энергетических подуровней. Так, например, удаление нескольких электронов от атомов металлов, которые расположены в периодической системе сразу же за переходными металлами, приводит к образованию устойчивых ионов с конфигурацией электронной оболочки $ns^2p^6d^{10}$. В этом случае к электронной оболочке благородного газа добавляется полностью заполненный *d*-подуровень. Приведем несколько примеров ионов, обладающих таким электрон-

ным строением:

Cu^+ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$

Zn^{2+} $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$

Ga^{3+} $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$

Ag^+ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}$

Cd^{2+} $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}$

In^{3+} $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}$

В каждом из рассмотренных случаев электронное облако иона состоит только из полностью заполненных подоболочек и на самом верхнем энергетическом уровне находится 18 электронов.

Элементы, располагающиеся в периодической системе вслед за переходными металлами, нередко образуют еще ионы другого типа, с конфигурацией электронной оболочки $ns^2np^6nd^{10}(n+1)s^2$. В качестве примеров таких ионов можно указать

Sn^{2+} $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$

Sb^{3+} $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$

Pb^{2+}
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$

Bi^{3+}
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$

В этих случаях к электронным оболочкам благородных газов прибавляются заполненные *d*- и *s*-подоболочки. Хотя существуют и такие ионы, электронное строение которых характеризуется наличием не полностью заполненных подоболочек, как это, в частности, имеет место у ионов переходных металлов, для нашего качественного подхода к объяснению ионной связи удобно пользоваться представлением о повышенной устойчивости ионных структур с полностью заполненными подоболочками, подобных атомам благородных газов.

В последние годы удалось получить соединения благородных газов, действуя на эти элементы таким сильным окислителем, как элементарный фтор. Пока из соединений благородных газов известны только фториды и оксиды ксенона и криптона: XeF_2, XeF_4, XeF_6, XeO_3, $XeOF_4$ и KrF_2. Вероятно, впоследствии удастся получить также аналогичные соединения радона, если окажется возможным преодолеть трудности, связанные с радиоактивностью этого элемента. Легкие благородные газы, He и Ne, имеют еще большие потенциалы ионизации, чем Xe, Kr и Rn, и поэтому получение аналогичных соединений этих элементов должно быть гораздо более трудным, если вообще выполнимым делом.

Формула ионного соединения определяется соотношением (обычно очень простым) числа положительных и отрицательных ионов, которое соответствует нейтральному агрегату. Так, ионы Na^+ и F^- образуют соединение с формулой NaF, потому что оно состоит из однозарядных ионов в соотношении 1 : 1. Нитрид магния, состоящий из ионов Mg^{2+} и N^{3-}, имеет формулу Mg_3N_2, потому что именно такой состав обеспечивает электронейтральность соединения. Разумеется, подобные соотношения основаны на балансе числа электронов, которые должны быть удалены от одних атомов и присоединены к другим атомам, чтобы и те и другие приобрели электронное строение, характерное для благородных газов:

$$Na\cdot + :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}: \rightarrow Na^+ + :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:^-$$

$$2Na\cdot + :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}: \rightarrow 2Na^+ + :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:^{2-}$$

$$Mg: + 2:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}: \rightarrow Mg^{2+} + 2:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:^-$$

Ионная связь осуществляется главным образом в результате электростатического притяжения между ионами с зарядами противоположных знаков. Наличие силы притяжения между такими ионами объясняет устойчивость ионных соединений, типичными представителями которых являются NaF, LiCl, CaO и KCl. Каждый из ионов, входящих в эти соединения, обладает электронным строением атома благородного газа, ближайшего к данному элементу по периодической системе; заряды ионов обусловлены несоответствием между числом имеющихся у них электронов и числом протонов в атомных ядрах. Изолированные ионы и простейшие изолированные пары ионов, которые могли бы описываться, например, такими формулами, как NaCl, существуют только в газообразном состоянии. Как уже отмечалось выше, в твердом состоянии они образуют упорядоченные периодические структуры, а в жидком состоянии и в растворах сильно взаимодействуют с другими ионами или с молекулами растворителя.

7.3. Теория ковалентной связи

Ковалентная связь была вкратце описана в разд. 7.1. Такая связь возникает в результате обобществления электронов, когда они оказы-

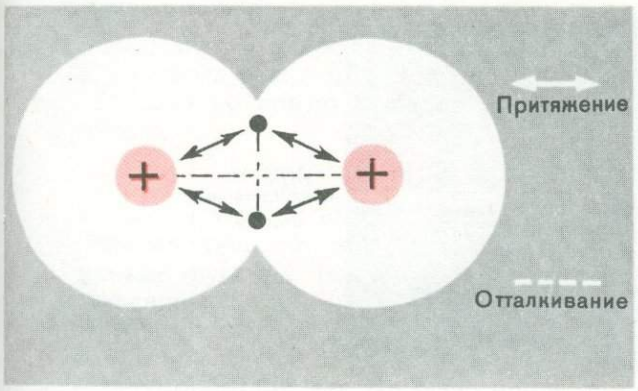


Рис. 7.4. *Силы, действующие в молекуле водорода.*

ваются одновременно под влиянием двух ядер. Представить себе ковалентную связь значительно труднее, чем ионную, потому что ковалентная связь обусловливается довольно сложным взаимодействием между ядрами и электронами. Устойчивость этой связи может быть объяснена одновременным притяжением пары обобществляемых электронов к ядрам двух атомов. Вместе с тем необходимо учитывать наличие сил отталкивания между двумя ядрами, а также между электронными облаками двух связанных между собой атомов. Эти силы схематически изображены для простейшего случая (молекулы водорода) на рис. 7.4. Правда, такая статическая модель не дает подлинного представления о молекуле, потому что на самом деле электроны не покоятся в ней в фиксированных положениях, а находятся в непрерывном движении, причем их пространственное распределение уже не описывается атомными орбиталями, а охватывает оба ядра молекулы. При этом ясно, что какому бы атому первоначально ни принадлежал электрон, в молекуле он притягивается одновременно двумя ядрами.

При образовании ковалентной связи электроны, обобществляемые двумя атомами, занимают так называемую *связывающую орбиталь*. Квантовая теория налагает на свойства связывающей орбитали определенные ограничения, как и в случае атомной орбитали. Во-первых, согласно принципу запрета Паули (с которым мы уже познакомились в разд. 5.4), два связывающих электрона, находящиеся на одной орбитали, должны обладать противоположными спинами. Во-вторых, на связывающей орбитали не может находиться более двух электронов.

Для объяснения причины понижения энергии при образовании ковалентной связи разработаны две различные теории. Исторически первой из них явилась *теория валентных связей*, которая смогла в общих чертах объяснить геометрическое строение молекул. Однако эта теория сталкивается с большими трудностями при получении количественных данных об энергетических состояниях молекул, а таким данным в современной химии придается первостепенное значение. В этом отношении гораздо большими преимуществами обладает *теория молекулярных орбиталей*. Мы уделим внимание основным представлениям каждой из этих теорий, поскольку обе они позволяют дать качественно правильное описание большинства молекул. Основное отличие между ними заключается лишь в том, каким образом они описывают процесс образования ковалентной связи.

Теория валентных связей исходит из представления об образовании ковалентных связей в результате *перекрывания атомных орбиталей*. При сближении двух атомов их орбитали проникают друг в друга (перекрываются), и при этом образуется связывающая орбиталь. Как это происходит, показано на примере перекрывания 1*s*-орбиталей двух атомов водорода, которое схематически изображено на рис. 7.5. Если спины двух электронов имеют противоположное направление, при сближении атомов происходит понижение энергии системы (графически оно изображено сплошной линией на рис. 7.6). Понижение энергии обусловлено появлением в рассматриваемой системе новых сил притяжения между ядрами и электронами. Оно происходит до тех пор, пока при достаточно малом расстоянии между ядрами

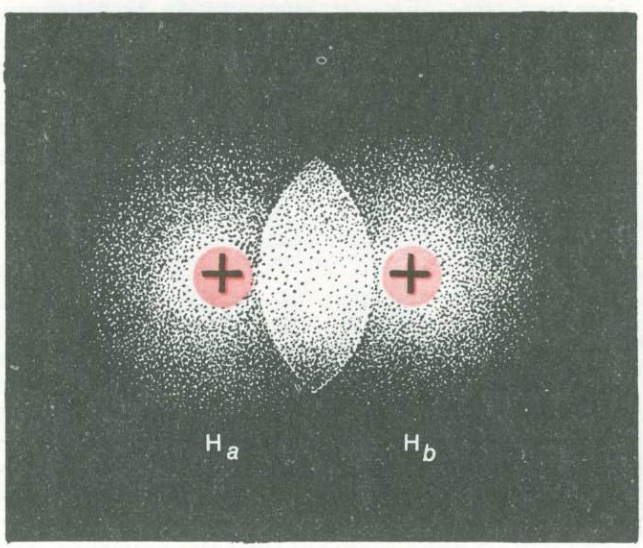


Рис. 7.5. *Перекрывание 1s-орбиталей двух атомов водорода.*

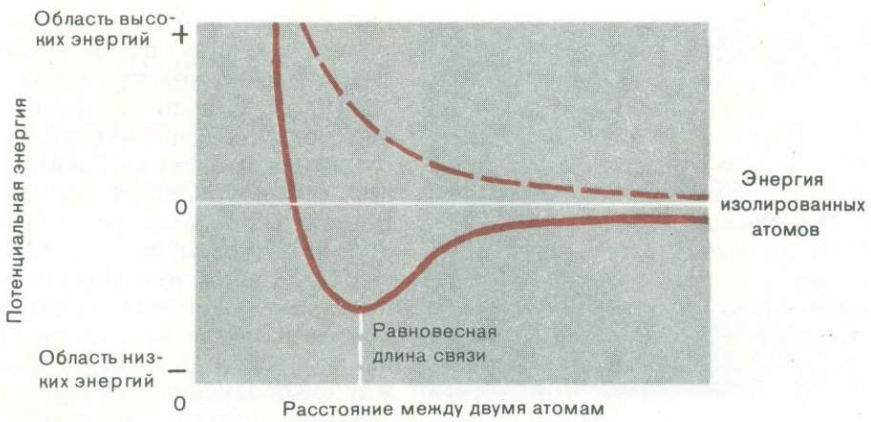


Рис. 7.6. *Потенциальная энергия системы из двух атомов водорода с противоположно направленными спинами электронов (сплошная линия) и с параллельными спинами (штриховая линия).*

не начнется очень быстрое возрастание межъядерного отталкивания. Вследствие этого кривая зависимости энергии системы от межъядерного расстояния проходит через минимум. Для молекулы водорода этот минимум приходится на межъядерное расстояние 0,74 Å, которое и представляет собой равновесную длину связи в данной молекуле. При больших или меньших расстояниях между ядрами система обладает более высокой энергией. Пространственное распределение пары электронов на связывающей орбитали изображено на рис. 7.1. Электронная плотность максимальна вдоль оси связи между ядрами, но электроны распределены также и вокруг обоих ядер, включая области, внешние по отношению к пространству между ними.

Для того чтобы кривая потенциальной энергии молекулы, изображенная на рис. 7.6, имела минимум, обобществляемые атомами электроны должны обладать противоположными спинами. Если спины электронов параллельны, потенциальная энергия пары атомов монотонно повышается при их сближении, как это показано пунктирной линией на рис. 7.6. При таких обстоятельствах химическая связь не образуется, так как минимальной энергии системы соответствует удаление атомов друг от друга на бесконечное расстояние.

По основным положениям теория молекулярных орбиталей очень напоминает теорию атомных орбиталей, описанную в гл. 5. Напомним, что ядру каждого атома отвечает набор энергетических уровней, которые могут быть заняты одним или несколькими электронами в соответствии с определенными правилами. Аналогично этому в молекуле, состоящей из двух или нескольких атомов, системе атомных ядер соответствует набор молекулярных энергетических уровней. Каждому уровню отвечает одна или несколько молекулярных орбиталей, точно так же как каждому энергетическому уровню атома может отвечать одна или несколько атомных орбиталей. Квантовая теория налагает определенные ограничения на число орбиталей, соответствующих каждому молекулярному энергетическому уровню, причем каждая из них, подобно атомным орбиталям, может быть занята не более чем двумя электронами. Располагая сведениями о системе молекулярных орбиталей молекулы, можно установить ее электронное строение, последовательно заполняя электронами орбитали в порядке повышения их энергетических уровней. Пространственное распределение электронов на молекулярных орбиталях легко представить себе также по аналогии с пространственным распределением электронов на атомных орбиталях. Важнейшее отличие между молекулярными и атомными орбиталями заключается в том, с каким числом ядер они связаны: атомные орбитали ограничены одним ядром, а молекулярные орбитали охватывают два или большее число ядер.

Описание пространственного распределения и энергий электронов на молекулярных орбиталях обычно осуществляется с помощью подходящих атомных орбиталей путем применения к ним математической процедуры, называемой составлением *линейных комбинаций атомных орбиталей* (сокращенно ЛКАО). Эта процедура хорошо известна из алгебры и заключается в сложении или вычитании двух уравнений, в результате чего получается третье уравнение. Если обозначить символом $\psi_{МО}$ волновую функцию молекулярной

орбитали, а символами ψ_A и ψ_B — волновые функции двух изолированных атомных орбиталей, то сумма функций этих двух атомных орбиталей дает волновую функцию молекулярной орбитали

$$\psi_{MO} = \psi_A + \psi_B. \qquad (7.1)$$

В простейшем возможном случае, когда А и В — атомы водорода, ψ_A и ψ_B представляют собой волновые функции 1*s*-орбиталей, описываемые выражением (5.12).

Представляет интерес установить *распределение вероятности* нахождения электрона на молекулярной орбитали, как это было проделано ранее для атомных орбиталей. В разд. 5.3 было показано, что вероятность нахождения электрона в определенной точке пространства определяется квадратом волновой функции, ψ^2. Следовательно, распределение вероятности для электрона на молекулярной орбитали должно определяться функцией ψ^2_{MO} или, с учетом равенства (7.1), выражением

$$\psi^2_{MO} = (\psi_A + \psi_B)^2. \qquad (7.2)$$

Распределение вероятности для электрона на другой молекулярной орбитали определяется квадратом разности волновых функций двух исходных атомных орбиталей

$$\psi^{*2}_{MO} = (\psi_A - \psi_B)^2. \qquad (7.3)$$

Разворачивая эти выражения, получим

$$\psi^2_{MO} = \psi^2_A + 2\psi_A\psi_B + \psi^2_B, \qquad (7.4)$$

$$\psi^{*2}_{MO} = \psi^2_A - 2\psi_A\psi_B + \psi^2_B. \qquad (7.5)$$

Первый и третий члены в правой части этих равенств, ψ^2_A и ψ^2_B, можно рассматривать как вероятности пребывания электрона соответственно на ядрах А или В. Второй член, $2\psi_A\psi_B$, отражает взаимодействие, или перекрывание, атомных орбиталей.

Обсудим теперь физический смысл выражений (7.4) и (7.5), основываясь на рассмотрении пространственного распределения электрона и его энергии. На рис. 7.7, *а* показано распределение вероятности для электронов на 1*s*-орбиталях сближающихся атомов А и В. По существу на этом рисунке изображено то же самое, что и на рис. 5.6, *а*, где было показано распределение вероятности для 1*s*-электрона изолированного атома, но в данном случае распределение вероятности для каждого из двух 1*s*-электронов показано в обоих направлениях от ядер атомов А и В вдоль межъядерной оси. В пространстве между ядрами видно наложение распределений вероятности для

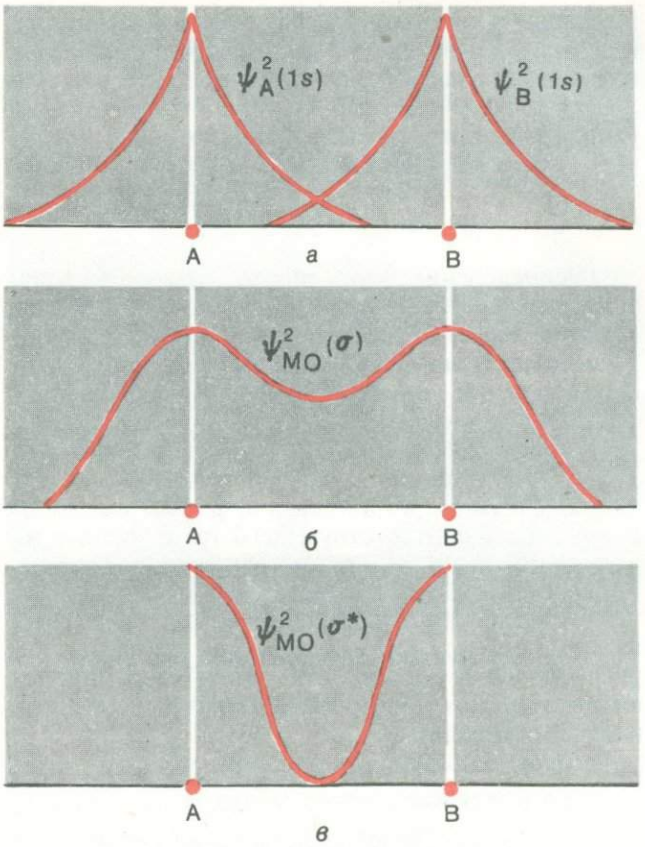


Рис. 7.7. *Распределения вероятности нахождения электрона вдоль межъядерной оси для двух невзаимодействующих атомных орбиталей (а), для связывающей молекулярной орбитали (б) и для разрыхляющей молекулярной орбитали (в).*

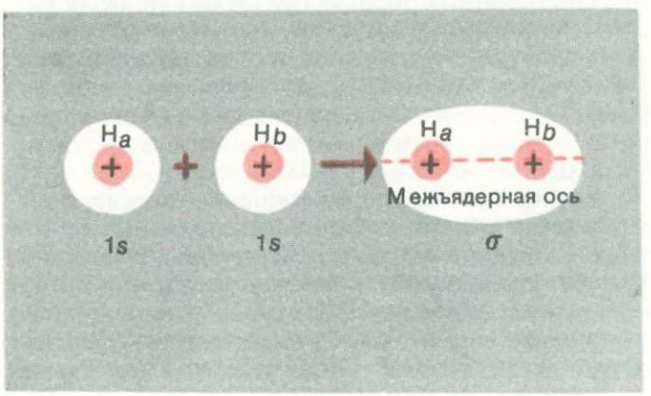


Рис. 7.8. *Образование связывающей молекулярной орбитали.*

двух атомных орбиталей, но на этом рисунке еще не учтено перекрывание самих атомных орбиталей, т. е. их взаимодействие. Учет этого взаимодействия по методу ЛКАО, как было показано выше, приводит к распределению вероятности, описываемому функцией молекулярной орбитали $\psi_{МО}$:

$$\psi^2_{МО} = \psi^2_А + 2\psi_А\psi_В + \psi^2_В.$$

Распределение вероятности для электрона, описываемое функцией $\psi^2_{МО}$, графически представлено на рис. 7.7,*б*. Заметно значительное увеличение электронной плотности между ядрами и уменьшение ее за пределами межъядерной области. Функция $\psi_{МО}$ является *связывающей молекулярной орбиталью*; ее принято обозначать символом σ и называть «сигма-связывающей орбиталью». На рис. 7.8 показана форма электронного облака, соответствующего такой орбитали. Оно напоминает облако, изображенное на рис. 7.1, которое было получено на основании рассмотрения молекулы водорода по методу валентных связей. В обоих случаях электрон симметрично распределен в окрестности обоих ядер, причем в межъядерном пространстве электронная плотность повышена.

Вторая линейная комбинация, $\psi^*_{МО} = \psi_А - \psi_В$, дает распределение вероятности

$$\psi^{*2}_{МО} = \psi^2_А - 2\psi_А\psi_В + \psi^2_В,$$

которое графически представлено на рис. 7.7,*в*. В этом случае между ядрами наблюдается минимум электронной плотности и, наоборот, ее повышение за пределами межъядерной области. Функция $\psi^*_{МО}$, дающая такое распределение, является *разрыхляющей молекулярной орбиталью*; ее принято обозначать символом σ* и называть «сигма-разрыхляющей орбиталью». Форма электронного облака, соответствующего такой орбитали, показана на рис. 7.9. Как связывающая, так и разрыхляющая орбитали могут быть заняты парой электронов, но, как будет указано несколько позже, при заселении электронами разрыхляющей орбитали происходит уменьшение устойчивости молекулы.

На рис. 7.10 показаны изменения энергии, происходящие при образовании молекулярных орбиталей молекулы водорода. При взаимодействии 1*s*-орбиталей двух атомов водорода, H_a и H_b, образуются связывающая и разрыхляющая молекулярные орбитали. Связывающая орбиталь обладает энергией на 4,5 эВ ниже, чем исходные 1*s*-орбитали изолированных атомов H_a и H_b, а разрыхляющая орбиталь, наоборот, выше их по энергии приблизительно на такую же величину.

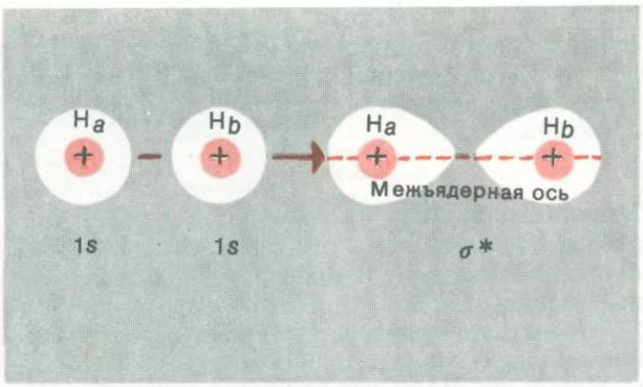


Рис. 7.9. *Образование разрыхляющей молекулярной орбитали.*

Очевидно, двум электронам в молекуле водорода выгоднее занять связывающую орбиталь, так как при этом энергетическое состояние молекулы достигнет минимума. Если бы пара электронов заняла разрыхляющую орбиталь, энергия молекулы оказалась бы выше, чем у двух изолированных атомов водорода. Отметим, что в соответствии с принципом Паули спины двух электронов на любой из этих орбиталей должны иметь противоположное направление, т. е. электроны, заполняющие орбиталь, должны быть «спарены».

Интересно рассмотреть возможность образования двухатомной молекулы гелия He_2. Линейная комбинация 1*s*-орбиталей двух атомов гелия

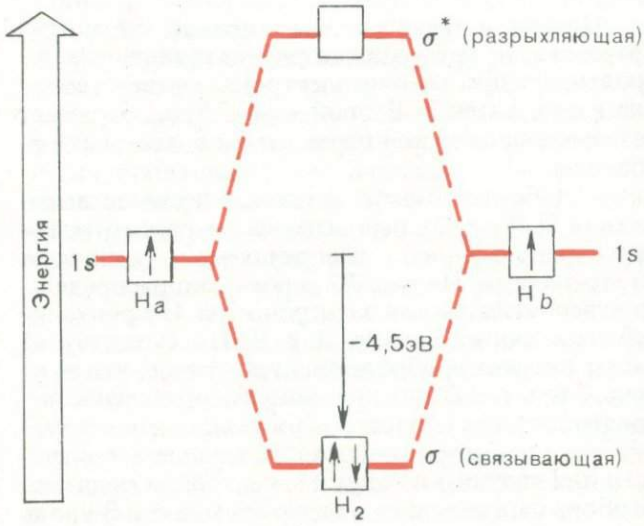


Рис. 7.10. *Молекулярные орбитали в молекуле водорода.*

приводит к образованию такого же набора молекулярных орбиталей, как в H_2 (см. рис. 7.10). Однако в данном случае на них необходимо разместить уже не два, а четыре электрона, что приводит к заполнению не только σ-, но и σ*-орбиталей. Поскольку при этом не происходит результирующего изменения энергии, два атома гелия не оказываются более устойчивыми при образовании такой молекулярной связи. Вот почему гелий не образует устойчивых двухатомных молекул.

Теория валентных связей и теория молекулярных орбиталей используются и для описания химической связи в молекулах более тяжелых элементов. В таких молекулах в образование связи вовлекаются не только *s*-орбитали, но также *p*-, *d*- и даже *f*-орбитали. Но так же как и при образовании ионов, энергией, подходящей для возникновения ковалентных связей, обладают только орбитали валентной оболочки. Остовные орбитали, с более низкой энергией, продолжают испытывать существенное влияние только одного ядра и не дают значительного вклада в образование молекулярной связи. Орбитали с более высокой энергией, чем в валентной оболочке, могут заселяться электронами в возбужденных состояниях молекул, однако их энергия слишком велика, чтобы они смогли принимать заметное участие в образовании связи у невозбужденных молекул, в их основном состоянии.

Возможность образования связей за счет тех или иных орбиталей определяется не только энергией, но также геометрическими свойствами орбиталей. Поскольку *s*-орбитали сферически симметричны относительно ядра, они могут взаимодействовать с ядрами других атомов независимо от направления. Орбитали других типов, как это было описано в гл. 5, характеризуются пространственной направленностью. Поэтому их особенностью является образование *направленных связей*. Рассмотрим, например, роль *p*-орбиталей при образовании химической связи в молекулах фтора (F_2) и фтористого водорода (HF); оба процесса изображены на рис. 7.11. В молекуле фтора можно сконструировать связывающую орбиталь, взяв по одной из 2*p*-орбиталей каждого атома фтора. Связь в молекуле HF формируется путем комбинации 1*s*-орбитали водорода с 2*p*-орбиталью фтора. Связи в каждой из этих молекул образуются в направлении, в котором 2*p*-орбиталь фтора дает наибольшую электронную плотность. Это соображение играет очень важную роль для молекул, состоящих из трех или большего числа атомов, поскольку оно показывает, чем определяется геометрия молекул. В более сложных случаях приходится учитывать, что в образование химической связи вовлекаются так называемые *гибридные орбитали*, полученные в результате смешения *s*-, *p*-, *d*- или *f*-орбиталей. Более подробное рассмотрение этих вопросов проводится в гл. 8.

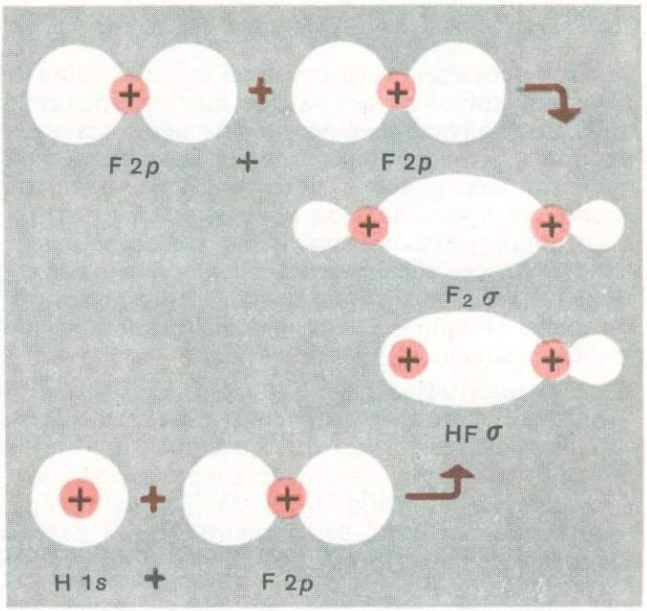


Рис. 7.11. *Образование молекул* F_2 *и* HF.

Необходимо отметить, что теория валентных связей и теория молекулярных орбиталей взаимно дополняют друг друга. Теория валентных связей позволяет наглядно представить себе процесс образования химической связи и строение молекул на основании учета пространственной направленности атомных орбиталей. Она позволяет также качественно объяснить перераспределение электронов, которое происходит при химических реакциях. Однако в дальнейшем мы убедимся, что для некоторых типов химических систем теория валентных связей не в состоянии полностью объяснить наблюдаемые химические и физические свойства, которые в то же время прекрасно согласуются с теорией молекулярных орбиталей. Более того, по мере изучения химии можно убедиться, что теория молекулярных орбиталей позволяет получать количественные данные о химических связях и об энергетических состояниях молекул и ионов.

Прежде чем перейти к рассмотрению более сложных систем атомов с помощью теории химической связи, покажем, как можно применить к описанию ковалентных молекул способ изображения электронов в виде точек.

7.4. Электронные формулы ковалентных молекул

При обсуждении химической связи во многих случаях удобно пользоваться для изображения того, что получается в результате переноса электронов или их обобществления, символической записью электронов в виде точек. Этот способ позволяет проследить за поведением валентных электронов, однако следует отдавать себе отчет, что в процессе образования связи происходит изменение характера занимаемых электронами орбиталей. Например, для рассмотренных выше молекул можно записать

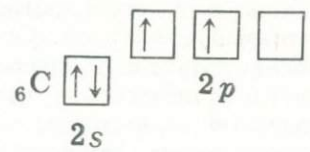
$$H\cdot + H\cdot \rightarrow H:H$$

$$:\ddot{F}\cdot + :\ddot{F}\cdot \rightarrow :\ddot{F}:\ddot{F}:$$

$$H\cdot + :\ddot{F}\cdot \rightarrow H:\ddot{F}:$$

В каждом из этих случаев атомные орбитали комбинируют друг с другом с образованием σ-связывающей орбитали. Во всех молекулах каждый атом полностью использует для образования связи все подходящие для этого валентные орбитали. Если бы, например, водороду пришлось образовывать дополнительно еще одну ковалентную связь, ему понадобилось бы использовать свою 2*s*-орбиталь. Однако эта орбиталь в атоме водорода обладает слишком большой энергией и поэтому не годится для образования связи.

Рассмотрим теперь образование ковалентных связей углеродом. В основном состоянии атом углерода имеет валентную электронную оболочку $2s^2 2p^2$. Изобразим ее с помощью ячеек-орбиталей и стрелок-электронов:



Углерод может образовывать две ковалентные связи, используя свои неспаренные *p*-электроны:

$$:\dot{C}\cdot + 2H\cdot \rightarrow \overset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle \vdots}{\ddot{C}}}:H$$

Однако при этом у углерода еще остается неиспользованной одна вакантная орбиталь с достаточно низкой энергией. Если эта орбиталь участвует в образовании связи, возникает состояние с намного более низкой энергией. Этого удается достичь, если четыре валентные орбитали углерода преобразуются в четыре орбитали нового типа в результате гибридизации. Что представляют собой новые, гибридные орбитали, будет рассказано несколько позже. Сейчас мы лишь укажем, что четыре валентные орбитали углерода преобразуются в четыре новые, эквивалентные друг другу орбитали, энергия которых имеет промежуточное значение между энергиями 2*s*- и 2*p*-орбиталей. Гораздо важнее запомнить следующее общее правило: *все валентные орбитали с низкой энергией должны быть использованы для образования связей, либо заняты несвязывающими электронами.* Так, углерод образует четыре связи

$$\cdot\ddot{C}\cdot + 4H\cdot \rightarrow \overset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle \vdots}{H:\ddot{C}:H}}$$
$$\underset{\displaystyle H}{\vdots}$$

Таким образом, простейшим соединением углерода с водородом является не CH_2, а CH_4, причем все четыре связи C – H в этом соединении совершенно одинаковы.

Атомы всех элементов, за исключением водорода и гелия, имеют по крайней мере четыре валентные орбитали с низкой энергией, а именно: одну *s*- и три *p*-орбитали. Поэтому можно считать общим правилом, что у каждого атома в молекуле электроны занимают как минимум четыре валентные орбитали. Водород, обладающий всего одной валентной орбиталью 1*s*, представляет собой исключение и образует только одну ковалентную связь. Атомы элементов третьего и следующих периодов имеют валентные оболочки, включающие дополнительно *d*-орбитали. Последние также обладают достаточно низкой энергией, чтобы было возможно их участие в образовании химической связи. Однако вначале мы ограничимся молекулами, в которых для образования связи используются только *s*- и *p*-орбитали. Приведем еще несколько примеров:

$$:\ddot{O}\cdot + 2H\cdot \rightarrow H:\ddot{O}:$$
$$\underset{\displaystyle H}{\vdots}$$

$$\cdot\ddot{N}\cdot + 3:\ddot{Cl}\cdot \rightarrow :\ddot{Cl}:\ddot{N}:\ddot{Cl}:$$
$$\underset{\displaystyle :Cl:}{\vdots}$$

Обратите внимание на то, что в каждом из приведенных примеров число электронов, указанное для атомов продуктов, в точности совпадает с их числом у атомов реагентов. Кроме того, в молекулах продуктов каждый атом использует для образования связей все свои валентные *s*- и *p*-орбитали.

Хотя мы все время обсуждаем здесь электронное строение атомов и молекул в наиболее низком по энергии, или, как говорят, в основном, состоянии, для многих химических превращений играют очень важную роль возбужденные элек-

тронные состояния. Например, фотохимический смог, от которого страдают жители Лос-Анджелеса, возникает при поглощении энергии ультрафиолетового солнечного излучения молекулярным кислородом и оксидами азота, находящимися в атмосфере, в результате чего молекулы этих веществ переходят в возбужденные электронные состояния. В таком виде они приобретают способность быстро окислять загрязняющие атмосферу продукты сгорания автомобильного топлива — несгоревшие остатки углеводородов, что приводит к образованию других органических соединений, которые оказывают раздражающее действие на глаза и бронхи людей и ядовиты для многих растений (см. гл. 30).

Для описания ситуации, когда атом соединяется с максимально возможным для него числом других атомов, часто используется термин *насыщение валентности*. Во всех примерах, рассмотренных в данном разделе, образование соединений происходит с насыщением валентностей атомов. Теперь мы перейдем к обсуждению другого типа ковалентной связи, когда это условие не обязательно и, следовательно, когда имеет место образование соединений с ненасыщенными валентностями.

7.5. Кратные связи

Вместо того чтобы образовывать связи с максимально возможным числом других атомов, атом может насытить свои валентные возможности путем образования кратных связей; это имеет место в соединениях, где два или несколько атомов связаны с меньшим числом атомов, чем то максимальное число, которое определяется насыщением их валентности. Так, например, строение молекул CO_2, N_2 и C_2H_2 лучше всего описывается следующими электронными формулами:

$$:\ddot{O}::C::\ddot{O}: \qquad :N:::N: \qquad H:C:::C:H$$

В молекуле CO_2 между атомами углерода и кислорода осуществляются двойные связи; при этом каждые два соседних атома обобществляют между собой две пары электронов. В молекулах N_2 и C_2H_2 связи между атомами азота и атомами углерода являются тройными. Подобные молекулы называются *ненасыщенными*, поскольку каждый из атомов с кратными связями присоединен к меньшему числу других атомов, чем могло бы быть, судя по валентности данного атома.

Если между двумя атомами осуществляется двойная связь, то, хотя этого и нельзя увидеть при рассмотрении электронной формулы, первая и вторая связи отличаются друг от друга по характеру. Первая связь, называемая σ-связью, имеет максимальную электронную плотность вдоль межъядерной оси. Можно сказать, что она возникает при «лобовом» перекрывании орбиталей соседних атомов, которое было описано выше. Вторая связь между этими же самыми атомами образуется в результате «бокового» перекрывания двух параллельно ориентированных атомных орбиталей. Если два атома, A и B, связанные σ-связью, имеют *p*-орбитали, перпендикулярные к оси σ-связи, то при параллельной ориентации эти *p*-орбитали могут перекрываться друг с другом (рис. 7.12). Перекрывание между этими орбиталями приводит к образованию связывающей орбитали, имеющей высокую электронную плотность выше и ниже межъядерной оси (рис. 7.13) в тех направлениях, где высока электронная плотность атомных *p*-орбиталей. Такая связь отличается по пространственному распределению и характеру от σ-связи и называется π-связью («пи-связь»).

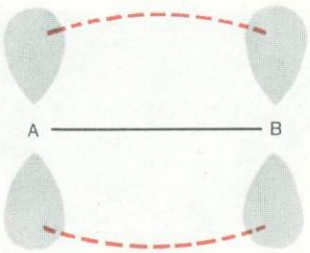


Рис. 7. 12. *Перекрывание атомных p-орбиталей при образовании π-связи.*

Подобно тому как составление линейных комбинаций из атомных *s*-орбиталей приводит к образованию связывающей, а также разрыхляющей молекулярных орбиталей, комбинация

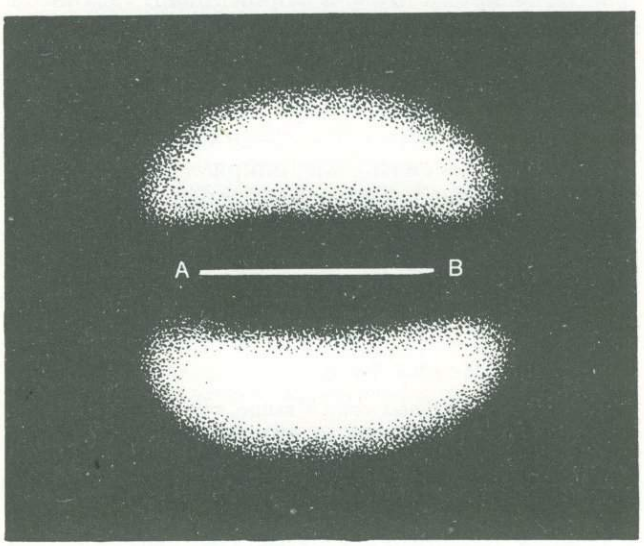


Рис. 7.13. *Распределение электронной плотности для связывающей π-орбитали.*

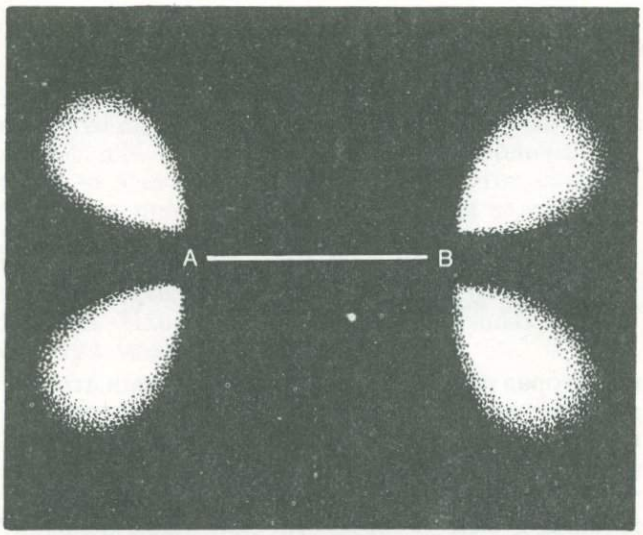


Рис. 7.14. *Распределение электронной плотности для разрыхляющей π-орбитали.*

азота:

Связь	*Межъядерное расстояние, Å*	*Энергия связи, ккал/моль*
N—N	1,48	38
N=N	1,24	100
N≡N	1,10	226

Сформулированное в предыдущем разделе общее правило о том, что атомы используют для образования связей все свои достаточно низкие по энергии валентные орбитали, в равной мере применимо и к насыщенным, и к ненасыщенным молекулам. Например, если мы запишем электронную формулу молекулы CO_2, приняв во внимание только образование простых σ-связей,

$$\cdot\dot{\underset{\cdot}{\overset{\cdot}{C}}}\cdot + 2:\ddot{\underset{\cdot}{\overset{\cdot}{O}}}\cdot \rightarrow :\ddot{\underset{\cdot}{\overset{\cdot}{O}}}:\dot{\underset{\cdot}{\overset{\cdot}{C}}}:\ddot{\underset{\cdot}{\overset{\cdot}{O}}}:$$

то при этом окажется, что две σ-связи не используют полностью всех валентных орбиталей атома, достаточно низких по энергии. Их полное использование достигается лишь при образовании двух *p*-орбиталей тоже дает связывающую (π) и разрыхляющую (π*) молекулярные орбитали. На рис. 7.14 показано, что разрыхляющая π*-орбиталь обладает высокой электронной плотностью за пределами межъядерной области. Энергии атомных *p*-орбиталей и возникающих из них молекулярных π- и π*-орбиталей связаны между собой такими же соотношениями, которые показаны на рис. 7.10 для атомных *s*-орбиталей и молекулярных σ- и σ*-орбиталей.

Атом может иметь две атомные *p*-орбитали, направленные под углом 90° к σ-связи. В таком случае атом может одновременно давать две π-связи. Эти две связи образуются с одним и тем же соседним атомом (в этом случае между ними возникает тройная связь), как, например, в молекуле C_2H_2, либо с различными атомами (в этом случае рассматриваемый атом образует две двойные связи), как, например, в молекуле CO_2. Все указанные примеры проиллюстрированы на рис. 7.15; чтобы не усложнять рисунок, на нем не изображены распределения σ-электронов и несвязывающих электронов.

Прочность двойных связей выше, чем у простых (одинарных) связей, в том смысле, что для разъединения двух атомов, связанных двойной связью, требуется затратить больше энергии, чем для разъединения двух атомов, связанных простой связью. Однако из-за изменения межъядерных расстояний и межэлектронного отталкивания двойная связь оказывается не обязательно вдвое прочнее простой связи, а тройная связь не обязательно втрое прочнее простой. В качестве примера приведем значения энергий простой, двойной и тройной ковалентных связей между парой атомов

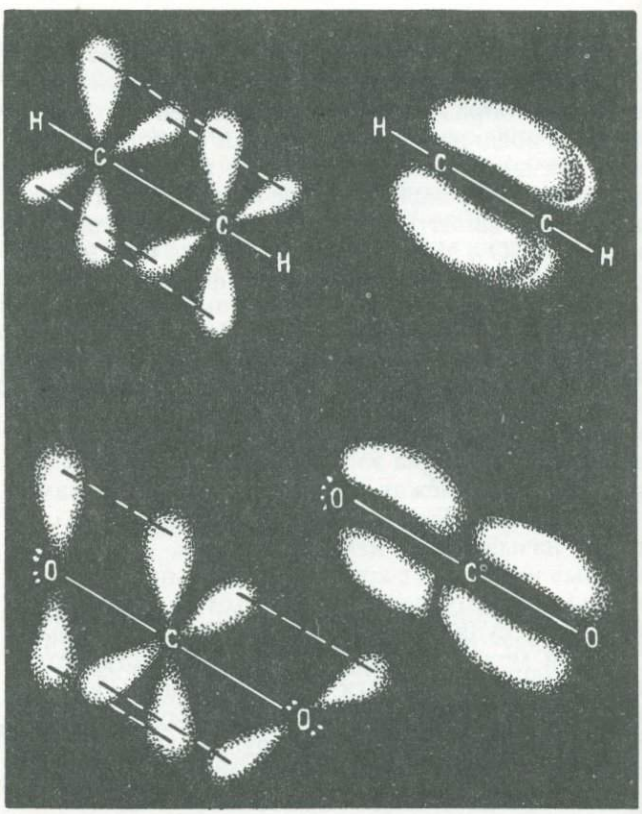


Рис. 7.15. *Возникновение π-связывания в молекулах* C_2H_2 *и* CO_2.

нии π-связей

$$\cdot\dot{\underset{\cdot}{C}}\cdot + 2{:}\ddot{\underset{\cdot}{O}}\cdot \rightarrow {:}\ddot{O}{:}{:}C{:}{:}\ddot{O}{:}$$

Таким образом, в молекуле все четыре валентные *s*- и *p*-орбитали каждого атома должны быть заняты электронами — ни одна из них не остается вакантной. Они могут превратиться в σ- и π-связывающие орбитали либо остаются несвязывающими орбиталями. Каждый атом способен образовывать не более двух π-связей, поскольку перпендикулярно оси σ-связи может располагаться не более двух *p*-орбиталей. Следует отметить, что атомы элементов VII, VI, V и IV групп периодической системы обычно имеют в ковалентных молекулах соответственно три, две, одну или ни одной пары несвязывающих электронов. Это объясняется наличием у атома определенного числа валентных электронов: разность между числом 8 и числом валентных электронов указывает минимальное число ковалентных связей, необходимых для насыщения валентности данного атома, или, другими словами, для полного использования его валентных *s*- и *p*-орбиталей. Например, фтор, относящийся к VII группе, обычно образует одну ковалентную связь и имеет три неподеленные пары, а кислород, относящийся к VI группе, образует две ковалентные связи и имеет две неподеленные пары. Впрочем, число неподеленных пар может увеличиваться в результате переноса электронов (каждый электрон, приобретаемый атомом за счет электронного переноса, уменьшает на единицу число ковалентных связей и увеличивает на единицу число неподеленных пар данного атома) и, наоборот, уменьшаться вследствие образования донорно-акцепторной связи, как это описано в следующем разделе.

7.6. Донорно-акцепторные ковалентные связи

В молекулах, описанных до сих пор, образование простых ковалентных связей происходит таким образом, что каждый из атомов поставляет на образование связи по одному электрону и по одной орбитали. При образовании кратных ковалентных связей каждый атом также поставляет равное количество электронов и орбиталей. Однако в некоторых веществах с ковалентными связями соединяющиеся атомы поставляют на образование связей неодинаковое число электронов. При этом у одного атома должны иметься несвязывающие электроны, как, например, неподеленная пара в молекуле NH_3, а у другого — вакантные орбитали

$$H^+ + {:}\ddot{\underset{\ddot{H}}{N}}{:}H \longrightarrow \left[H{:}\ddot{\underset{\ddot{H}}{N}}{:}H\right]^+$$

Другим примером является образование иона дисульфида

$$\left[{:}\ddot{S}{:}\right]^{2-} + {:}\ddot{S}{:} \longrightarrow \left[{:}\ddot{S}{:}\ddot{S}{:}\right]^{2-}$$

При образовании иона аммония несвязывающие электроны азота смещаются к протону H^+, у которого имеется вакантная 1*s*-орбиталь, а в ионе дисульфида неподеленная пара электронов сульфид-иона используется для образования связи с атомом серы. Возникающие таким образом связи называются *донорно-акцепторными** или *координационными ковалентными связями*. Связи, образовавшиеся по донорно-акцепторному механизму, ничем не отличаются от ковалентных связей, возникающих при равном количестве электронов и орбиталей, поставляемых каждым из соединяющихся атомов, разве что тем, какому атому принадлежали связывающие электроны до образования связи. Например, в ионе NH_4^+ все четыре атома водорода связаны с центральным атомом азота совершенно эквивалентными связями.

В молекуле CO, имеющей электронную формулу :C:::O:, для образования связи между атомами углерода и кислорода используются три валентные орбитали каждого атома, из которых возникает одна σ- и две π-связи. На их образование углерод поставляет два, а кислород — четыре связывающих электрона.

Образование связи в двухатомных молекулах с точки зрения теории молекулярных орбиталей

Покажем, каким образом теория молекулярных орбиталей позволяет предсказывать характер химической связи в двухатомных молекулах, состоящих из элементов второго периода. Для этого необходимо знать последовательность заполнения электронами молекулярных энергетических уровней, точно так же как это было необходимо в отношении энергетических подуровней атомов; тогда можно будет выяснить электронное строение молекул в их основном состоянии. Эту последовательность не удается установить, исходя из чисто теоретических соображений, и ее определяют по экспериментальным данным (молекулярной спектроскопии), ко-

---

* Атом, поставляющий на образование связи пару электронов, принято называть *донором*, а атом, поставляющий вакантную орбиталь, на которую поступают эти электроны, — *акцептором*, чем и объясняется название донорно-акцепторной связи. — *Прим. перев.*

торые показывают, что

$$\sigma_{1s} < \sigma^*_{1s} < \sigma_{2s} < \sigma^*_{2s} < \sigma_{2p} < \pi_{2p} < \pi^*_{2p} < \sigma^*_{2p} < \sigma_{3s} \text{ и т. д.}$$

Индексы у энергетических уровней молекулярных σ- и π-орбиталей указывают тип атомных орбиталей, из которых образована каждая молекулярная орбиталь. Энергетическим уровням σ(или σ*)-типа соответствует по одной молекулярной орбитали, но уровням π(или π*)-типа соответствует по две молекулярных орбитали (напомним, что у атомов элементов второго периода имеется по три 2*p*-орбитали; два атома образуют друг с другом одну пару МО σ-типа в результате встречного перекрывания одной пары 2*p*-орбиталей и две пары МО π-типа вследствие бокового перекрывания двух пар 2*p*-орбиталей). Диаграмма, показывающая образование молекулярных орбиталей из валентных атомных орбиталей в двухатомных молекулах элементов второго периода, имеет указанный ниже вид.

Рассмотрим, пользуясь этой диаграммой, электронное строение двухатомных молекул N_2, O_2 и F_2. В молекуле N_2 всего 14 электронов. Четыре из них занимают *K*-оболочки атомов азота, и 10 валентных электронов расселяются на молекулярных орбиталях. Электронная структура молекулы N_2:

$$N_2\ [KK\sigma^2_{2s}\sigma^{*2}_{2s}\sigma^2_{2p}\pi^4_{2p}]$$

Число образуемых в молекуле связей (или *порядок связи*) определяется как половина разности между числом связывающих электронов и числом разрыхляющих электронов. Для молекулы N_2 это соотношение показывает, что порядок связи в ней равен $(8 - 2)/2 = 3$. При этом одна из трех связей относится к σ-типу, а две другие – к π-типу. Молекула N_2 описывается электронной формулой :N:::N:.

В молекуле F_2 18 электронов. Ее электронная структура

$$F_2\ [KK\sigma^2_{2s}\sigma^{*2}_{2s}\sigma^2_{2p}\pi^4_{2p}\pi^{*4}_{2p}]$$

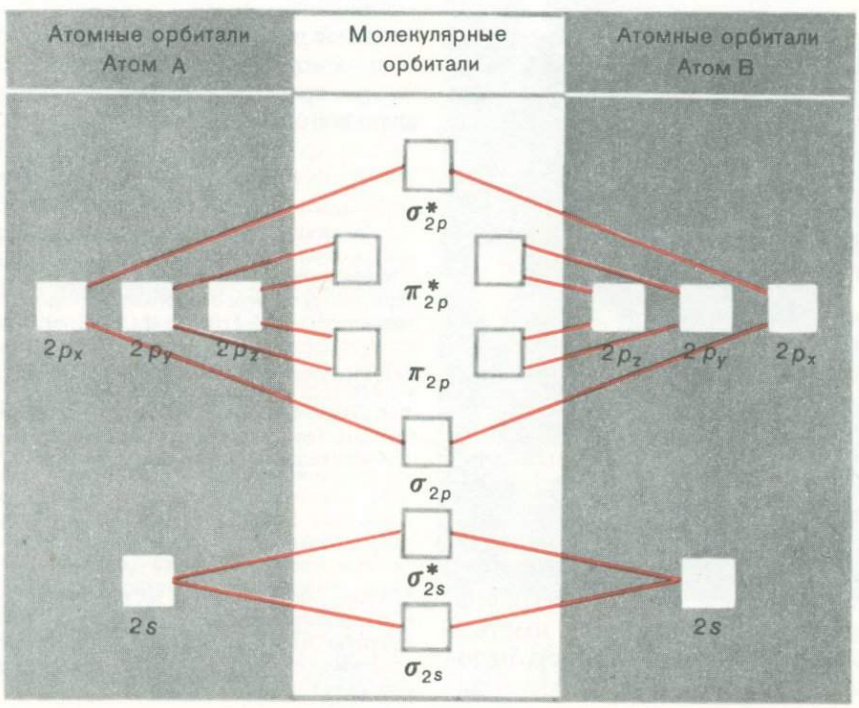
Порядок связи в этой молекуле равен $(8 - 6)/2 = 1$. В ней имеется всего одна σ-связь, и молекула описывается электронной формулой $:\ddot{F}:\ddot{F}:$.

Особый интерес представляет электронное строение молекулы O_2, на примере которой обнаруживается, какими достоинствами обладает теория молекулярных орбиталей. 16 электронов этой молекулы расселяются по ее энергетическим уровням следующим образом:

$$O_2\ [KK\sigma^2_{2s}\sigma^{*2}_{2s}\sigma^2_{2p}\pi^4_{2p}\pi^{*2}_{2p}]$$

Порядок связи в этом случае оказывается равным $(8 - 4)/2 = 2$, причем в молекуле возникает одна связь σ-типа и одна связь π-типа. Особый интерес представляет энергетический уровень π*; ему отвечают две молекулярные орбитали с одинаковой энергией, на которых находятся два электрона. В соответствии с принципом максимальной мультиплетности эти электроны должны занимать порознь каждую из двух молекулярных орбиталей, и таким образом, у молекулы O_2 оказывается два неспаренных электрона. И действительно, экспериментальным путем обнаруживается, что молекулярный кислород обладает парамагнитными свойствами, предсказываемыми теорией молекулярных орбиталей, но совершенно необъяснимыми с позиций теории валентных связей. Теория валентных связей не позволяет записать электронную формулу молекулы O_2, которая бы одновременно указывала наличие в ней двойной связи и наряду с этим — наличие двух неспаренных электронов.

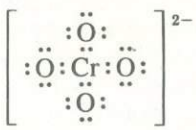
Основываясь на рассуждениях, подобных проведенным выше, можно показать, что в молекуле CO существует три связи, что порядок связи в молекуле NO равен $2\frac{1}{2}$, а в молекуле Ne_2 он равен нулю; читателям рекомендуется проделать это самостоятельно.



7.7. Многоатомные ионы

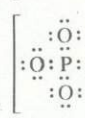
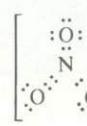
Химические и физические свойства многих веществ показывают, что в них должны одновременно быть и ионные, и ковалентные связи. В таких веществах обычно содержатся группы ковалентно связанных атомов, и каждая группа в целом несет на себе электрический заряд. С двумя примерами таких групп, NH_4^+ и S_2^{2-}, мы уже познакомились в разд. 7.6. В соединении NH_4Cl между ионами NH_4^+ и Cl^- осуществляется ионная связь. Внутри ионов NH_4^+ и S_2^{2-} атомы связаны друг с другом обобществляемыми электронными парами, но вся группа в целом несет на себе электрический заряд, и поэтому соединения, состоящие из таких групп, обладают ионными свойствами.

Соединение Na_2SO_4 состоит из ионов Na^+ и SO_4^{2-}. Сульфат-ион обладает ковалентным строением, описываемым электронной формулой



Он состоит из одного атома серы и четырех атомов кислорода; у каждого из них по шесть валентных электронов, и вся группа в целом имеет еще два дополнительных электрона. Нетрудно подсчитать, что в указанную выше электронную формулу действительно входит 32 электрона. Заряд, включаемый в электронную формулу, указывает разность между числом электронов, принадлежащих всей группе в целом, и числом положительных зарядов в ядрах всех ее атомов. В табл. 7.3 приведены структуры ряда других многоатомных ионов.

Таблица 7.3. *Строение некоторых многоатомных ионов*

Гидроксидный ион	
Пероксидный ион	
Гипохлорит-ион	
Хлорит-ион	
Сульфит-ион	
Фосфат-ион	
Нитрат-ион	

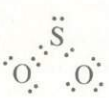
7.8. Резонанс

Для большинства ковалентных молекул существует единственная электронная формула, описывающая химическую связь в каждой молекуле. Однако в некоторых случаях можно записать две или даже большее число одинаково удовлетворительных электронных формул, в которых учтены валентности всех атомов данного вещества. В таких исключительных случаях приходится иметь дело с так называемым *резонансом*. Представление о резонансе связано с использованием не слишком удовлетворительного приближения, с помощью которого мы пытаемся описывать химическую связь в молекулах привычным способом составления электронных формул. В подобных случаях отдельные электронные формулы называют резонансными структурами, а истинное электронное строение молекулы, которое мы пытаемся описать, называют *резонансным гибридом*.

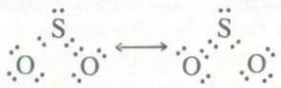
Рассмотрим два вещества, для характеристики химической связи в которых приходится привлекать представления о резонансе. Обычная электронная формула диоксида серы SO_2 указывает на наличие двойной связи между атомом серы и одним из двух атомов кислорода и простой связи между атомом серы и вторым атомом кислорода



Экспериментально установлено, что в этом соединении обе связи между атомами серы и кислорода эквивалентны по длине и энергии. Следовательно, приведенная выше электронная формула молекулы SO_2 неправильно отражает ее истинное строение. Более того, нетрудно убедиться, что можно с таким же успехом воспользоваться аналогичным распределением электронов для записи другой электронной формулы, в которой двойная и простая связи между атомами серы и кислорода меняются местами:

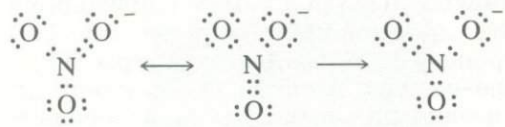


Эта электронная формула ничем не хуже и не лучше первой, она просто эквивалентна ей. В обеих электронных формулах правильно учтены валентные возможности всех атомов: все *s*- и *p*-подуровни в валентных оболочках каждого атома полностью заполнены электронами. И все же ни одна из приведенных формул не соответствует действительно наблюдаемым свойствам молекулы. Для того чтобы указать, что строение молекулы SO_2 не описывается ни одной из этих формул в отдельности, но соответствует их наложению, используется следующая условная запись:



Однако такая запись вовсе не предполагает, что электронное распределение в молекуле SO_2 быстро смещается из стороны в сторону, так что при этом попеременно то на одной, то на другой связи возникает повышенная электронная плотность. Она лишь означает, что электронное распределение симметрично по отношению к обеим связям и не может быть правильно охарактеризовано какой-либо одной из двух электронных формул. Подобные записи часто используются при описании резонансных систем.

В качестве второго примера резонансных систем рассмотрим нитрат-ион, для которого можно записать три эквивалентные структуры:



И в данном случае ни одна из трех электронных формул не согласуется с экспериментальными характеристиками нитрат-иона, хотя в каждой из них полностью соблюдены все правила образования ковалентных связей. Эти три формулы описывают предельные структуры, наложение которых позволяет получить, хотя бы приближенную, картину истинного строения нитрат-иона.

Лучше понять особенность химической связи в резонансных системах позволяет рассмотрение образования в них σ- и π-связей. Резонанс может возникать в тех случаях, когда π-связь охватывает больше двух атомных ядер. Например, в молекуле SO_2 три атома связаны друг с другом простыми σ-связями. У каждого атома кислорода имеются две пары несвязывающих электронов, и еще одна пара электронов осуществляет π-связь. π-Связывающие электроны располагаются на *p*-орбиталях, ориентированных перпендикулярно плоскости молекулы SO_2, как показано на рис. 7.16,*а*. Можно представить себе, что образование π-связей этими двумя электронами происходит в результате перекрывания *p*-орбиталей всех трех атомов, как показано на рис. 7.16,*б*. Боковое перекрывание нескольких соседних *p*-орбиталей иногда называют *делокализацией электронов*. В рассматриваемом случае каждая связь между атомами серы и кислорода по существу имеет порядок связи $1\frac{1}{2}$, т. е. представляет собой «полуторную связь».

Резонансную систему SO_2 можно также описать на основе теории молекулярных орбиталей. Составление линейных комбинаций из трех *p*-орбиталей, по одной от каждого из трех атомов, приводит к образованию одной π-связывающей орбитали, одной несвязывающей орбитали и одной π*-разрыхляющей орбитали. Электроны занимают связывающую и несвязывающую орбитали, так что на всю систему в целом приходится всего одна π-связь. Разумеется, кроме этого, в молекуле образуются две σ-связи за счет линейных комбинаций других атомных орбиталей.

Представление о резонансе является довольно условным, но оно удобно для описания молекул и ионов, наблюдаемые свойства которых не соответствуют предсказываемым на основе отдельных электронных формул. Важность этого представления подтверждается при рассмотрении энергии молекул. Во всех тех случаях, когда

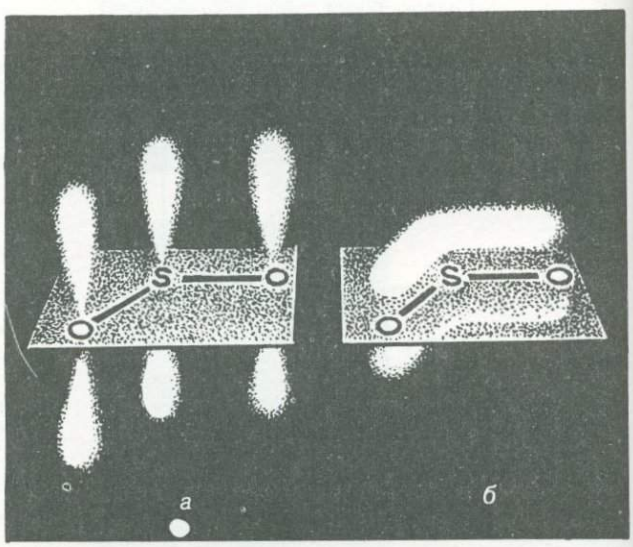


Рис. 7.16. π-*Связывание в молекуле* SO_2.

для описания строения молекулы можно привлечь резонансные структуры, молекула оказывается энергетически более устойчивой, чем этого следовало бы ожидать на основании любой из ее электронных формул в отдельности.

Для характеристики повышенной (по сравнению с ожидаемой на основании отдельных электронных формул) энергетической устойчивости резонансных систем используется понятие *энергии резонанса*. Поясним его смысл, рассматривая резонансную систему, для которой существуют две электронные формулы, A и B; тогда электронное строение молекулы описывается наложением структур

$$A \leftrightarrow B$$

Если вычисленные энергии структур A и B таковы, как это показано на диаграмме, то истинная структура молекулы должна иметь энергию более низкую, чем энергии структур A и B. Это различие и определяет энергию резонанса.



7.9. Полярность связи

Мы уже отмечали, что «ковалентные» и «ионные» связи существуют только в предельных случаях. По-видимому, реальные связи точно соответствуют этим модельным представлениям довольно редко. Правильнее сказать, что при взаимодействии атомов происходит образование такой связи, которая в большей или меньшей мере напоминает ковалентную или ионную связь в зависимости от того, насколько это позволяет достичь стабилизации, т. е. получить состояние с минимально возможной энергией.

Проще всего ввести представление о полярности связи с помощью теории молекулярных орбиталей. Когда атомные орбитали комбинируют друг с другом с образованием молекулярной орбитали, совсем не обязательно, чтобы атомные орбитали входили в эти комбинации с одинаковыми весовыми коэффициентами. В самом деле, если связывающиеся атомы принадлежат различным элементам, они, как правило, присутствуют в каждой линейной комбинации с различными весовыми множителями. Вообще говоря, орбиталь более электроотрицательного атома должна входить в молекулярную орбиталь с большим весом, чем орбиталь менее электроотрицательного атома. Таким образом, связывающая орбиталь больше напоминает одну из комбинирующих атомных орбиталей, чем другую, и связывающие электроны оказываются под бóльшим влиянием одного из ядер.

Для такой молекулы, как HCl, σ-связывающая орбиталь образуется как линейная комбинация 1*s*-орбитали водорода и 3*p*-орбитали хлора. В такую комбинацию 3*p*-орбиталь хлора должна войти с бóльшим весом, потому что в этом случае вычисленная энергия молекулы оказывается более низкой. Электронную формулу этой молекулы, на основании приведенных соображений, можно записать следующим образом:

$$\overset{\delta^+}{H}:\overset{\delta^-}{\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}}:$$

Значки δ^+ и δ^- соответственно указывают результирующий избыток или недостаток электронной плотности по сравнению с ядерным зарядом в той или иной части молекулы. Эти результирующие заряды по величине меньше полного заряда электрона (или протона), и поэтому δ^+ и δ^- представляют собой *дробные* протонные или электронные заряды. Указываемая с их помощью полярность связи могла бы быть предсказана на основании рассмотрения шкалы электроотрицательностей элементов. Хлор (электроотрицательность 3,0) притягивает электроны сильнее, чем водород (электроотрицательность 2,1). Исследуя ряд молекул (HF, HCl, HBr и HI), мы убеждаемся, что полярность связи уменьшается по мере того, как уменьшается разность электроотрицательностей элементов, атомы которых связаны между собой в молекулу.

Говорят, что полярные связи имеют частично ионный характер, так как смещение электронной плотности эквивалентно частичному переносу заряда. Разумеется, ионную связь можно рассматривать как предельно поляризованную ковалентную связь, однако в соответствии с таким подходом, для того чтобы ионный характер связи достиг 100%, потребовалась бы бесконечно большая разность электроотрицательностей.

Галогениды водорода представляют собой интересный ряд соединений с ковалентной связью, имеющей частично ионный характер или полярность, что можно проследить по величине их электрического дипольного момента. *Электрическим дипольным моментом* молекулы называется произведение rq, где r — расстояние между центрами отрицательного и положительного зарядов в молекуле, а q — величина этих зарядов. Если центры отрицательного и положительного заря-

Таблица 7.4. *Дипольные моменты галогенидов водорода*

Галогенид	Межъядерное расстояние, Å	Дипольный момент, Д[а]		Отношение наблюдаемого дипольного момента к вычисленному
		вычисленный[б]	наблюдаемый	
HF	0,92	4,42	1,98	0,45
HCl	1,28	6,07	1,03	0,17
HBr	1,43	6,82	0,79	0,12
HI	1,62	7,74	0,38	0,05

[а] 1 Д (дебай) = $1 \cdot 10^{-18}$ Кл·см.
[б] В предположении 100%-ного ионного характера связи (по данным Полинга).

дов совпадают, дипольный момент оказывается равным нулю. Электрический дипольный момент полностью ионной связи равен длине связи (в сантиметрах), умноженной на заряд электрона (в единицах $4{,}8 \cdot 10^{-10}$ Кл). В табл. 7.4 приведены подобные величины, вычисленные для молекул галогенидов водорода.

Отношение экспериментально наблюдаемого дипольного момента молекулы к его вычисленному значению может служить приближенной оценкой вклада ионной составляющей химической связи. Так, на основании данных табл. 7.4 можно сделать вывод, что связь в молекуле HI имеет почти полностью ковалентный характер, а связь в HF лишь немного больше, чем наполовину, ковалентная и несколько меньше, чем наполовину, ионная.

Таким образом, мы убеждаемся, что модель неполярной ковалентной связи правильно описывает лишь небольшое число реальных связей, но использование этой модели с необходимыми видоизменениями значительно удобнее, чем введение новой модели для каждой реальной связи. Применяя термины «ионная» и «ковалентная» к конкретным связям, следует помнить, что при этом имеется в виду только преобладающий характер этой связи. Вместе с тем при рассмотрении большинства ковалентных соединений не следует упускать из виду наличие у них полярных связей, которые могут обусловливать появление межмолекулярных сил электростатического взаимодействия, оказывающих большое влияние на физические и химические свойства веществ. Этот вопрос будет более подробно рассмотрен в следующей главе, а также в дальнейших главах, посвященных описательной химии элементов.

Упражнения

А

7.1. Запишите электронные формулы следующих ионных соединений: NaCl, KH, AlF_3, BaS, Ca_3P_2.
7.2. Какие формулы должны иметь ионные соединения, образуемые следующими элементами: а) калием и фтором, б) кальцием и кислородом, в) алюминием и кислородом, г) барием и азотом, д) литием и азотом? Запишите электронные формулы этих соединений.
7.3. Запишите электронные формулы для следующих ковалентных веществ: HCl, CCl_4, H_2S, NI_3, P_2H_4. основываясь на предположении, что в каждом из перечисленных случаев происходит насыщение валентности.
7.4. Изобразите форму электронного облака для молекул C_2H_4 и HCN, принимая во внимание только валентные электроны.
7.5. Проверьте правильность электронных зарядов, указанных для каждого радикала в табл. 7.3.
7.6. Запишите электронные формулы для следующих ненасыщенных ковалентных веществ: N_2, CO_2, HCN, H_2CO, C_3O_2.

Б

7.7. Запишите электронные формулы для следующих веществ: Na_2SO_4, $KClO_3$, H_2SO_3.
7.8. Составьте достаточное число электронных формул, чтобы можно было убедиться в наличии резонанса структур для: а) CO_3^{2-}, б) NO_2^-, в) O_3.
7.9. Допустим, что атомы A, B, C и D имеют соответственно 1, 4, 6 и 7 валентных электронов. Запишите электронные формулы двух ионных соединений и двух ковалентных соединений, которые могли бы образоваться в результате реакций между различными парами указанных атомов, основываясь на предположении, что в каждом случае должно происходить насыщение валентности.
7.10. Запишите электронную формулу радикал-иона SO_3^{2-}. Какие из перечисленных ниже радикалов и молекул имеют идентичное строение валентной электронной оболочки? NO_3^-, CO_3^{2-}, ClO_3^-, SeO_3^{2-}, AsO_3^{3-}, NCl_3, BF_3.
7.11. Основываясь на приведенном ниже эмпирическом соотношении между ионным характером связи (в процентах) и разностью электроотрицательностей элементов A и B, $X_A - X_B$:

Ионный характер связи (%) $= 16(X_A - X_B) + 3{,}5(X_A - X_B)^2$,

определите ионный характер связи для: а) HCl, б) HF, в) CsF и г) NaCl.
7.12. У какого из соединений в перечисленных ниже парах более полярные связи: HCl или HI? CH_4 или NH_3? MgO или CaO?
7.13. Запишите электронные формулы, указав конфигурацию электронов у центрального атома для: а) H_3O^+, б) N_2O (NNO), в) OF_2 и г) TiF_4.
7.14. Экспериментально установлено, что элементы второго периода образуют намного более прочные π-связи, чем элементы других периодов. Предложите возможное объяснение этого экспериментального факта.
7.15. Покажите, что связь N – B в H_3NBF_3 представляет собой донорно-акцепторную ковалентную связь. Укажите еще две молекулы из числа приведенных в упражнении 7.13, в которых также имеются донорно-акцепторные связи.

В

7.16. Укажите молекулярные электронные конфигурации основного состояния для следующих молекул и ионов: CN^-, CO, NO и NO^+
7.17. Изобразите диаграммы энергетических уровней молекулярных орбиталей для молекул и ионов, перечисленных в упражнении 7.16.

Список литературы

1. *Dewar M. J. S., Kelemen J.*, «LCAO-MO Theory Illustrated by its Application to H_2», J. Chem. Educ., **48** (8), 494 – 501 (1971). Наглядное изображение электронного распределения в ковалентной молекуле H_2, полученное с помощью ЭВМ в рамках теории молекулярных орбиталей по методу ЛКАО.
2. *Pauling L*, Nature of the Chemical Bond, 3rd Edition, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1960. Классическая монография по теории химической связи, написанная одним из ее основоположников и пропагандистов. Есть перевод 1-го издания: *Паулинг Л.* Природа химической связи. Пер. с англ.— М.: Госхимиздат, 1947.
3. *Пиментел Г., Спратли Р.* Как квантовая механика объясняет химическую связь. Пер. с англ.— М.: Мир, 1973.

8. ИОНЫ И МОЛЕКУЛЫ

В гл. 7 мы познакомились с моделями ионной и ковалентной химических связей, которые позволяют объяснить взаимодействие большинства атомов с их окружением. Ионная связь по существу представляет собой электростатическое притяжение между ионами с противоположными по знаку зарядами. Когда такие ионные частицы приближаются друг к другу, на них продолжают сохраняться электростатические заряды, и, как мы убедимся, многие важнейшие свойства агрегатов катионов и анионов непосредственно обусловлены наличием электрических зарядов на этих ионах.

Если два атома связаны между собой ковалентной связью, их электронное строение становится более устойчивым при обобществлении этими атомами пары электронов. Связь такого типа имеет определенную направленность в пространстве и приводит к образованию электрически нейтральных частиц — молекул. Например, ковалентная связь между двумя атомами водорода настолько стабилизирует их электронное строение, что молекула водорода H_2 ведет себя как отдельная частица, почти не зависящая от окружающих молекул.

Ионная связь редко приводит к образованию простых молекулярных частиц, так как электростатические силы взаимодействия между анионом и катионом не могут быть взаимно насыщены. В качестве примера укажем, что в обычном твердом хлориде натрия не обнаруживается никаких доказательств существования ионной пары $Na^+ - Cl^-$ (подробнее об этом см. в разд. 10.5). Напротив, установлено, что в этом веществе каждый ион натрия окружен шестью хлорид-ионами, а вокруг каждого хлорид-иона в свою очередь располагается шесть ионов натрия, причем силы, действующие между каким-либо ионом и каждым из его шести соседей, совершенно одинаковы. Таким образом, очевидно, что для объяснения свойств твердых ионных веществ необходимо учитывать не только наличие внутри них ионных зарядов, но и конкретное расположение частиц относительно друг друга.

В данной главе мы сосредоточим внимание главным образом на рассмотрении физических свойств отдельных ионов и молекул, а также их агрегатов и покажем, как эти свойства предопределяются характером химической связи. Хотя мы будем все время противопоставлять друг другу ионный (электровалентный) и ковалентный типы связей, не следует забывать, что между чисто ионной и чисто ковалентной связью существует множество промежуточных градаций. Многие ковалентные связи поляризованы и имеют частично ионный характер, и в то же время даже ионные связи между элементами с большой разностью электроотрицательностей обладают (хотя и в небольшой степени) ковалентным характером. Полностью ионных связей не существует, и вместе с тем неполярные ковалентные связи обнаруживаются только между идентичными атомами, как, например, в молекулах H_2 или Cl_2.

8.1. Физические свойства ионных и молекулярных агрегатов

Попытаемся связать между собой теоретические представления о химической связи и физические свойства веществ, которые принадлежат к одному из двух классов – к ионным или ковалентным. Свойства веществ, состоящих из ионов, существенным образом отличаются от свойств веществ, состоящих из молекул. Посмотрим, как эти две уже известные нам основные модели химической связи согласуются со свойствами реальных веществ, с которыми мы сталкиваемся в повседневной жизни, например со свойствами соли, сахара или специй.

В твердом веществе, построенном из ионов, каждый ион окружен соседними ионами, несущими заряды противоположного знака (рис. 8.1,*а*). Экспериментальные методы, позволяющие устанавливать расположение ионов в твердых веществах, будут описаны в гл. 10; здесь же мы интересуемся главным образом тем, как связать представления об ионной связи с реальными

свойствами ионных веществ. Каковы свойства твердых веществ, построенных указанным образом? Прежде всего следует отметить, что силы взаимодействия между образующими их частицами должны быть чрезвычайно велики, так как они определяются электростатическим взаимодействием между соседними ионами с зарядами противоположного знака. Кроме того, каждый ион окружен ионами с зарядами противоположных знаков, а эти ионы в свою очередь окружены другими противоположно заряженными ионами. В результате суммарная энергия всех электростатических сил взаимодействия в твердом ионном веществе такого типа оказывается намного больше энергии большинства обычных химических реакций, таких, например, как горение углерода или происходящее со взрывом соединение водорода с кислородом.

На основании изложенной модели строения ионных твердых веществ следует ожидать, что они должны обладать высокой твердостью. Так оно и есть на самом деле, однако наряду с твердостью эти вещества обычно характеризуются также большой хрупкостью. Например, при определении опытным путем твердости обычного хлорида натрия мы пытаемся вывести образующие его ионы из их нормального положения. Это требует значительных усилий, но если удается изменить положение ионов, обнаруживается хрупкость вещества. Допустим, что прикладываемое усилие выводит из нормального положения какой-нибудь катион и сближает его с другим катионом. При этом силы отталкивания начинают преобладать над силами притяжения, и твердое вещество разрушается. Если бы мы попытались исследовать множество ионных веществ, ударяя по ним молотком, то легко обнаружили бы, что все они одновременно и твердые, и хрупкие. Хрупкость присуща не одним только ионным веществам, но и, например, стеклу или кварцу, однако механизм их разрушения совершенно иной, и в этих веществах осуществляется совсем другой тип химической связи.

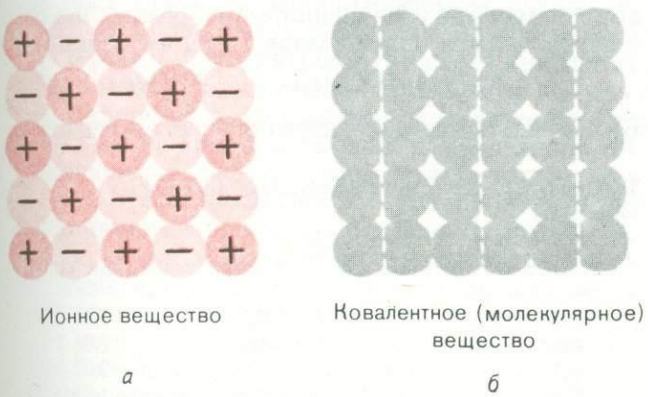


Рис. 8.1. *Сопоставление идеальных ионной и ковалентной структур.*

Для ионных веществ характерна высокая температура плавления. Плавление происходит при такой температуре, когда упорядоченная структура твердого вещества уступает место беспорядочному расположению образующих его частиц. Между частицами, из которых состоят ионные вещества, действуют настолько большие силы взаимодействия, что для их преодоления требуются высокие температуры. В качестве примера укажем, что хлорид натрия плавится при 800°С, а фторид калия – при 880°С.

Способность ионных веществ проводить электрический ток в значительной степени определяется их состоянием. *Электропроводность* вещества обусловливается перемещением внутри него электронов или других электрически заряженных частиц. В твердом состоянии ионные вещества исключительно плохо проводят электрический ток, что вполне объясняется моделью ионной связи. Все ионы удерживаются в своих положениях силами, которые намного превышают внешние электрические силы, создаваемые обычно в процессе электролиза (см. разд. 16.3). Однако в жидком или расплавленном состоянии беспорядочная "смесь" катионов и анионов оказывается хорошим проводником электричества, так как ионы могут довольно свободно перемещаться под действием приложенного электрического потенциала. Это свойство ионных веществ является одним из основных доказательств правильности модели ионной связи.

В отличие от ионных веществ ковалентные вещества построены из отдельных молекул. Молекулы состоят из двух или большего числа атомов, связанных друг с другом ковалентными связями; между соседними молекулами действуют довольно слабые силы притяжения (рис. 8.1,*б*). Эти силы, обусловливающие целостность твердого ковалентного вещества, называются силами Ван-дер-Ваальса (подробнее о них см. в разд. 8.6). Вандерваальсовы силы намного слабее электростатических сил, действующих между ионами в ионных веществах.

Из модельных представлений о ковалентной связи следует, что ковалентные вещества такого типа, как показано на рис. 8.1,*б*, должны характеризоваться невысокими температурами плавления, низкой твердостью и плохой электропроводностью. Действительно, многие ковалентные вещества, например H_2, CO_2, NH_3 и O_2, в твердом состоянии обнаруживают именно такие свойства.

Испарение представляет собой превращение жидкости в газ, а *сублимация* — превращение твердого вещества в газ (эти явления обсуждаются в гл. 9). Оба процесса происходят в результате разъединения частиц вещества, плотно упакованных в твердом или жидком теле, и удаления их на довольно большие расстояния друг от друга в газообразной фазе. Модель ковалентной связи хорошо объясняет, почему многие ковалентные вещества при комнатной температуре находятся в газовой фазе. Слабые силы межмолекулярного взаимодействия позволяют ковалентному веществу перейти в газообразное состояние при очень низких температурах. Температура плавления для H_2 равна -259° С, а для O_2 $-218{,}4^\circ$ С. Диоксид углерода (сухой лед) при атмосферном давлении не плавится, а сублимирует (возгоняется) при температуре $-78{,}5^\circ$ С. Силы, действующие между молекулами в твердом CO_2, таковы, что при температуре, достаточной для их преодоления за счет тепловой энергии, молекулы CO_2 отрываются от соседей и переходят в газообразную фазу, минуя промежуточное жидкое состояние.

Ковалентные вещества с более высоким молекулярным весом, как, например, углеводородные компоненты бензина и парафина, также обладают такими свойствами, которые согласуются с ковалентной моделью химической связи. Парафин обладает большой мягкостью, плохой электропроводностью и плавится при довольно низкой температуре, если учесть его молекулярный вес.

На рис. 8.1 изображены идеализированные, предельные случаи ионного и молекулярного твердого вещества. Совокупные свойства большого числа образующих их частиц, например температуры плавления и кипения или ковкость, зависят от многих факторов, включая размеры, геометрическое расположение, заряды и электронное строение частиц. Следует также иметь в виду, что обсуждаемые модели описывают чисто ковалентные и чисто ионные связи, в то время как связи в большинстве реальных веществ имеют промежуточный характер. Кроме того, помимо молекулярных и ионных кристаллов, существуют еще *металлические* и так называемые *ковалентные кристаллы*, которые подробно рассматриваются в гл. 10.

[Свойства ковалентных кристаллов существенно отличаются от описанных выше свойств молекулярных веществ. Ковалентные кристаллы, к числу которых относятся алмаз, графит, кремнезем (оксид кремния), сложные силикаты и глинозем (оксид алюминия), по существу представляют собой единые гигантские молекулы (см. рис. 21.7). Ковалентные связи в этих веществах образуют непрерывную сетку, связывая все атомы кристалла в протяженный каркас.]

Все это показывает, что по какому-либо отдельному свойству кристалла, например по его температуре плавления, еще нельзя сделать окончательного вывода о типе связей между образующими его частицами. Прежде чем решить, к какому типу принадлежит химическая связь в данном веществе, приходится устанавливать множество его физических свойств, и в конце концов чаще всего она оказывается промежуточной между указанными «чистыми» типами связи.

Различие между ионными и ковалентными веществами становится еще более очевидным, если сопоставить состав их паров. При испарении воды происходит преодоление сил межмолекулярного взаимодействия, и в газовой фазе молекулы практически не взаимодействуют друг с другом. В отличие от этого при испарении хлорида натрия в газовой фазе возникают ионные пáры, состав которых описывается формулами NaCl или $(NaCl)_2$.

8.2. Свойства ионов

Займемся теперь описанием основных физических свойств простых ионов (одноатомных ионов, имеющих такое же электронное строение, как ближайшие по периодической системе благородные газы, например Li^+, Na^+, F^- или Cl^-). *Простой ион* представляет собой сферическую частицу, обладающую положительным или отрицательным зарядом. Сила взаимодействия иона с окружающими его частицами определяется интенсивностью создаваемого им электрического поля. Эта характеристика ионов называется *ионным потенциалом* (см. гл. 6), который условно определяется как отношение заряда иона к ионному радиусу. Например, ионный потенциал иона магния Mg^{2+} равен $2/0{,}66 = 3{,}03$ (табл. 8.1). Чем выше ионный потенциал, тем сильнее электрическое поле, создаваемое ионом, и, следовательно, тем больше его взаимодействие с соседями. Скажем, Li^+ сильнее взаимодействует с окружающими его анионами, чем Cs^+, поскольку радиус Cs^+ приблизительно в 2,5 раза больше радиуса Li^+.

Одной из характеристик взаимодействия между ионами является *энергия решетки* ионных кристаллов, которая определяется как энергия, выделяемая при соединении газообразных ионов с образованием одного моля твердого вещества

$$M^+(г.) + X^-(г.) \rightarrow MX(тв.)$$

В табл. 8.2 приведены значения энергии решетки

Таблица 8.1. *Ионные потенциалы некоторых катионов*

Катион	Потенциал, В	Катион	Потенциал,В
Li^+	1,41	Be^{2+}	5,26
Na^+	1,05	Mg^{2+}	3,03
K^+	0,74	Ca^{2+}	2,02
Rb^+	0,67	Sr^{2+}	1,74
Cs^+	0,60	Ba^{2+}	1,65

Таблица 8.2. *Энергия решетки галогенидов щелочных металлов*

	Энергия, ккал/моль				
	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
F^-	240	215	190	182	173
Cl^-	193	184	168	159	149
Br^-	183	176	158	153	144
I^-	171	161	149	144	136

для галогенидов щелочных металлов. Отметим, что энергия решетки возрастает по мере уменьшения размеров катиона или аниона. Например, она систематически возрастает в рядах LiI, LiBr, LiCl, LiF или CsF, RbF, KF, NaF, LiF. В первом из этих рядов происходит последовательное уменьшение размеров галогенид-иона (при постоянном ионном заряде), а во втором ряду — уменьшение размеров иона щелочного металла. Наблюдаемые изменения энергии решетки на самом деле обусловливаются не только электростатическим притяжением ионов, которое характеризуется ионным потенциалом. Определенную роль играют и такие факторы, как изменение сил отталкивания между ионами с зарядами одного знака, а также степень деформации ионов под действием окружающего их электрического поля. Оба эти фактора в свою очередь в какой-то мере зависят от взаимного расположения ионов в кристалле и от их ионного потенциала (подробнее об этом см. гл. 10). Данные факторы проявляются не столь заметно при сопоставлении энергий решетки различных галогенидов щелочных металлов, но приобретают важное значение при сравнении свойств веществ, состоящих из ионов с более высоким ионным потенциалом или имеющих не такое электронное строение, как у атомов благородных газов. В рассматриваемом случае налицо преобладающая роль ионного потенциала.

В результате электростатического взаимодействия между катионами и анионами происходит их деформация, называемая *поляризацией*. На рис. 8.2,*а* изображены два иона с зарядами противоположных знаков, взаимодействующие друг с другом только за счет электростатических сил и остающиеся при этом идеально твердыми сферами; на рис. 8.2,*б* показана поляризация ионов, которая приводит к уменьшению эффективного расстояния между центрами распределений зарядов двух ионов. Чем больше поляризация ионов, тем больше их электронная плотность локализована в пространстве между ядрами и, следовательно, тем больше ковалентный характер связи между ними. Таким образом, следует ожидать, что химическая связь в хлориде натрия должна иметь более ионный характер, чем в оксиде кальция. Поскольку в кристаллах ионы со всех сторон симметрично окружены ионами противоположного знака, можно предполагать, что в результате этого их поляризация оказывается невысокой, так как каждый ион подвергается действию одинаковых по величине электростатических сил практически во всех направлениях. Однако в газовой фазе, где существуют такие ионные пáры, как Na^+Cl^-, поляризация выражена гораздо значительнее, поскольку в этом случае электростатические силы действуют только вдоль одного направления и вызывают деформацию обоих ионов.

Вообще говоря, анионы поляризуются намного сильнее, чем катионы, так как присоединение к атому одного или нескольких электронов вызывает увеличение размеров электронного облака, делая его более способным к деформации. В отличие от этого на электронное облако катиона действует избыточный положительный заряд и оно оказывается меньше, чем у нейтрального атома. Поэтому катионы обладают меньшей *поляризуемостью*, чем анионы.

Степень поляризации аниона под воздействием катиона определяется не только ионным потенциалом катиона, но и тем, каков его самый внешний занятый электронами энергетический уровень. Для одного и того же энергетического уровня распределение *d*-электронов оказывается более диффузным, чем распределения *s*- и *p*-электронов. Другими словами, *d*-электроны проводят в среднем больше времени в удалении от ядра, чем *s*- или *p*-электроны. По этой причине катионы с *d*-электронами на внешнем энергетическом уровне оказываются более «мягкими» и сильнее взаимодействуют с анионами. К числу таких ионов с *d*-электронами на внешнем энергетическом уровне относятся катионы большинства переходных металлов и непосредственно следующих за ними (постпереходных) элементов соответствующих периодов. Принято говорить, что они обладают большой *поляризующей способностью*.

С окружающими молекулами ионы взаимодействуют по тем же механизмам, что и с ионами

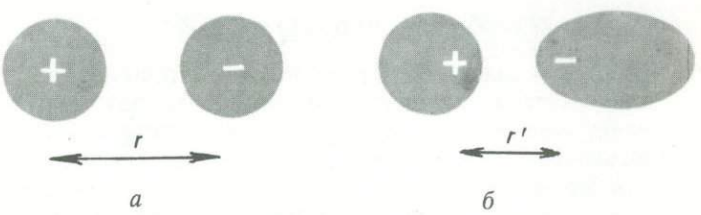


Рис. 8.2. *Поляризация ионов.*

противоположного знака, а именно за счет электростатических сил и эффекта поляризации. Подробное обсуждение этих взаимодействий будет проведено позже, при рассмотрении свойств молекул.

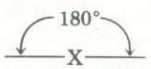
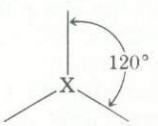
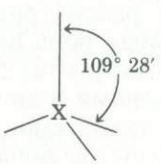
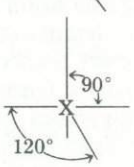
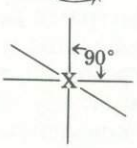
8.3. Структура молекул

В отличие от ненаправленных электростатических сил, действующих в ионных веществах, ковалентные связи характеризуются направленностью в пространстве, что приводит к вполне определенному расположению атомов в молекулах. Например, в молекуле диоксида углерода три атома располагаются линейно O = C = O. В жидком или газообразном диоксиде углерода молекулы CO_2 свободно совершают вращательное и поступательное движения, но три атома, образующие каждую молекулу, почти не изменяют своего линейного расположения. Молекула воды также состоит из трех атомов, но она имеет изогнутое строение, причем связи O – H образуют угол 104 40′. Для того чтобы объяснить строение, присущее молекулам типа CO_2 и H_2O, следует рассмотреть пространственное распределение электронов у центрального атома каждой из молекул.

Пространственное расположение простых связей и несвязывающих электронных пар вокруг какого-либо атома несложно предсказать на основе учета общего числа электронных пар в валентной оболочке данного атома. *Все связывающие и несвязывающие электронные пары располагаются вокруг атома таким образом, чтобы отталкивание между ними было минимальным.* Это правило является естественным следствием учета электростатического отталкивания электронов и принципа запрета Паули: электроны с одинаковым спином избегают находиться в одной и той же области пространства. В табл. 8.3 указаны структуры, предсказываемые на основе сформулированного выше правила для различного числа электронных пар. В каждом случае электронные пары располагаются под максимально возможным углом друг к другу.

Отметим, что тригональная бипирамида (соответствующая 5 электронным парам) не является правильной геометрической фигурой; таким образом, в этом случае не все электронные пары имеют одно и то же окружение. Возникают два

Таблица 8.3. *Расположение связей, предсказываемое теорией отталкивания валентных электронных пар*

Число валентных электронных пар	Валентный угол, град	Структура молекулы	
2	180	Линейная	
3	120	Треугольная равносторонняя	
4	109° 28′	Тетраэдрическая	
5	90, 120	Тригональная бипирамидальная	
6	90	Октаэдрическая	

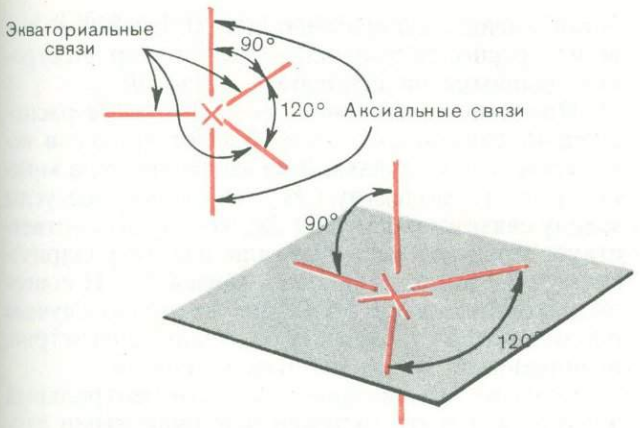


Рис. 8.3. *Тригональная бипирамидальная структура.*

различных угла между связями. Каждая из трех *экваториальных пар* (рис. 8.3) окружена двумя электронными парами, с которыми она образует углы 120°, и еще двумя парами, направленными к ней под углом 90°. Каждая из двух *аксиальных пар* соседствует с тремя парами, образующими с ней углы 90°. Все другие структуры, указанные в табл. 8.3, представляют собой правильные геометрические фигуры, причем в этих случаях каждая электронная пара окружена одинаковым числом соседних пар.

Ситуация несколько усложняется при наличии кратных связей, однако и здесь удается предсказывать структуру молекул. В сущности, все связывающие электроны кратной связи занимают только одно место в структурах, указанных в табл. 8.3. При определении структуры молекулы каждую кратную связь можно формально рассматривать как одну электронную пару. При этом в валентной оболочке всех систем $-X-$, $-X=$, $=X=$ и $-X\equiv$ имеется лишь по две пары электронов, которые являются *стереоактивными* (т. е. оказывают определяющее действие на структуру), и во всех перечисленных случаях образуются линейные структуры.

Строение молекул устанавливают различными независимыми экспериментальными методами (которые будут описаны в гл. 10). По данным экспериментов рассчитывают длины связей, прочности связей и валентные углы. Но ни один экспериментальный метод не дает непосредственных сведений о том, где в точности локализованы электронные пары, образующие σ-связи. Предполагается, что их максимальная плотность локализована вдоль межъядерной оси связанных между собой атомов. Помимо связывающих пар электронов, на структуру молекулы оказывают также влияние *несвязывающие*, или, как чаще говорят, *неподеленные*, пары валентных электронов. Например, атом с четырьмя парами валентных электронов может быть ковалентно связан с тремя другими атомами, а четвертая пара электронов у него остается неподеленной. Но несмотря на то, что эта четвертая пара электронов не входит ни в одну из σ-связей, она также оказывает влияние на геометрию молекулы. Это позволяет понять, почему в табл. 8.3 для всех молекул, центральный атом в которых содержит четыре пары стереоактивных валентных электронов, предсказывается тетраэдрическая структура, несмотря на то что некоторые из этих электронных пар могут быть неподеленными. В табл. 8.4 в качестве примеров молекул с четырьмя парами валентных электронов у центрального атома, все или только часть из которых могут участвовать в образовании σ-связей, перечислены CH_4, NH_3 и H_2O.

Таким образом, независимо от того, участвует ли пара электронов в образовании химической связи или остается неподеленной, она оказывает влияние на структуру молекулы. Все такие электронные пары называются *стереоактивными*, поскольку они определяют стерическое, или структурное, расположение атомов молекулы в пространстве. В табл. 8.4 указаны структуры большого числа различных молекул и молекулярных ионов. Черточка при изображении каждой структуры означает пару связывающих электронов, а две точки — неподеленную пару электронов. Стереоактивными являются и черточки (σ-связи) и пары точек (неподеленные пары электронов).

Рассмотрим подробнее некоторые из молекулярных структур, приведенных в табл. 8.4. При наличии двух стереоактивных электронных пар возможна только одна структура — линейная. Здесь мы имеем дело с простейшим из всех мыслимых случаев — обе пары электронов должны быть связывающими, иначе вообще нельзя было бы говорить о центральном атоме. Интересно, что используемый нами метод предсказывает для молекулы N_2O линейную форму независимо от того, какую из двух резонансных структур выбрать для описания этой молекулы:

$$:N\equiv N-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}: \quad \text{или} \quad :\ddot{N}=N=\ddot{O}:$$

При наличии у центрального атома молекулы трех стереоактивных пар электронов возможны две молекулярные структуры — плоская треугольная и изогнутая. Изогнутая структура получается из плоской треугольной при замене одного из атомов, связанных с центральным атомом, на неподеленную электронную пару.



Рис. 8.4. *Структуры молекул* SO_3 *и* SO_2.

Этот вывод иллюстрируется двумя родственными между собой структурами, SO_3 и SO_2, изображенными на рис. 8.4. Триоксид серы имеет плоскую треугольную структуру, как этого и следует ожидать для молекулы с тремя σ-связывающими электронными парами вокруг центрального атома. В диоксиде серы одна σ-связь заменяется неподеленной электронной парой. Однако, поскольку эта пара электронов также стереоактивна, атом серы и два остающихся атома кислорода в молекуле SO_2 сохраняют приблизительно такое же пространственное расположение, как и в соответствующем фрагменте молекулы SO_3. В обеих молекулах центральный атом окружен одинаковым числом валентных электронных пар, которые располагаются вокруг него приблизительно одинаково. Это и позволяет описывать структуру молекулы SO_2 как фрагмент плоской треугольной структуры молекулы SO_3.

Четыре стереоактивные электронные пары приводят к тетраэдрической структуре при условии, что все электронные пары связывающие. Возможны два фрагмента тетраэдрической структуры — тригональная пирамида и изогнутая структура, они образуются при последовательной замене одного или двух атомов, связанных с центральным атомом молекулы, на соответствующее число неподеленных электронных пар в его валентной оболочке.

Тригонально-бипирамидальная структура, соответствующая пяти стереоактивным электронным парам, является родоначальником еще трех фрагментных структур. В предельном случае, при замене трех связанных атомов на три неподеленные пары, из нее получается линейная структура. Наконец, для систем с шестью стереоактивными электронными парами возможны три различные структуры. При наличии шести пар связывающих электронов возникает октаэдрическая структура, фрагментами которой являются структура квадратной пирамиды, получающаяся при замене одного связанного с центральным атома на неподеленную пару, а также плоская квадратная структура с двумя неподеленными парами электронов. В каждом из приведенных в табл. 8.4 примеров положения атомов установлены экспериментальным путем, а выводы о расположении неподеленных пар электронов делаются на основании аналогий.

Идеально правильное геометрическое расположение связанных атомов бывает только в исключительных случаях. В качестве примера можно привести молекулу CH_4, в которой все углы между связями равны 109°28′, что точно соответствует предсказываемому для нее тетраэдрическому строению; длины всех связей C – H совершенно одинаковы. В большинстве других случаев наблюдаются отклонения от точной симметрии, возникающие по различным причинам.

Одна из них связана с тем, что центральный атом может быть окружен неодинаковыми атомами. На рис. 8.5 приведены примеры структур, в каждой из которых центральный атом окружен тремя стереоактивными электронными парами. Во всех случаях образуются плоские треугольные структуры, но иногда валентные углы отклоняются от предсказываемого значения 120°. Искажения валентных углов у центрального атома возникают от неодинакового распределения электронов в различных связях. Однако следует отметить, что молекулярные ионы NO_3^- и CO_3^{2-} обладают симметричным геометрическим строением. В этих случаях кажущееся отличие связей является лишь результатом неудовлетворительного описания данных систем электронными формулами. Реальная картина химической связи в обоих случаях точнее описывается резонансным гибридом, в котором все три связи оказываются идентичными.

Отталкивание между связями также изменяется при замене у центрального атома части присоединенных к нему атомов на неподеленные пары электронов. Вообще говоря, неподеленные пары имеют более диффузное распределение в пространстве, чем связывающие пары. Следовательно, молекулярная система достигает минимальной энергии при такой структуре, когда неподеленные пары занимают больше «причитающейся» им равной доли пространства вокруг центрального атома. Таким образом, неподеленные пары (НП) отталкивают другие электронные пары сильнее, чем связывающие пары (СП), при условии, что между ними сохраняется одинаковое расстояние. В целом отталкивание между электронными парами, находящимися на одинаковом расстоянии друг от друга, убывает в такой последовательности:

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

Рассмотрим несколько молекул и молекулярных ионов, в которых указанное обстоятельство оказывает решающее влияние на геометри-

Таблица 8.4. *Типы молекулярных структур*

Число стереоактивных электронных пар	Расположение электронных пар	Число связывающих электронных пар	Число неподеленных электронных пар	Структура молекулы	Примеры
2	Линейное	2	0	Линейная $=X=$	CO_2, N_2O
				Линейная $\equiv X-$	HCN, N_2O
3	Треугольное равностороннее	3	0	Плоская треугольная 	SO_3, BF_3, CH_2O, CO_3^{2-}, NO_3^-
		2	1	Изогнутая 	SO_2, NO_2^-
4	Тетраэдрическое	4	0	Тетраэдрическая 	CH_4, NH_4^+, SO_4^{2-}, BF_4^-
		3	1	Тригональная пирамидальная 	NH_3, ClO_3^-, SO_3^{2-}, PCl_3, H_3O^+
		2	2	Изогнутая 	H_2O, ClO_2^-
5	Тригональное бипирамидальное	5	0	Тригональная бипирамидальная 	PCl_5, $SbCl_5$
		4	1	«Ходульная» 	SF_4, $TeCl_4$
		3	2	Т-образная 	ClF_3, BrF_3
		2	3	Линейная 	XeF_2, I_3^-
6	Октаэдрическое	6	0	Октаэдрическая 	SF_6, SiF^{2-}, PF_6^-
		5	1	Пирамидальная квадратная 	BrF_5, $XeOF_4$, $SbCl_5^{2-}$
		4	2	Плоская квадратная 	BrF_4^-, XeF_4

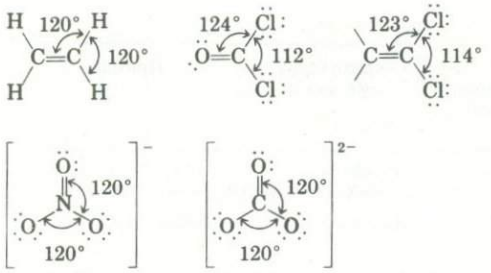


Рис. 8.5. *Структуры с тремя стереоактивными электронными парами.*

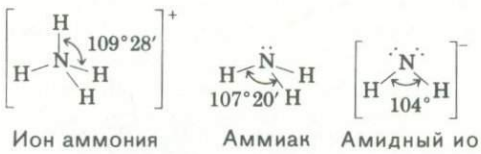


Рис. 8.6. *Валентные углы в соединениях азота с водородом.*

ческое строение. В ряду NH_4^+, NH_3, NH_2^- валентные углы последовательно уменьшаются по мере того, как связывающие пары вокруг азота заменяются неподеленными парами (рис. 8.6). Более сильное отталкивание между неподеленными парами и другими электронами заставляет связывающие пары теснее прижиматься друг к другу. По этой же причине в молекуле воды (рис. 8.7), где атом кислорода окружен двумя связывающими парами и двумя неподеленными парами электронов, наблюдаемое значение валентного угла H—O—H, равное 104°40′, оказывается почти на 5°меньше, чем для правильного тетраэдрического угла.

С особенно интересным примером межэлектронного отталкивания мы встречаемся при рассмотрении молекулы ClF_3. Она обладает структурой искаженного Т-образного фрагмента тригональной бипирамиды (рис. 8.8). В этой молекуле обнаруживается не только отклонение аксиальных атомов фтора от неподеленных пар электронов ($\angle F - Cl - F = 87°29'$), но также удлинение аксиальных связей Cl – F на 0,1 Å по сравнению с экваториальной связью. Неподеленные пары у атома хлора находятся в экваториальных положениях, и угол между ними составляет 120° (или больше).

Теория отталкивания валентных электронных пар не позволяет объяснить все небольшие изменения структуры молекул. Во-первых, она основана на качественном рассмотрении, а во-вторых, следует учитывать, что небольшие искажения геометрии молекул, обусловленные вариациями электронного распределения, не могут быть точно предсказаны на основе простого электростатического подхода. Небольшие различия в электронном распределении в свою очередь обусловлены тем, какие орбитали используются центральным атомом при образовании связей. К обсуждению этого вопроса мы и перейдем в следующем разделе.

8.4. Связывающие орбитали

При экспериментальных исследованиях структуры молекул обнаруживается, что валентные углы в них изменяются в довольно широких пределах. В молекулах с октаэдрической структурой валентные углы равны 90°, в тетраэдрических структурах они составляют приблизительно 109°, а в линейных молекулах — 180°. Когда атом соединяется ковалентной связью с другим атомом, обобществляя с ним пару электронов, связь между ними образуется по возможности в направлении максимальной вероятности нахождения электронов, т.е. в направлении ориентации перекрывающихся орбиталей. Таким образом, следует разобраться, какие атомные орбитали центрального атома молекулы могут быть направлены под такими углами друг к другу, что это соответствовало бы наблюдаемым ва-

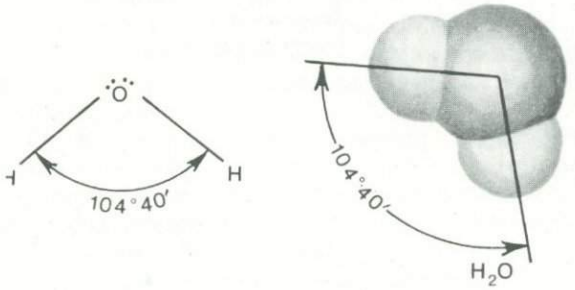


Рис. 8.7. *Валентные углы в молекуле воды.*

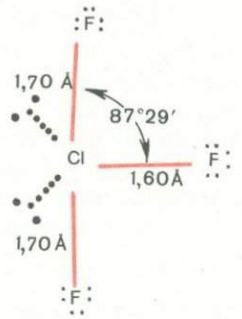


Рис. 8.8. *Структура молекулы* ClF_3.

лентным углам. Рассмотрение атомных орбиталей, подобных имеющимся в изолированном атоме водорода (см. рис. 5.8), показывает, что, если бы эти орбитали непосредственно использовались для образования связей, валентные углы во всех случаях были бы равны 90°. В самом деле, атомные *p*-орбитали направлены под углом 90° друг к другу, а *d*-орбитали лежат под углом 45° к ним в той же декартовой системе координат; что же касается *s*-орбиталей, то они вообще не обладают выделенной направленностью в пространстве и образуют одинаково прочные связи в любых направлениях.

Таким образом, ясно, что, если принимать во внимание лишь водородоподобные орбитали, оказывается невозможным объяснить существование в тетраэдрических системах четырех эквивалентных связей, направленных под углами 109°28′ друг к другу. Для объяснения таких структур приходится отказаться от использования водородоподобных орбиталей и заменить их новыми связывающими орбиталями, имеющими иное пространственное расположение. В таком подходе по существу нет ничего удивительного, если учесть, что исходные водородоподобные орбитали были получены на основе рассмотрения системы, которая состоит из одного электрона, находящегося под влиянием единственного ядра. В данном же случае мы имеем дело с системами, содержащими по крайней мере два ядра и несколько электронов, и, естественно, все это отражается на свойствах рассматриваемых электронов, обобществление которых приводит к образованию химических связей.

Построение новых орбиталей из водородоподобных орбиталей называется *гибридизацией*. Математически она заключается в составлении таких линейных комбинаций из волновых функций нескольких валентных атомных орбиталей, которые дают новые функции, позволяющие определить пространственное распределение новых орбиталей. Эта процедура вполне допустима, поскольку любая линейная комбинация решений волнового уравнения также является его решением.

В качестве примера рассмотрим σ-связывающие орбитали атома углерода в молекуле цианида водорода H—C≡N. Электронная формула этой молекулы показывает, что две валентные *p*-орбитали углерода участвуют в образовании π-связей с атомом азота. Кроме того, можно видеть, что у атома углерода имеются две стереоактивные электронные пары, определяющие линейную структуру этой молекулы. Таким образом, остается найти две σ-связывающие орбитали, которые должны быть сконструированы

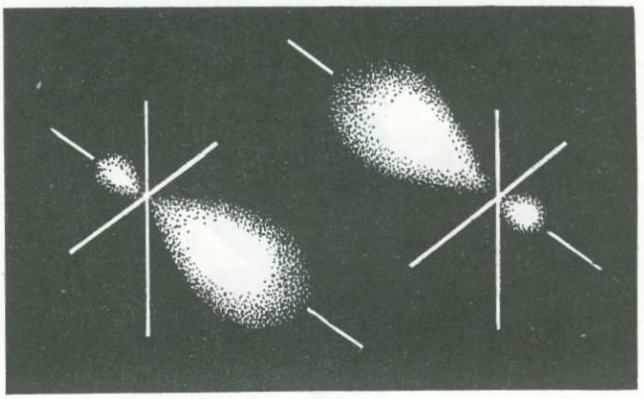


Рис. 8.9. *sp-Гибридные орбитали.*

из оставшейся *p*-орбитали углерода и его валентной *s*-орбитали. Эти две σ-связывающие орбитали должны быть направлены под углом 180° друг к другу.

Волновые функции орбиталей, образующих σ-связи, получают путем составления подходящих линейных комбинаций из имеющихся водородоподобных волновых функций

$$\Psi = a\Psi_s + b\Psi_p.$$

Эта процедура напоминает получение молекулярных орбиталей по методу ЛКАО, однако с той разницей, что в данном случае составляется линейная комбинация двух решений волнового уравнения для изолированного атома, которая должна дать два различных решения для того же самого атома. Неизвестные коэффициенты этой

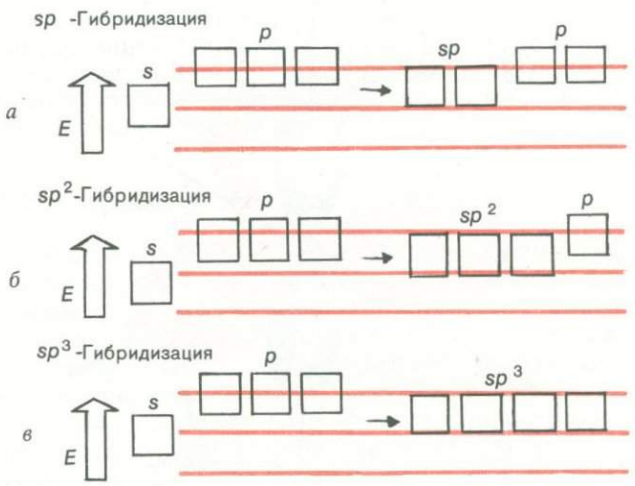


Рис. 8.10. *Изменения орбитальных энергий при гибридизации.*

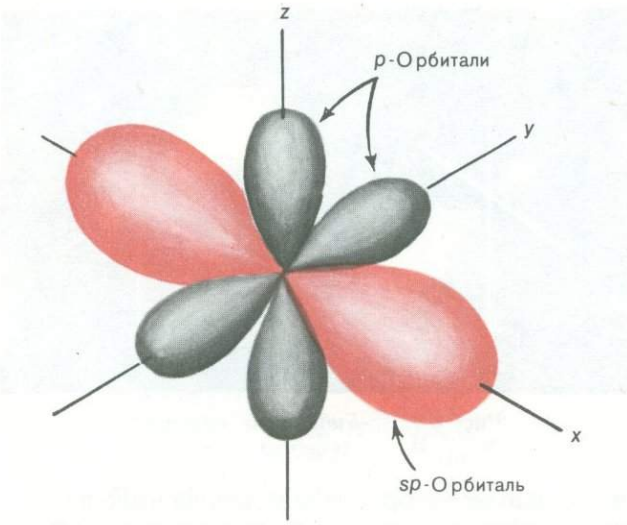


Рис. 8.11. *Две sp-гибридные орбитали и две-p-орбитали.*

комбинации *a* и *b* определяются с помощью дополнительного условия, требующего достижения *максимального перекрывания* с орбиталями соседних атомов; другими словами, в направлениях образования σ-связей искомые орбитали должны давать максимальную электронную плотность. Таким образом, в рассматриваемом случае получаются две орбитали, называемые *sp-гибридами*. В отличие от исходных *s*- и *p*-орбиталей, которые имели неодинаковое пространственное распределение и разные энергии, гибридные *sp*-орбитали обладают одинаковой энергией и имеют электронные облака одинаковой формы (рис. 8.9), направленные под углом 180° друг к другу. На рис. 8.10 показано, с какими изменениями энергии связано образование гибридных орбиталей. После *sp*-гибридизации атом имеет еще две *p*-орбитали, у которых не изменяется ни энергия, ни пространственное распределение. Они направлены под углом 90° к оси *sp*- гибридных орбиталей (рис. 8.11) и друг к другу. В молекуле HCN атом углерода образует σ-связи с атомами водорода и азота, используя *sp*-гибридные орбитали, и еще две π-связи с атомом азота, используя *p*-орбитали. *Всякий атом, образующий в молекуле две σ- и две π-связи и не имеющий неподеленных пар электронов, использует для построения двух σ-связей sp-гибридные орбитали.* Возникающие при этом молекулы обладают линейной структурой (см. табл. 8.4).

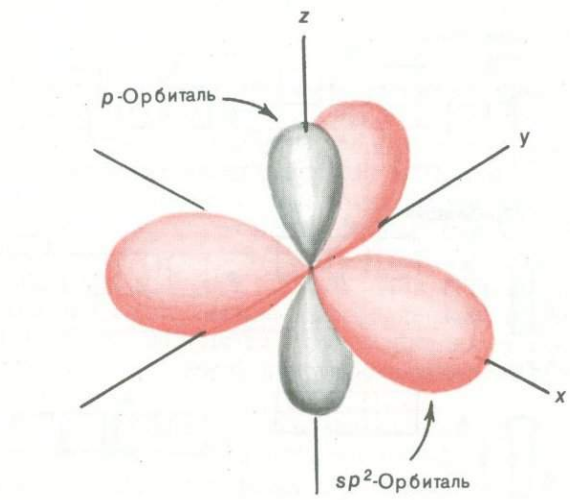
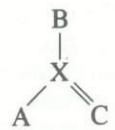


Рис. 8.12. *Три sp^2-гибридные орбитали и одна p-орбиталь.*

В плоских треугольных молекулах со структурой



центральный атом образует одну π-связь и три σ-связи. В молекулах с такой структурой одна валентная *p*-орбиталь центрального атома используется для образования π-связи, а оставшиеся валентные *s*- и *p*-орбитали гибридизуются и дают три sp^2-гибридные орбитали (произносится «эспэ-два»). Происходящее при этом изменение энергии валентных орбиталей показано на рис. 8.10,*б*, а форма гибридных sp^2-орбиталей — на рис. 8.12. Остающаяся негибридизованной *p*-орбиталь расположена перпендикулярно плоскости, в которой лежат три sp^2-орбитали, ориентированные под углом 120° друг к другу. Три стереоактивные электронные пары у центрального атома в таких молекулах располагаются на трех sp^2-орбиталях, что приводит к структуре равностороннего треугольника, указанной в табл. 8.4. Такой результат получается независимо от того, являются все стереоактивные электронные пары σ-связывающими или же часть из них представляет собой неподеленные пары.

Орбитали, на которых располагаются тетраэдрически ориентированные электроны при наличии четырех стереоактивных пар, образуются в результате sp^3-гибридизации. Одна *s*- и три *p*-орбитали валентной оболочки центрального атома преобразуются в четыре одинаковые по энергии орбитали (рис. 8.10,*в*), направленные под углом 109°28′ друг к другу.

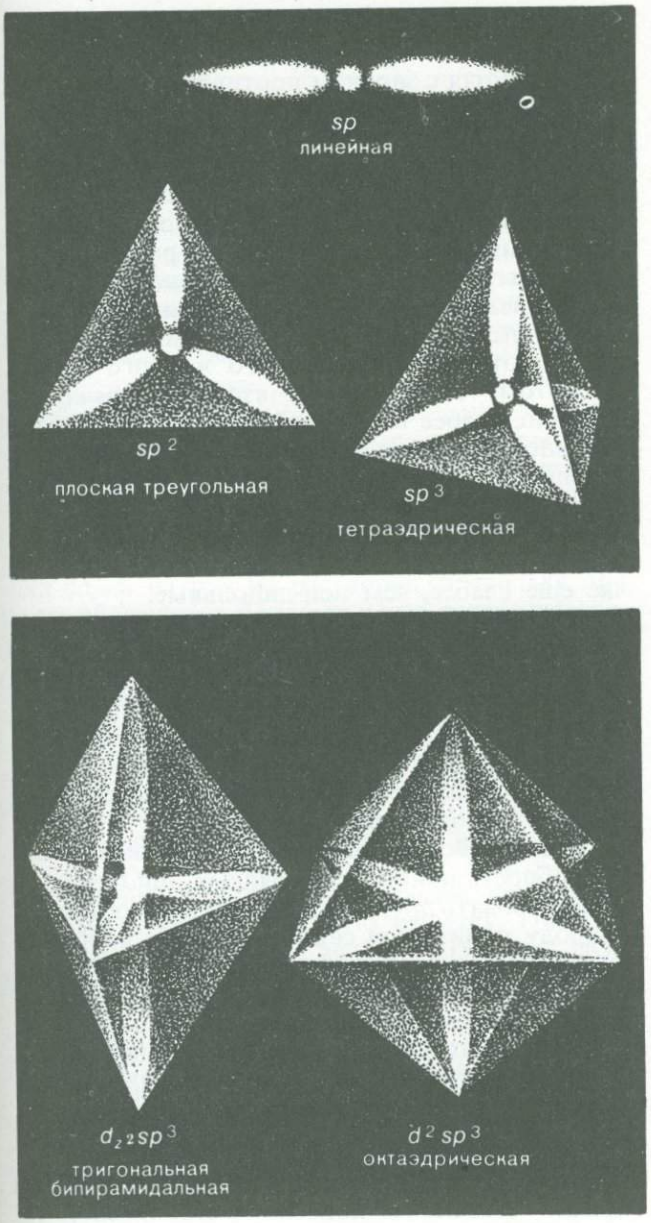


Рис. 8.13. *Ориентация гибридных орбиталей.*

Другие типы гибридизации, включающие различные группы водородоподобных атомных орбиталей, приводят к различным наборам связывающих орбиталей, которые в каждом случае имеют особую пространственную направленность (рис. 8.13). Типы гибридных орбиталей, их ориентация и возникающие при образовании связей с их участием валентные углы приведены в табл. 8.5. В каждом случае число возникающих гибридных орбиталей равно числу гибридизуемых водородоподобных атомных орбиталей. Интересно отметить, что указанные в табл. 8.5 углы между гибридными орбиталями точно соответствуют углам, наблюдаемым в идеальных молекулярных структурах. Кроме того, следует учесть, что пространственное распределение электронов на гибридных орбиталях сконцентрировано в направлении образуемых ими связей. Вследствие такой концентрации электронной плотности в направлении образующихся связей последние оказываются гораздо прочнее, чем связи, в которых участвуют негибридизованные водородоподобные орбитали.

Таблица 8.5. *Пространственная ориентация гибридных орбиталей*

Гибридизация	Ориентация орбиталей	Валентный угол, град
sp	Линейная	180
sp^2	Плоская треугольная	120
sp^3	Тетраэдрическая	109°28′
dsp^3	Тригональная бипирамидальная	90, 120
d^2sp^3	Октаэдрическая	90

Тригональная бипирамидальная и октаэдрическая структуры, наблюдаемые при наличии у центрального атома соответственно пяти или шести стереоактивных электронных пар, объясняются возникновением dsp^3- или d^2sp^3-гибридизации (см. рис. 8.13). Подобные структуры чаще всего встречаются у координационных соединений и будут подробно обсуждаться при их изучении в гл. 23. Помимо этого, существуют и другие типы гибридизации, которыми объясняются такие сравнительно мало распространенные структуры, как, например, плоская квадратная и квадратно-пирамидальная, встречающиеся у координационных соединений.

8.5. Полярность молекул

В разд. 7.9 было указано, что ковалентные связи между несходными атомами являются полярными и что полярность возрастает с разностью электроотрицательностей связанных между собой атомов. В результате все двухатомные молекулы, состоящие из несходных элементов, оказываются полярными. Однако наличие полярности у более сложных молекул зависит не только от полярности отдельных связей, но и от молекулярной геометрии. Обязательное условие для появления полярности заключается в том, что *центры распределений положительных и отрица-*



Рис. 8.14. *Структура и полярность некоторых молекул.*

тельных зарядов не должны совпадать. В молекуле диоксида углерода :Ö=C=Ö: связи C=O полярны, причем на атоме углерода находится небольшой положительный заряд, а на каждом из атомов кислорода — такой же отрицательный заряд. Ясно, что центр положительного заряда молекулы сосредоточен на атоме углерода, однако и центр отрицательного заряда в данном случае также приходится на углерод, поскольку оба атома кислорода расположены по обе стороны от углерода на одной прямой и на равном расстоянии. Таким образом, несмотря на то что диоксид углерода имеет полярные связи, он оказывается неполярной молекулой, и причиной этого является ее линейное строение. Однако линейная молекула :S=C=Ö: полярна, поскольку связи C – S и C – O имеют различную длину и различную полярность. В общем случае, если атомы или группы атомов, присоединенные к центральному атому, идентичны или расположены симметрично относительно него (образуя, например, линейную, плоскую треугольную, тетраэдрическую и т.п. структуру), молекула оказывается неполярной. Молекулы, в которых к центральному атому присоединены неодинаковые группы, или молекулы с несимметричным расположением групп, полярны. На рис. 8.14 изображены некоторые примеры полярных и неполярных молекул.

8.6. Ион-молекулярные и межмолекулярные взаимодействия

Ионы взаимодействуют с молекулами примерно таким же образом, как они взаимодействуют с ионами противоположного знака. Если молекула полярна, она ориентируется в электрическом поле иона так, что к нему обращается конец ее диполя с зарядом противоположного знака. Однако независимо от того, полярна молекула или нет, присутствие иона вызывает появление у нее дипольного момента, который увеличивает дипольный момент полярной молекулы или делает неполярную молекулу полярной. Этот процесс схематически изображен на рис. 8.15. Диполь, вызываемый наличием электрического поля описанным выше образом, называется *индуцированным диполем*. Заряды на концах диполя не достигают величины полного ионного заряда, и поэтому *ион-дипольные взаимодействия*, как правило, слабее взаимодействий между ионами в ионном веществе и ковалентных связей. И все же они настолько сильны, что во многих случаях приводят к образованию комплексов с целочисленным соотношением входящих в них частиц. *Диполь-дипольные взаимодействия* в общем случае еще слабее, чем ион-дипольные.

Различные ион-молекулярные и межмолекулярные взаимодействия могут быть подразделены на пять основных типов, перечисленных в табл. 8.6. Первыми в этой таблице указаны наиболее сильные взаимодействия, за ними следуют более слабые. Рассмотрим, к каким физическим свойствам приводит наличие тех или иных видов взаимодействий в веществе.

Взаимодействия типа ион — постоянный диполь. Способность ионов и постоянных диполей взаимодействовать друг с другом частично объясняет природу химической связи во многих координационных соединениях, а также взаимодействия в наиболее распространенных растворах, содержащих полярный растворитель. Водные растворы ионных частиц, например хлорид натрия, содержат удерживаемые ион-дипольными взаимодействиями комплексы

$$Na^+ \cdot (H_2O)_n \text{ и } Cl^- \cdot (H_2O)_n,$$

в которых различное число молекул воды прочно связано с ионами. Установлено, что в водных растворах Al^{3+}, Co^{2+} и Cu^+ образуются такие устойчивые гидраты, как $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Co(H_2O)_6^{2+}$ или $Cu(H_2O)_4^{2+}$. Твердые гидраты,



Рис. 8.15. *Модель ион-дипольной связи.*

Таблица 8.6. *Типы взаимодействий между молекулярными и ионными частицами*

Тип взаимодействия (связь)	Примеры
Ион – постоянный диполь	$Al(H_2O)_6^{3+}$, $Ag(NH_3)_2^+$
Ион – индуцированный диполь	I_3^-, $Ag(C_2H_4)^+$
Постоянный диполь – постоянный диполь	Твердые SO_2, NI_3, H_2O, NH_3
Постоянный диполь – индуцированный диполь	$Kr(H_2O)_n$, $CH_4(H_2O)_n$
Индуцированный диполь – индуцированный диполь	Кристаллы благородных газов

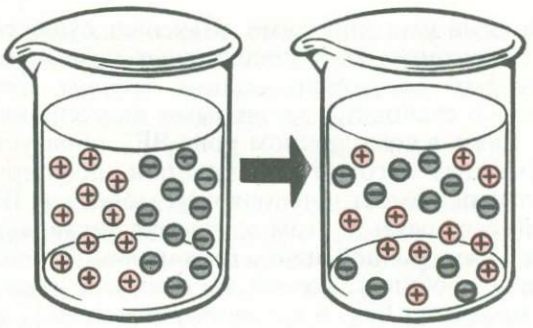


Рис. 8.16. *Принцип электронейтральности вещества в действии.*

содержащие такие ионы, часто сохраняют в своем составе те же самые ион-дипольные комплексы. Однако другие гидратные ионы, например гидратированный ион натрия, теряют связанные с ними молекулы воды при кристаллизации солей натрия из растворов, поскольку при этом образуются более сильные связи, как, например, ионная связь в твердом NaCl, и вследствие этого вся вода вытесняется из кристалла.

Растворимость многих ионных веществ в воде обязана возникновению ион-дипольных связей между растворителем и растворяемым веществом. Как правило, все ионные вещества, состоящие из однозарядных ионов, легко растворимы в воде, однако многозарядные ионы настолько сильно взаимодействуют друг с другом, что образование ион-дипольных связей неспособно разрушить кристаллическую решетку. Поэтому вещества, подобные $CaCO_3$, $AlPO_4$ и TiO_2, оказываются практически нерастворимыми в воде.

При всех взаимодействиях между ионами, молекулами и диполями обязательно должен соблюдаться *принцип электронейтральности*, который гласит: *в любой системе, содержащей электрические заряды, должна происходить нейтрализация зарядов противоположного знака как можно меньшей величины.* Представим себе, например, раствор хлорида натрия, в котором катионы и анионы распределены не равномерно, а так, как это показано на рис. 8.16. Подобный воображаемый раствор не мог бы сохраняться даже сколько-нибудь заметное время, потому что избыток катионов в его левой части немедленно промигрирует к избытку анионов в правой части раствора, и наоборот; в результате во всех частях раствора быстро установится электрическая нейтральность. Аналогичная способность к нейтрализации существует в любой ионной, ион-дипольной или ковалентной системе. В ионном кристалле катионы и анионы достигают взаимной нейтрализации электрических зарядов в минимальных масштабах, располагаясь таким образом, чтобы быть по возможности ближе друг к другу.

На основании принципа электронейтральности можно предсказать, что заряды одного знака в результате отталкивания располагаются по возможности дальше друг от друга. Например, в комплексном ионе $Co(NH_3)_6^{3+}$ три положительных заряда иона кобальта распределены по периферийным атомам водорода так, как это показано на рис. 8.17. Следовательно, ионный потенциал кобальта понижается, а его заряд распределяется по большей поверхности, особенно если еще учесть, что комплексный ион связывается с молекулами растворителя, образующими вторую координационную сферу.

Взаимодействия типа ион – индуцированный диполь. Образование связи между ионами и инду-

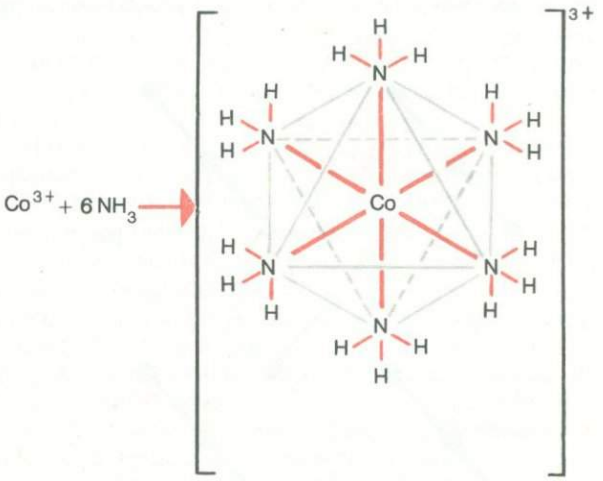


Рис. 8.17. *Распределение положительных зарядов в комплексном ионе. На каждом атоме водорода находится положительный заряд, приблизительно равный 1/6 протонного заряда.*

цируемыми ими диполями объясняет существование некоторых координационных комплексов, в которых координирующиеся группы неполярны, но становятся полярными под влиянием иона. Связь в комплексном ионе BF_4^- образуется в результате того, что фторид-ион индуцирует дипольный момент у неполярной молекулы BF_3. Химическая связь в этом случае осуществляется за счет электронной пары, поставляемой ионом фтора и обобществляемой им вместе с атомом бора молекулы BF_3. В молекулярном ионе I_3^- иодид-ион вызывает появление дипольного момента у неполярной молекулы I_2. Длина ковалентной связи I – I равна 2,82 Å, а длина ион-дипольной связи в образовавшемся молекулярном ионе достигает 3,10 Å. Он имеет линейное строение, и в кристалле NH_4I_3 приблизительно сферические ионы NH_4^+ перемежаются с линейными ионами I_3^- так, как схематически изображено на рис. 8.18.

Образующиеся молекулярные триодид-ионы I_3^- подобны любой ковалентно связанной линейной молекуле. Тем не менее исходное взаимодействие между иодид-ионом I^- и молекулой иода I_2 лучше всего объясняется взаимодействием типа ион-индуцированный диполь. Существует множество других подобных взаимодействий, но в большинстве случаев они не приводят к образованию устойчивых связей.

Взаимодействия типа постоянный диполь – постоянный диполь. Полярные молекулярные вещества обычно имеют более высокие температуры плавления и кипения, чем неполярные вещества со сходным молекулярным весом. Взаимодействие между полярными молекулами в твердых и жидких веществах очень напоминает взаимодействие

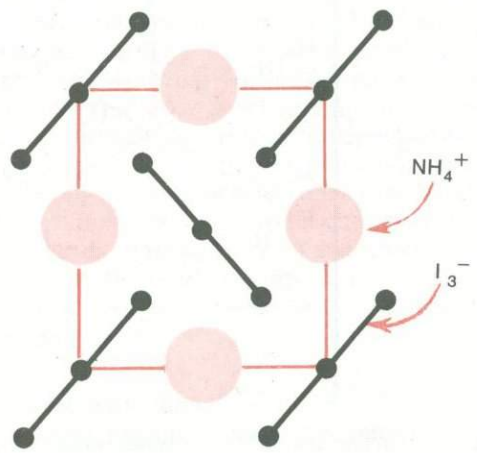


Рис. 8.18. *Схематическое изображение сечения кристалла* NH_4I_3.

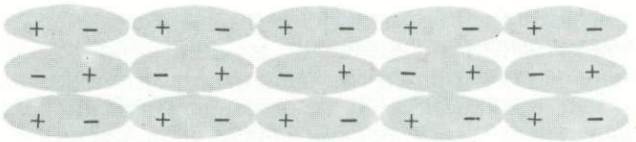


Рис. 8.19. *Схематическое изображение кристаллической решетки вещества, состоящего из полярных молекул.*

между ионами в ионном веществе. Энергия электростатического взаимодействия между полярными молекулами, естественно, зависит от величины зарядов у их диполей. В кристаллах полярные молекулы ориентируются таким образом, что отрицательный конец одного диполя располагается вблизи положительного конца другого диполя. Схематически это показано на рис. 8.19. Энергия, необходимая для разрушения такого кристалла, значительно превышает энергию аналогичной решетки вещества, состоящего из неполярных молекул.

Одной из наиболее интересных разновидностей диполь-дипольного взаимодействия является *водородная связь*. В обычных условиях валентность водорода равна 1, и он способен обобществлять с другими атомами одну электронную пару, образуя самую обычную ковалентную связь; кроме того, атом водорода может присоединять электрон, образуя гидрид-ион H^-. Однако, будучи связан с каким-либо сильно электроотрицательным атомом, например с фтором, кислородом или азотом, атом водорода приобретает относительно высокий положительный заряд (естественно, не превышающий единицы!). Поскольку этот заряд сосредоточен на чрезвычайно малом атомном остове (представляющем собой в данном случае просто протон), он может сильно приближаться к какому-нибудь другому атому, несущему на себе небольшой отрицательный заряд. Это вызывает образование довольно сильной диполь-дипольной связи, хотя, конечно, она гораздо слабее нормальной ковалентной связи. Возникающее при образовании водородной связи расположение частиц показано на рис 8.20.

Для указания водородной связи принято использовать такое обозначение

$$X - H\cdots X',$$

которое показывает наличие одной нормальной ковалентной связи и еще одного электростатического взаимодействия между атомом водорода и отрицательным концом соседней молекулы. Атом водорода, участвующий в водородной связи, может располагаться точно посередине между

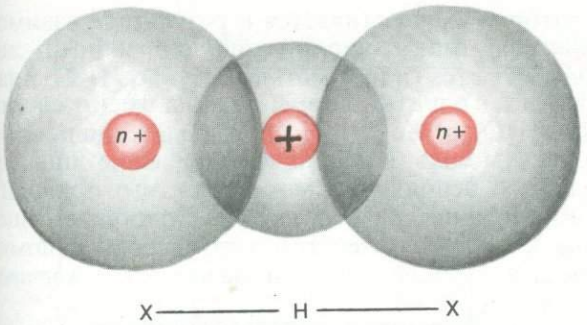


Рис. 8.20. *Модель водородной связи.*

двумя сильноотрицательными атомами (симметричное расположение) или же смещаться ближе к тому из них, который имеет большую электроотрицательность (несимметричное расположение). Так, в молекулярном дифторид-ионе FHF^- атом водорода расположен точно посередине между двумя атомами фтора, и связь с каждым из них имеет частично ковалентный характер. Этот случай лучше описывается резонансным гибридом

$$:\ddot{F}—H\cdots:\ddot{F}:^- \quad — \quad :\ddot{F}:^-\cdots H—\ddot{F}:$$

При наличии несимметричной водородной связи, которая обычно возникает в соединениях кислорода и азота, водород располагается намного ближе к одному из двух соседствующих с ним атомов. В этих случаях лучше использовать для описания химической связи представление о наличии ковалентной связи с ближайшим из соседних атомов и электростатического взаимодействия с более далеким соседом

$$:\ddot{O}—H\cdots:\ddot{O}:$$

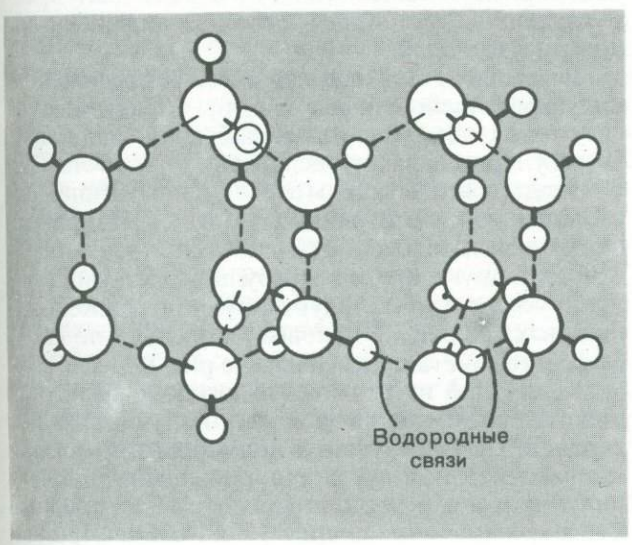


Рис. 8.21. *Водородные связи в кристалле льда.*

Существование водородных связей в воде чрезвычайно благоприятно для жизни на Земле. В водных системах каждый атом водорода ковалентно связан в молекуле воды с одним атомом кислорода (находясь от него на расстоянии 1,1 Å) и вместе с тем достаточно сильно связан с атомом кислорода соседней молекулы (расстояние между их ядрами в кристалле льда равно 1,6Å). Свойства воды в значительной мере определяются наличием в ней системы связей $O—H\cdots O$.

Когда вода замерзает, она расширяется и поэтому лед плавает на поверхности воды. Под действием межмолекулярных сил молекулы воды во льду ориентируются в соответствии с направлениями своих диполей (см. рис. 8.21) таким образом, что каждая отдельная молекула оказывается тетраэдрически связанной с четырьмя другими молекулами диполь-дипольными взаимодействиями, а именно водородными связями. Две из этих соседних молекул связаны с атомами водорода данной молекулы, а две другие связаны с ее атомом кислорода своими атомами водорода. Такое расположение молекул воды приводит к возникновению протяженной трехмерной структуры, которая состоит из гофрированных шестичленных циклов, образованных молекулами воды; занимаемый ими объем превосходит объем, занимаемый молекулами воды в жидком состоянии, чем и объясняется расширение воды при ее замерзании. При высоких давлениях описанная структура льда разрушается, и вследствие этого происходит понижение температуры его плавления.

При плавлении льда его структура частично сохраняется и в жидкой воде; однако при постепенном повышении температуры происходит разрушение все большего числа водородных связей. Плотность воды оказывается максимальной при 4°С, когда агрегаты ее молекул образуют наиболее хаотическую упаковку. По мере разрушения водородных связей при повышении температуры эти агрегаты становятся все меньше, но кинетические эффекты, обусловленные повышением тепловой энергии, вызывают уменьшение плотности вещества. При нормальных условиях и температуре кипения воды, которая оказывается гораздо выше, чем можно было бы ожидать по ее молекулярному весу, жидкая вода превращается преимущественно в изолированные молекулы

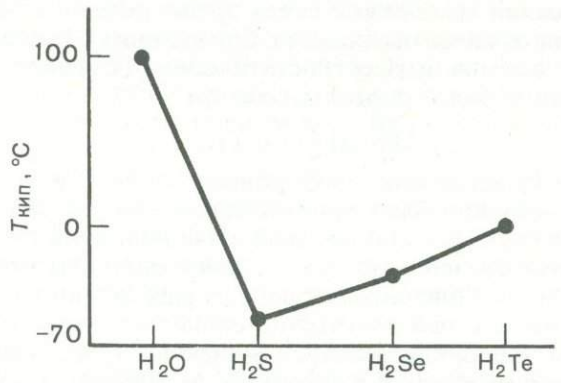


Рис. 8.22. *Температуры кипения гидридов элементов VI группы.*

воды, между которыми практически перестают действовать силы диполь-дипольного взаимодействия.

На рис. 8.22 показано, что при сопоставлении температур плавления гидридов элементов VI группы у воды обнаруживаются аномальные свойства. При наличии приблизительно одинаковых сил межмолекулярного взаимодействия температуры плавления веществ возрастают по мере увеличения их молекулярного веса. Это и наблюдается для гидридов трех более тяжелых элементов VI группы. Однако температура плавления воды приблизительно на 200° превышает ожидаемую на основании ее молекулярного веса. Химики с другой планеты, где нет воды, вероятно, должны были бы предположить, что температура плавления воды равна приблизительно −100° С, что на Земле нет озер, рек и океанов и что вода на Земле существует только в газообразном состоянии даже на Северном и Южном полюсах! В отличие от воды сероводород, а также H_2Se и H_2Te не способны образовывать сильные межмолекулярные связи. Водородные связи значительной прочности обнаруживаются только в веществах, молекулы которых содержат наиболее электроотрицательные элементы, такие, как фтор, кислород и азот. На строение веществ, подобных воде, с высокополярными связями H – X, например аммиака и фтористого водорода, также оказывают большое влияние водородные связи, и многие свойства таких веществ в твердом и жидком состояниях обусловлены наличием диполь-дипольных взаимодействий между их молекулами.

Взаимодействия типа постоянный диполь – индуцированный диполь. Примером вещества, связь в котором осуществляется в результате взаимодействия типа диполь — индуцированный диполь, является гидрат метана $CH_4 \cdot 5^3/_4 H_2O$. Аналогичные гидраты хлора и ксенона имеют состав $Cl_2 \cdot 8H_2O$ и $Xe \cdot 5^3/_4 H_2O$. Сильно дипольные молекулы воды индуцируют появление диполей в других, неполярных молекулах, что приводит к образованию слабых связей. Подобные вещества обладают ячеистой структурой, напоминающей строение льда, и называются *клатратами*.

Существование устойчивых гидратов неполярных молекул в гораздо большей мере обусловлено их ячеистой структурой, чем образованием связей. Подобные гидраты распадаются при температурах, превышающих температуру плавления льда. Строение этих веществ объясняется следующим образом: ячеистая структура льда (см. рис. 8.21) способна захватывать молекулы других веществ, которые достаточно велики, чтобы не проскакивать сквозь довольно узкие «окна» из одной ячейки в другую. Метан CH_4 образует гидраты, но этан C_2H_6 не дает их, поскольку его молекулы слишком велики, чтобы встраиваться в ячейки структуры льда. В то же время ксенон образует гидраты, а гелий не образует, поскольку его атомы слишком малы и проскакивают из одной ячейки структуры льда в другую, не удерживаясь в ней.

Чаще всего взаимодействия типа диполь — индуцированный диполь встречаются в растворах неполярных молекул в полярных растворителях. Растворимость кислорода, азота и других неполярных газовых молекул в воде дает представление о подобных силах взаимодействия между частицами.

Взаимодействия типа индуцированный диполь – индуцированный диполь. Связи, образуемые за счет таких сил,— наиболее слабые из числа межмолекулярных взаимодействий и встречаются в твердых веществах молекулярного типа, состоящих из симметричных молекул. Например, молекулы твердого иода способны взаимодействовать друг с другом в результате взаимно индуцируемых слабых флуктуирующих диполь-дипольных связей. Упаковка молекул иода I_2 в решетке кристалла показана на рис. 8.23, где изображено одно из возможных расположений положительных и отрицательных индуцированных зарядов. Самым лучшим примером проявления взаимодействия типа индуцированный диполь — индуцированный диполь являются благородные газы в жидком или твердом состоянии. Чрезвычайно низкие температуры, необходимые для конденсации или отвердевания этих веществ (температура плавления неона приблизительно

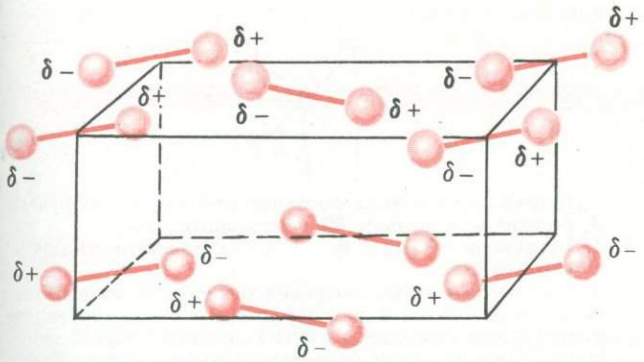


Рис. 8.23. *Взаимодействие между индуцированными диполями в кристалле иода.*

$-249°C$, а его температура кипения равна $-246°C$), свидетельствуют о слабости этих сил. Они способны обеспечивать правильное геометрическое расположение молекул вещества лишь после значительного уменьшения его тепловой энергии. Следует ожидать, что твердые вещества с такими связями должны быть очень мягкими и механически непрочными.

Вандерваальсовы силы. Большинство взаимодействий между молекулами, отличающихся от обычных ионных и ковалентных связей, принято в целом называть *вандерваальсовыми силами притяжения*. Эти силы, представление о которых было впервые введено голландским ученым Ван-дер-Ваальсом, обусловлены взаимодействием положительных и отрицательных зарядов соседних атомов. Можно представить себе, что электроны атома А отталкивают электроны атома В, но притягивают положительный заряд ядра В, и в то же время электроны атома В отталкивают электроны атома А, но притягивают положительный заряд ядра А. Положительные заряды ядер А и В отталкивают друг друга; кроме того, большие силы отталкивания возникают от взаимодействия между электронными облаками атомов А и В при их сближении. Равновесие между силами отталкивания и притяжения достигается при межъядерном расстоянии порядка 4 Å. При больших межъядерных расстояниях, от 4 до 10 Å, преобладают силы притяжения (см. рис. 8.24). Эти силы притяжения довольно слабы и убывают обратно пропорционально шестой степени расстояния между атомами.

В качестве примера проявления вандерваальсовых сил укажем, что две молекулы кислорода при сближении притягиваются друг к другу до тех пор, пока они не окажутся на расстоянии около 4 А. При меньших расстояниях они начинают отталкиваться, и если на них не воздействуют какие-либо другие силы, они занимают равновесное положение, определяемое вандерваальсовыми силами. Впоследствии мы убедимся в том, какое влияние оказывают вандерваальсовы силы на свойства газов, жидкостей и твердых веществ, особенно на их поверхностях или границах раздела различных фаз, где взаимодействия между молекулами на расстояниях от 4 до 10 Å обусловливают различные специфические свойства.

В заключение этого раздела зададимся таким вопросом: насколько сильным должно быть взаимодействие между двумя атомами, чтобы его можно было называть химической связью? Оказывается, что в этом отношении не существует четких разграничений. С одной стороны, мы знаем, что образование ковалентных и ионных связей приводит к большим изменениям энергии (порядка 30-100 ккал/моль). С другой стороны, нам известно, что энергия водородных связей обычно составляет от 1 до 10 ккал/моль и что энергия испарения молекулярных веществ, которая в основном расходуется на отделение одних молекул жидкости от других при их переходе в газовую фазу, также имеет величину этого порядка. Поэтому мы пользуемся в своих рассуждениях термином *связь* для описания любого взаимодействия между двумя атомами, приводящего к образованию вполне определенной структуры, которая может быть установлена на основании экспериментальных исследований.

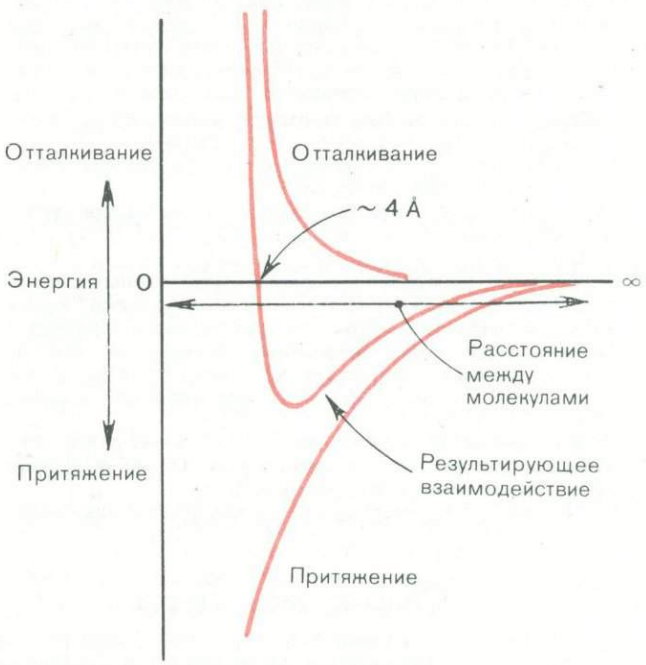


Рис. 8.24. *Зависимость энергии вандерваальсова взаимодействия сближающихся молекул от расстояния между ними.*

Упражнения

А

8.1. Найдите в справочнике температуры плавления следующего ряда солей: LiF, NaF, KF и RbF. Постройте график зависимости этих величин от ионного радиуса катиона (см. табл. 6.1). Как можно объяснить вид полученного графика?

8.2. Постройте такой же график, как и в упражнении 8.1, для температур плавления ряда солей, NaF, NaCl, NaBr и NaI; и объясните их зависимость от ионного радиуса анионов.

8.3. Попытайтесь объяснить различия температур плавления четырех веществ: NaCl, $MgCl_2$, $AlCl_3$ и $SiCl_4$, основываясь на присущем им типе химической связи.

8.4. На основании различия ионных потенциалов Na^+, Ca^{2+} и Li^+ попытайтесь предсказать, какой из хлоридов, NaCl, $CaCl_2$ или LiCl, имеет наименьшую степень ионного характера. Объясните ответ.

8.5. Почему катионы, как правило, обладают меньшей поляризуемостью, чем анионы?

Б

8.6. Пользуясь соображениями о разности электроотрицательности элементов, определите распределение отрицательных зарядов в комплексном ионе $Al(OH)_6^{3-}$. Воспользуйтесь рис. 8.17 для того, чтобы представить структуру иона $Al(OH)_6^{3-}$.

8.7. Изобразите структуру молекулы аммиака NH_3. Углы H – N – H в этой молекуле равны 107°20′; попытайтесь объяснить, почему они имеют такую величину, пользуясь представлениями теории отталкивания валентных электронных пар.

8.8. Для каждой из перечисленных ниже молекул и ионов проделайте следующее: а) запишите электронную формулу, б) установите число стереоактивных электронных пар у центрального атома, в) определите структуру молекулы, г) укажите гибридизацию орбиталей центрального атома. Рассмотрите следующие молекулы и ионы: SiH_4, H_2S, Cl_2O, NH_4^+, CO_2, CCl_4, BrF_3, PCl_5, $Te(OH)_6$.

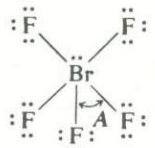
8.9. Какие из молекул, перечисленных в упражнении 8.8, обладают постоянными диполями?

8.10. Укажите электронные формулы и геометрическое строение следующих молекул и ионов: CS_2, ClO_2^-, CN_2^{2-}, S_3^{2-}, NO_2^-.

8.11. Какая из перечисленных ниже молекулярных систем обладает, по вашему мнению, плоской структурой? Какая из них должна иметь структуру тригональной пирамиды? Объясните различия между этими структурами, основываясь на рассмотрении связывающих орбиталей центрального атома. Рассмотрите следующие молекулы и ионы: PCl_3, NCl_3, H_3O^+, SO_3^{2-}, BF_3, NO_3^-.

8.12. В молекуле SO_2 валентный угол O – S – O равен 116°, а в молекуле SO_3 все валентные углы O – S – O равны 120°. Как объяснить это различие?

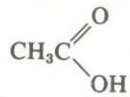
8.13. Молекула BrF_5 имеет структуру квадратной пирамиды, показанную ниже:



1. Должен ли быть угол, обозначенный на рисунке буквой *A*, больше или меньше 90°? Объясните ответ.
2. Должны ли все связи Br – F иметь одинаковую длину? Объясните ответ.

8.14. Основываясь на рассмотрении химической связи, объясните, почему твердый диоксид углерода сублимирует при атмосферном давлении, а жидкий диоксид углерода существует при комнатной температуре только при давлении, превышающем 62 атм.

8.15. Изобразите на рисунке взаимную ориентацию следующих систем:
1. Две молекулы HF, связанные водородной связью.
2. Две молекулы уксусной кислоты



связанные водородной связью. Обратите внимание на то, что в данном случае образуются две водородные связи.
3. Две молекулы гелия, между которыми действуют вандерваальсовы силы притяжения.
4. Иодид-ион и молекула I_2, связанные взаимодействием типа ион — индуцированный диполь.
5. Ион Na^+, связанный ион-дипольной связью с молекулами воды.
6. Молекулы аммиака NH_3 в твердом веществе, связанные диполь-дипольными связями.

8.16. Экспериментально установлено, что дипольный момент молекулы диоксида углерода CO_2 равен нулю. Достаточно ли этой информации, а также электронной формулы молекулы, чтобы определить, имеет она изогнутое или линейное строение? Объясните ответ.

8.17. Расположите перечисленные ниже ионы в такой последовательности, в какой, по вашему мнению, у них возрастают дипольные моменты: CO_3^{2-}, ClO_3^-, SO_3^{2-}, AsO_3^{3-}.

8.18. Валентный угол H – N – H в молекуле NH_3 составляет 107°20′, а угол F – N – F в молекуле NF_3 равен 103°. Это различие можно объяснить на основании рассмотрения полярности связей N – H и N – F с использованием теории отталкивания валентных электронных пар. Проделайте это.

В

8.19. Подсчитайте число отталкивательных взаимодействий всех типов (СП—СП, НП—ПН и НП—СП) в молекуле ClF_3 (см. рис. 8.8). Проделайте то же самое с другой возможной структурой ClF_3, в которой две неподеленные пары находятся в аксиальном положении. Можно ли, сравнивая результаты, решить, какая структура более устойчива?

Список литературы

1. *Gillespie R. J.*, «The Valence-Shell Electron-Pair Repulsion Theory of Directed Valence», J. Chem. Educ., **40**, 295 (1963). Обсуждение одного из представлений теории строения молекул, используемого в основном для объяснения их геометрической структуры.
2. *Гиллеспи Р.* Геометрия молекул. Пер. с англ.— М.: Мир, 1975. Более подробное изложение теории отталкивания электронных пар и ее применение к рассмотрению геометрической структуры молекул.

9. ГАЗЫ

В предшествующих главах было рассмотрено строение изолированных атомов и образование химических связей между атомами. Теперь мы перейдем от обсуждения того, что происходит внутри атомов и молекул, к выяснению общих свойств больших совокупностей молекул в газообразном, жидком и твердом состояниях вещества. Исторически изучение этих трех состояний вещества предшествовало появлению современных представлений о строении атома и о природе химической связи в молекулах. Накопленные при этих исследованиях знания послужили прочным фундаментом для последующего изучения строения атомов и молекул, а также для многих других разделов химии.

Прежде всего займемся объемами газообразных веществ, а также тем, как они связаны с числом атомов или молекул вещества. Химиков интересуют любые данные, позволяющие ответить на многочисленные возникающие у них вопросы о веществах и их свойствах. Мы установим ряд важных соотношений между объемом газа и его весом, а также числом содержащихся в газе молекул. При этом обнаружится, что на объем газа оказывают большое влияние температура и давление, поэтому, установив зависимость между этими величинами, можно судить о составе и свойствах веществ, которые существуют или вступают в химические реакции в газообразном состоянии.

Сосредоточим внимание главным образом на физических свойствах газов. В отличие от химических свойств физические свойства зависят от таких взаимодействий между молекулами, которые характеризуются гораздо меньшей энергией. Вообще говоря, между физическими и химическими превращениями нельзя провести строгого разграничения и различие между ними условно. Так, например, всем хорошо известна способность воды существовать в виде льда, жидкости и пара. Переходы между этими формами существования воды называются физическими превращениями, потому что при них остается неизменным химический состав воды. Вместе с тем при растворении в воде безводных солей меди вода интенсивно реагирует с ионами меди и образуются гидратированные ионы. Хотя растворение соли в воде обычно считают физическим процессом, в некоторых отношениях его следовало бы рассматривать как химическое превращение, поскольку в результате происходит изменение состава исходных веществ.

Несмотря на необходимость учета подобных явлений, в данной главе и двух последующих главах мы постараемся рассмотреть прежде всего физические свойства вещества, которые могут изменяться без сопровождающих их глубоких изменений состава. По сравнению с другими агрегатными состояниями вещества газовое состояние, по крайней мере исторически, привлекло к себе гораздо большее внимание, поскольку его изучение помогло открыть путь к решению многих химических и физических проблем. Механическая модель газов, развитая в рамках кинетической теории газов, оказала большое влияние на прогресс экспериментальных исследований, и поэтому, прежде чем перейти к описанию свойств реальных газов, следует подробно ознакомиться с этой весьма совершенной теорией.

9.1. Кинетическая теория строения газов

Кинетическая теория газов позволяет дать модель, или картину наших представлений о внутреннем строении газа. Эту теорию часто называют молекулярно-кинетической, имея при этом в виду, что она рассматривает мельчайшие частицы (молекулы) и их кинетическую энергию. Таким образом, речь идет о модели, дающей картину механического движения частиц газа.

Кинетическая теория основана на ряде перечисленных ниже постулатов, которые представляют собой вполне логичные догадки о строении газа и поведении составляющих его частиц. Эти постулаты основываются на большом числе экспериментальных данных о свойствах газов и в свою очередь послужили основой для проведения многих исследований газов, однако сейчас мы сконцентрируем внимание только на самой модели.

1. Газ состоит из взаимно непроницаемых мо-

лекул, заполняющих определенную область пространства с небольшой плотностью.

2. Диаметр молекул составляет приблизительно $^1/_{10}$ расстояния между ними, характерного для обычных условий, и в результате молекулы занимают лишь около $^1/_{1000}$ части пространства в объеме газа.

3. Молекулы газа находятся в состоянии быстрого движения и часто сталкиваются друг с другом и со стенками сосуда, в котором содержится газ. Эти столкновения предполагаются идеально упругими, и с точки зрения механики импульс (количество движения) всей совокупности молекул в результате столкновений в целом не убывает, хотя, разумеется, при отдельных столкновениях происходит передача импульса от одной движущейся частицы газа к другой.

4. Число молекул газа в единице объема при неизменных температуре и давлении остается постоянным.

5. Наличие у газа температуры и давления свидетельствует о его молекулярном строении и о непрерывном движении молекул. Температура непосредственно связана со средней кинетической энергией молекул, а давление, оказываемое газом на стенки сосуда, представляет собой результат усреднения силы повторяющихся столкновений молекулы со стенками сосуда.

Положение об упругом характере столкновений молекул в кинетической теории газов основывается на принципе микроскопической обратимости, из которого выводится распределение Максвелла — Больцмана для скоростей молекул газа. Вместе с тем такие свойства газов, как их теплопроводность, звукопроницаемость и электропроводность, могут быть объяснены только с учетом представлений о неупругих столкновениях между молекулами газа. Возникает вопрос, почему давление газа, заключенного в сосуд, не снизится постепенно до нуля, если столкновения молекул не являются упругими. Ведь, например, в результате неупругих столкновений между резиновыми мячиками в коробке, которую сильно растрясли, а затем оставили в покое, все мячики постепенно неподвижно улягутся на дно. Дело в том, что при неупругих столкновениях молекул газа может происходить не только уменьшение, но и увеличение их кинетической энергии. В отдельных случаях молекулы могут соединиться друг с другом или прилипнуть к стенке сосуда, и тогда происходит локальное повышение тепловой, или, что то же самое, колебательной энергии газа — возникают «горячие точки». Но при последующих столкновениях с молекулами, находящимися в «горячих точках», другие молекулы повышают свою кинетическую энергию, и, таким образом, энергия, сосредоточившаяся в «горячих точках», рассеивается по всей системе.

Учет неупругого характера столкновений молекул газа не представляет большого интереса при обсуждении взаимосвязи между давлением, объемом и температурой газа, а также при рассмотрении диффузии и вязкости газов. Однако при более глубоком изучении свойств газов следует иметь

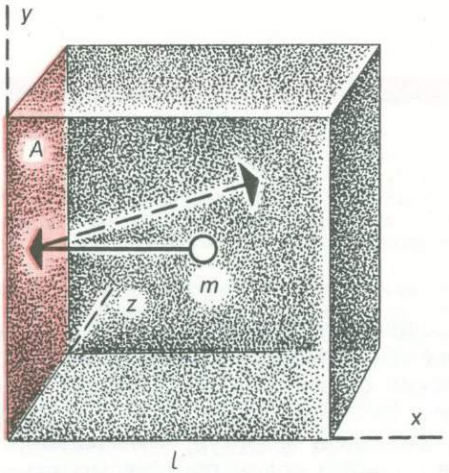


Рис. 9.1. *Молекула газа в сосуде, имеющем форму куба.*

в виду, что неупругие столкновения играют определенную роль в молекулярно-кинетической теории газов.

Перейдем теперь к изложению молекулярно-кинетической теории. Начнем с рассмотрения отдельной молекулы газа, заключенного в сосуд кубической формы с длиной ребра l и площадью стенки A (рис. 9.1). Если молекула с массой m движется со средней скоростью $\bar{v}$, она обладает механическим *импульсом* (количеством движения) $m\bar{v}$. При ударе о стенку сосуда молекула теряет скорость в направлении стенки и действует на нее с силой $m\bar{v}$, возникающей в результате изменения импульса*. Однако это столкновение является (согласно рассматриваемой теории) идеально упругим, и поэтому молекула не останавливается, прилипнув к стенке, а отражается от нее, приобретая такую же скорость, как и до столкновения, но уже в противоположном направлении. Учитывая, что импульс представляет собой век-

* Умножая обе части уравнения, описывающего второй закон Ньютона $F = ma$, на время t и учитывая, что размерности произведений $ma \cdot t$ и mv одинаковы, можно представить этот закон в следующем виде: $Ft = mv$. Считая, что в начальный момент времени t_1 и конечный момент t_2 действия силы ее величина F постоянна, а точнее, принимая во внимание среднее значение этой силы, получим из последнего уравнения соотношение $F(t_2 - t_1) = m(v_2 - v_1)$. Если при ударе о стенку сосуда скорость молекулы газа изменилась от $v = v_1$ до $v = v_2$, причем $v_2 = 0$, то $mv_2 = 0$, и тогда $F(t_2 - t_1) = mv_1$. Теперь, чтобы оценить величину средней силы, действующей на стенку сосуда со стороны молекулы, следует определить продолжительность столкновения $(t_2 - t_1)$. Можно считать, что эта очень маленькая величина приблизительно одинакова для всех молекул, имеющих одинаковую среднюю скорость. Рассматривая ее как некую единицу времени, нетрудно понять, что в результате столкновения молекулы со стенкой и изменения импульса молекулы она действует на стенку с силой $F = m\bar{v}$.

торную величину, можно записать новый импульс молекулы как $-m\bar{v}$, где знак минус указывает, что ее скорость имеет противоположное направление по отношению к исходной. Следовательно, сила, с которой молекула действует на стенку сосуда в результате упругого соударения с нею, равна полному изменению импульса молекулы, т. е. $m\bar{v} - (-m\bar{v}) = 2m\bar{v}$.

Затем молекула ударяется о противоположную стенку сосуда, отражается от нее, и все повторяется сначала. Учитывая скорость молекулы в направлении оси x, можно подсчитать, что она совершает $\bar{v}/2l$ столкновений с одной стенкой сосуда в течение секунды, если v выражена в сантиметрах в секунду, а расстояние между стенками l — в сантиметрах. Сила, испытываемая стенкой сосуда в течение 1 с, равна $2m\bar{v} \cdot \bar{v}/2l$, или $m\bar{v}^2/l$. Величина $\bar{v}^2$ независимо от направления представляет собой квадрат средней скорости молекул и определяется кинетической энергией молекул газа. Квадратный корень из этой величины называется *среднеквадратичной скоростью*. В сосуде может содержаться n молекул, движущихся не только с составляющей скорости в направлении x, но также и в направлениях y и z. Несложные геометрические соображения показывают, что средняя скорость движения частицы в трехмерном пространстве связана со средними значениями составляющих скорости в направлениях x, y и z следующим соотношением (рис. 9.2).

$$\bar{v}^2 = \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2.$$

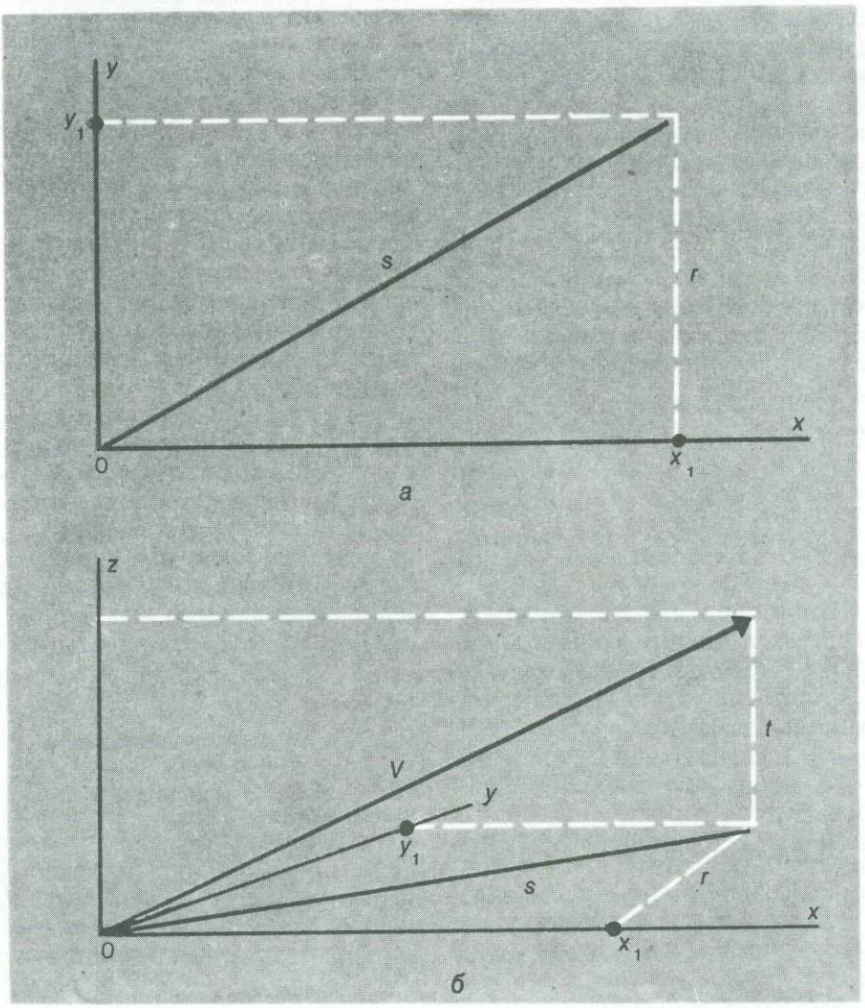


Рис. 9.2. *Разложение вектора скорости на составляющие вдоль осей координат.*

Поскольку молекулы газа движутся совершенно хаотически, x-, y- и z-составляющие их скорости равновероятны. Следовательно, средние величины $\bar{v}_x^2$, $\bar{v}_y^2$ и $\bar{v}_z^2$ равны друг другу и величина $\bar{v}_x^2$ составляет ровно одну треть от $\bar{v}^2$, а значит, суммарная сила, действующая на стенку сосуда площадью A, должна быть равна $nm\bar{v}^2/3l$. Давление представляет собой силу, действующую на единицу площади, и таким образом, стенка сосуда испытывает давление

$$P = \frac{F}{A} \quad \text{или} \quad P = \frac{nm\bar{v}^2}{3Al}.$$

Поскольку произведение $A \cdot l$ представляет собой объем сосуда кубической формы, можно записать предыдущее соотношение в виде

$$PV = \frac{nm\bar{v}^2}{3}. \qquad (9.1)$$

Это соотношение устанавливает очень важную взаимосвязь между давлением газа, его объемом и числом содержащихся в газе молекул.

Уравнению (9.1) можно дать еще другую интерпретацию, основываясь на механической модели газа, если принять во внимание, что кинетическая энергия частицы с массой m и скоростью $\bar{v}$ определяется выражением

$$\text{К.Э.} = \frac{1}{2}m\bar{v}^2. \qquad (9.2)$$

Отсюда следует, что кинетическая энергия n молекул, имеющих среднюю скорость $\bar{v}$, равна $nm\bar{v}^2/2$. Это соображение позволяет представить уравнение (9.1) в таком виде:

$$PV = \frac{nm\bar{v}^2}{3} = \frac{2}{3}\left(\frac{1}{2}\right)nm\bar{v}^2 = \frac{2}{3}\text{К.Э.}$$

или

$$PV = \frac{2}{3}\text{К.Э.} \qquad (9.3)$$

Предполагается, что при неизменной температуре газа его кинетическая энергия остается постоянной. Учитывая это, можно сделать из уравнения (9.3) вывод, что при постоянной температуре газа произведение его давления на объем (PV) остается постоянным. Это утверждение представляет собой не что иное, как закон Бойля – Мариотта, который будет рассмотрен в следующем разделе на основе экспериментальных данных.

Остановимся подробнее на понятии среднеквадратичной скорости молекул, которое использовалось при выводе уравнения (9.1). Экспериментально установлено, что в каждый момент времени одни молекулы газа движутся с большими скоростями, чем другие. Однако при выводе уравнения (9.1) принималась во внимание некая средняя скорость молекул $\bar{v}$, выбранная так, чтобы полная кинетическая энергия всех молекул газа могла быть представлена выражением $\text{К.Э.} = \frac{1}{2}nm\bar{v}^2$.

Подобная средняя скорость не совпадает со среднеарифметической скоростью молекул, а определяется из условия

$$\text{К.Э.} = \frac{1}{2}nm\bar{v}^2 = \frac{1}{2}m(v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \ldots + v_n^2),$$

где v_1, v_2, v_3, ..., v_n – индивидуальные скорости молекул, а m – их массы. Из указанного условия следует

$$\bar{v}^2 = \frac{(v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \ldots + v_n^2)}{n}.$$

Квадратный корень из этой величины называется *среднеквадратичной скоростью*

$$\sqrt{\bar{v}^2} = \bar{v}.$$

Между среднеквадратичной скоростью молекул (определяемой кинетической энергией газа) и их среднеарифметической скоростью имеется небольшое, но существенное отличие, показанное на рис. 9.7.

Молекулярно-кинетическая модель газа позволяет также объяснить зависимость его свойств от температуры. Мы знаем, что при нагревании воздуха в автомобильной шине давление в ней повышается, а при нагревании воздушного шарика его объем заметно возрастает. В обоих случаях при повышении температуры происходит увеличение произведения PV. Молекулярно-кинетическая модель объясняет явления, наблюдаемые при нагревании газа, увеличением кинетической энергии его молекул, как это следует из уравнения (9.3). (Более подробное рассмотрение температурных эффектов проводится в разд. 9.3.) В дальнейшем мы убедимся, что молекулярно-кинетическая теория дает возможность понять и другие свойства газов. Немногие теории, используемые в химии, настолько удовлетворительно согласуются с реально происходящими явлениями, как молекулярно- кинетическая теория.

9.2. Связь между давлением и объемом газа

Давление газов экспериментально определяют с помощью различных приборов. Классическим прибором для измерения давления газов является барометр (изображенный на рис. 9.3), который представляет собой стеклянную трубку с одним запаянным концом; трубку наполняют какой-либо нелетучей жидкостью и опрокидывают открытым концом в широкий сосуд с той же самой жидкостью. Чаще всего в качестве такой жидкости выбирают ртуть, потому что ее вы-

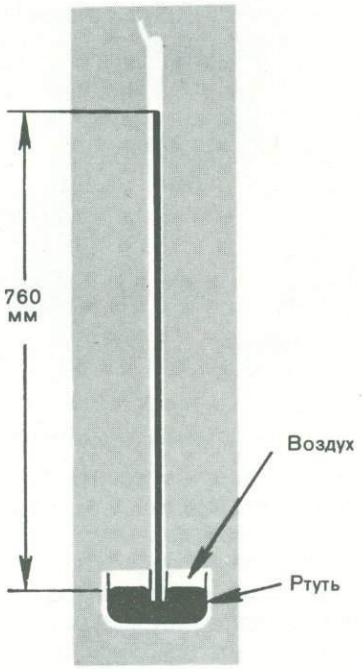


Рис. 9.3. *Ртутный барометр.*

сокая плотность позволяет придать барометру небольшие размеры. Поверхность жидкости в открытом широком сосуде соприкасается с атмосферой и испытывает ее давление, а над столбиком жидкости в барометрической трубке остается лишь «торричеллиева пустота», другими словами, так называемый *экспериментальный вакуум*; разумеется, он отличается от идеального, абсолютного вакуума, т. е. пространства, в котором не существует ни одной молекулы, однако такой вакуум практически невозможно получить.

На уровне моря при 0°С атмосферное давление удерживает столбик ртути в барометрической трубке в среднем на высоте 760 мм. Такое давление принято называть «нормальным» и считать его равным 1 атмосфере.

Для измерения давления используются различные единицы: атмосфера, торр, паскаль. Торром, в честь изобретателя ртутного барометра Торричелли, называется давление величиной в 1 мм ртутного столба. Таким образом, 1 атм = = 760 торр. Для перевода этих единиц давления в паскали (система СИ) следует напомнить, что нормальная атмосфера представляет собой среднее давление атмосферного воздуха на уровне моря, где ускорение силы тяжести равно 9,80665 м/с^2, а паскаль — давление в 1 Н на квадратный метр. Перевод этих единиц друг в друга довольно сложен из-за того, что их определение основано на существенно различных подходах. Укажем лишь, что при необходимости совершить такой перевод нужно воспользоваться следующими соотношениями:

$$1 \text{ атм} = 101\,325 \text{ Па},$$
$$1 \text{ атм} = 760 \text{ торр},$$
$$1 \text{ торр} = \frac{101\,325}{760} \text{ Па} = 134{,}6 \text{ Па},$$
$$1 \text{ торр} = 1 \text{ мм рт. ст.}$$

В данной книге для указания давления чаще всего используются атмосферы и миллиметры ртутного столба, так как они соответствуют общепринятой калибровке лабораторных приборов.

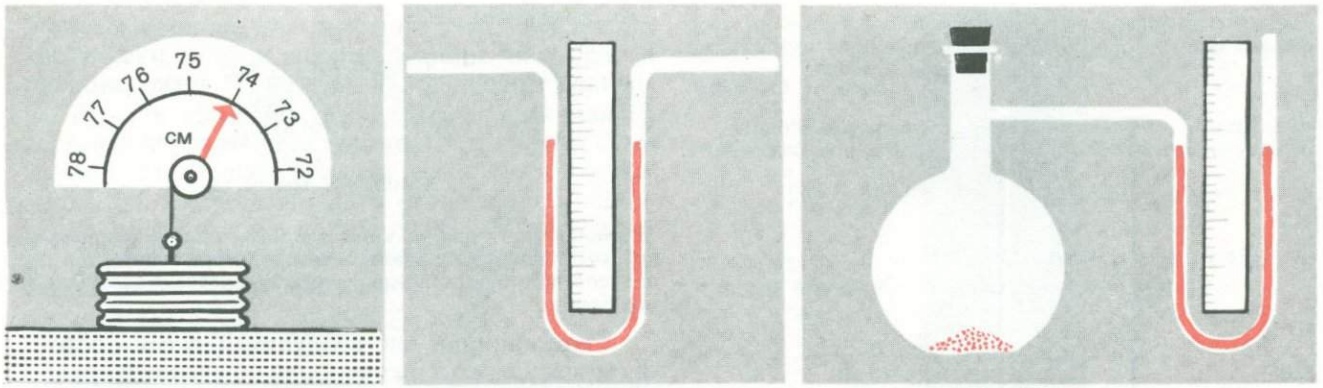
Окружающий нас воздушный океан состоит из молекул азота и кислорода со следами аргона, диоксида углерода и других газов. Эти молекулы постоянно бомбардируют все предметы на поверхности Земли, и поэтому открытая поверхность ртути в широком сосуде барометра испытывает действие давления, которое вталкивает ртуть в трубку на высоту около 760 мм. Изменения погоды сопровождаются изменениями атмосферного давления, что приводит к изменениям показаний барометра. Изменения атмосферного давления обычно происходят за 12—24 ч перед изменениями погоды, и это дает возможность делать предсказания погоды.

Состав воздуха зависит от местоположения, высоты над уровнем моря, погоды, а также от степени загрязненности. В чистом, сухом воздухе на уровне моря обычно содержатся (в миллионных долях):

Азот	780 900
Кислород	209 400
Аргон	9 300
Диоксид углерода	318
Неон	18
Гелий	5,2
Метан	1,5
Криптон	1,0
Водород	0,5
Оксид азота (I)	0,25
Моноксид углерода	0,10

Кроме того, в воздухе присутствуют менее значительные количества других газов, таких, как ксенон, озон, аммиак, ацетон, диоксид азота и диоксид серы. Нормальными составляющими чистого, сухого воздуха являются даже следы свинца и ртути.

По сравнению со ртутным барометром более удобным прибором для измерения атмосферного давления является барометр анероидного типа, в котором изменения внешнего давления вызывают деформацию тонкостенной гофрированной металлической коробочки, из которой выкачан воздух (рис. 9.4, *а*). Деформация коробочки через систему рычажков и шестеренок передается стрелке барометра, которая перемещается вдоль шкалы, градуированной по показаниям ртутного барометра. В экспериментальных условиях давле-



а *б* *в*

Рис. 9.4. *Измерение давления газов с помощью анероидного барометра (а) и жидкостного монометра (б и в).*

ние газов часто измеряют при помощи лабораторного манометра, представляющего собой U-образную трубку, часть которой заполнена какой-нибудь нелетучей жидкостью (рис. 9.4,*б* и 9.4,*в*). Такой манометр особенно удобен при необходимости измерять разность давления газа в двух местах какого-либо прибора, в котором находится газ.

Пользуясь различными лабораторными инструментами, мы часто не отдаем себе отчета в том, каких усилий стоило их изобретение. Возьмем, например, современный лабораторный барометр. Ртутный барометр был сконструирован в 1643 г. Эванджелиста Торричелли; название этого прибора возникло лишь в 1663 г. благодаря Роберту Бойлю. Торричелли предвидел, что показания барометра на вершине горы должны быть меньше, чем у ее основания, но экспериментально это проверил Паскаль. Будучи инвалидом, Паскаль послал на вершину горы брата своей жены, Флорина Перье, а сам наблюдал за показаниями аналогичного барометра дома.

Анероидный барометр был изобретен в 1843 г. Люсьеном Види, и в настоящее время представляет собой самый точный и надежный тип барометра, используемый в авиации. Для измерения давления, особенно в области очень малых значений, было изобретено много различных приборов. Например, в манометре Мак-Леода небольшой объем газа, находящегося при низком давлении, изолируется и затем сжимается в тонкой капиллярной трубке, что позволяет точно измерить его давление (обычно порядка 10^{-6} мм рт. ст.) с помощью специально калиброванной шкалы. Другие манометры для измерения низких давлений основаны на определении теплопроводности газа или его электропроводности (ионные манометры). Подобные приборы позволяют осуществлять измерение давлений, меньших 10^{-10} мм рт. ст.).

Закон Бойля – Мариотта. Установление этого закона явилось результатом многочисленных экспериментальных наблюдений того факта, что давление и объем изолированного образца газа обратно пропорциональны. Иными словами, произведение давления и объема какого-либо образца газа при постоянной температуре представляет собой постоянную величину:

$$PV = \text{const}. \qquad (9.4)$$

Если давление газа удваивается, его объем сокращается вдвое, а если, например, давление возрастает в 10 раз, во столько же раз уменьшается объем газа. График такой зависимости (рис. 9.5) представляет собой кривую, называемую гиперболой; концы этой кривой асимптотически приближаются к осям, вдоль которых отсчитываются давление и объем.

Запись закона Бойля — Мариотта удобно представить в несколько ином виде, сравнивая произведения давления и объема для одного и того же образца газа при постоянной температуре, но при различных давлениях. Поскольку произведение PV в этих условиях остается неизменным, для

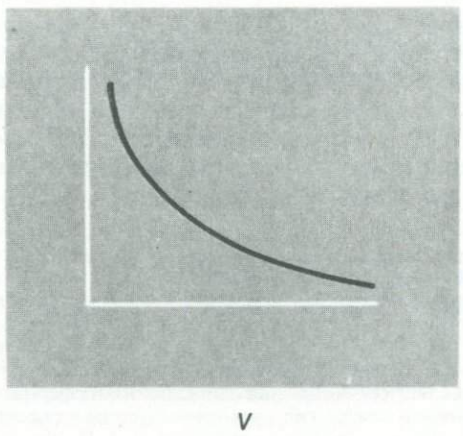


Рис. 9.5. *Зависимость между давлением и объемом идеального газа при постоянной температуре (изотерма).*

заданной массы газа при постоянной температуре должно соблюдаться равенство

$$P_1V_1 = P_2V_2. \qquad (9.5)$$

Пользуясь равенством (9.5), можно решать, например, такие задачи. Допустим, что 100 л газа, находящегося при давлении 3 атм, сжали до объема 10 л, тогда его новое давление должно быть равно

$$P_2 = \frac{P_1V_1}{V_2} = \frac{3\text{ атм}\cdot 100\text{ л}}{10\text{ л}} = 30\text{ атм}.$$

9.3. Влияние температуры на свойства газов

Согласно кинетической теории газов, показателем средней кинетической энергии молекул является температура газа. Чем выше температура газа, тем больше средняя кинетическая энергия его молекул. Повышая температуру образца какого-либо газа, мы по существу увеличиваем скорости его молекул, при этом масса молекул, разумеется, остается неизменной. Уравнению (9.2) можно придать более широкий смысл, включив в него понятие температуры, которая, согласно кинетической теории, пропорциональна кинетической энергии молекул газа

$$\text{К.Э.} = \frac{1}{2}m\bar{v}^2 \propto T. \qquad (9.6)$$

Такой подход позволяет понять, что при увеличении кинетической энергии (или, что то же самое, при увеличении температуры) газа происходит увеличение энергии его молекул, которые соударяются со стенками сосуда. Это приводит к возрастанию давления газа на стенки сосуда и объясняет экспериментально установленный *закон Шарля*: давление газа при неизменных массе и объеме прямо пропорционально его абсолютной температуре

$$P = kT. \qquad (9.7)$$

Молекулы газа обладают не только кинетической энергией, как это предполагается в классической кинетической теории газов, но также и другими формами энергии. При первоначальном выводе уравнений (9.3) и (9.6) учитывалось только поступательное движение молекул. Однако молекулы, состоящие из двух и большего числа атомов, могут обладать вращательной энергией, обусловленной вращением молекулы относительно центра масс ее атомов, а также колебательной энергией, обусловленной колебаниями атомов, при которых связи между ними то удлиняются, то сокращаются, как будто каждая пара атомов связана друг с другом пружинкой. Вследствие этого повышение температуры газа [согласно уравнению (9.6)] увеличивает скорости поступательного движения молекул и их вращения, а также повышает интенсивность колебаний. Скорости вращательного и колебательного движений таких молекул, как, например, CO или HCl, могут быть точно измерены путем анализа спектров инфракрасного поглощения (см. разд. 2.4). Эти исследования позволяют вычислить межатомные расстояния и упругие постоянные связей, характеризующие связи подобно тому, как можно охарактеризовать пружину ее жесткостью.

При описании зависимости свойств газов от температуры гораздо чаще, чем закон Шарля, используется *закон Гей-Люссака:* объем газа при неизменных массе и давлении прямо пропорционален его абсолютной температуре

$$V = kT. \qquad (9.8)$$

Чаще всего закон Гей-Люссака используется для сопоставления объема и температуры одного образца газа в двух различных состояниях. При условии, что давление определенной массы газа остается неизменным, соотношение V/T для различных состояний данного образца газа также остается постоянным; таким образом, для двух различных состояний имеем

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}. \qquad (9.9)$$

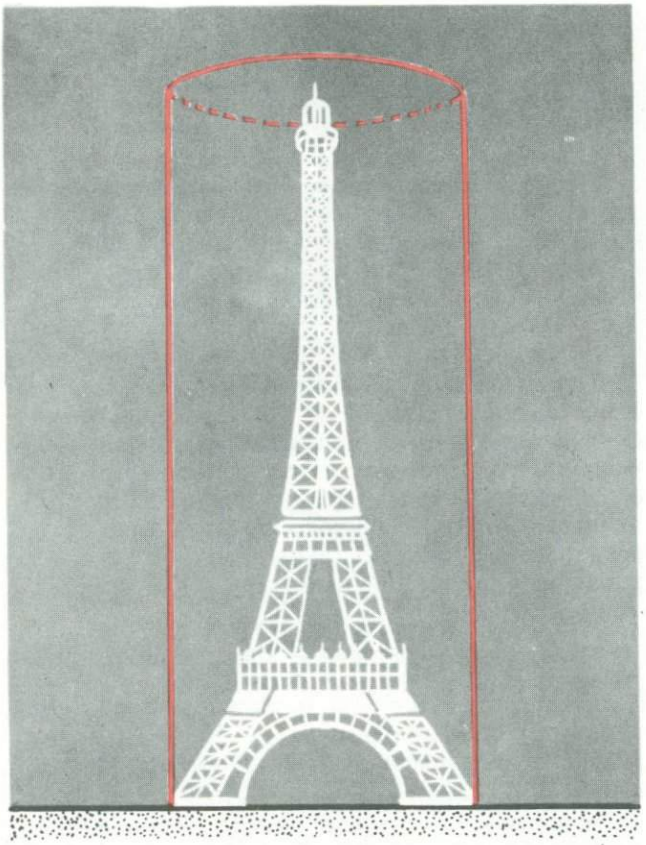
Например, если 50 л газа, находящегося при температуре 200 K, нагревают до 500 K, сохраняя неизменным давление, нагретый газ приобретает объем

$$V_2 = \frac{V_1T_2}{T_1} = \frac{50\text{ л}\cdot 500\text{ K}}{200\text{ K}} = 125\text{ л}.$$

Тот факт, что газы, в частности воздух, имеют определенный вес, хорошо иллюстрирует такой пример. Сравним вес воздуха в цилиндре, описанном вокруг знаменитой Эйфелевой башни в Париже, с весом самой башни.

Эйфелева башня высотой 300 м, сконструированная из стали, весит около 7000 т; радиус окружности, описанной вокруг ее основания, около 60 м; таким образом, вес воздуха в объеме указанного цилиндра должен составлять около 9000 т, т.е. гораздо больше веса самой башни! (Плотность воздуха равна 1,29 г/л = 1,29 кг/м^3.) Различие плотностей газов обусловливает вытеснение менее плотных газов более плотными. Поэтому в атмосфере воздуха на сосуд с менее плотным газом, например водородом, действует выталкивающая, или, как говорят, подъемная, сила. Это явление было использовано для создания воздушных шаров; первый успешный полет на воздушном шаре осуществили в 1783 г. во Франции братья Монгольфьер. Жак Шарль, по имени которого назван один из законов о поведении газов, также был одним из первых воздухоплавателей. В том же 1783 г. он вместе с М. Робертом совершил пятнадцатиминутное воздушное путешествие вблизи Парижа. Их воздушный шар диаметром всего около 4 м был наполнен водородом. Воодушевленный первым опытом, Шарль вскоре решил подняться в небо один, но второпях забыл привязать балласт и, взлетев на высоту около 3000 м, чуть не погиб.

В 1804 г. с целью изучения метеорологических явлений и земного магнетизма стал совершать полеты на воздушных шарах Гей-Люссак. Он обнаружил, что птица, выпущенная на высоте около 3500 м, может летать, и тем самым опроверг мнение, что птицам недоступны такие высоты. В одном



из полетов Гей-Люссак достиг высоты более 6500 м; пытаясь подняться еще выше, он выбросил за борт свой стул и чуть было не убил им пастушку, пришедшую в немалое удивление от того, что с неба падает мебель!

Во время франко-прусской войны 1870-1871 гг. для связи между осажденным Парижем и внешним миром было использовано не менее 64 воздушных шаров. Таким путем удалось переправить более трех миллионов писем и 161 человека, однако два воздушных шара упали в море и еще пять попали в руки немецкой армии.

В первый период воздухоплавания произошло много катастроф, вызванных легкой воспламеняемостью водорода, которым наполняли воздушные шары, а позднее дирижабли.

Законы Шарля и Гей-Люссака позволяют экспериментально установить температуру абсолютного нуля (нуля шкалы Кельвина). Как показывает уравнение (9.8), при уменьшении температуры газа до абсолютного нуля объем газа также должен обратиться в нуль. Конечно, этот вывод является чисто теоретическим, поскольку всякий реальный газ задолго до достижения температуры абсолютного нуля сконденсируется в жидкость, однако в данный момент мы будем рассматривать газ как идеальную систему и игнорировать вопрос о температуре его конденсации. Измеряя объем газа при различных температурах и постоянном давлении, можно оценить температуру абсолютного нуля на основании следующих рассуждений. Пусть, например, 1 л водорода, находящегося при 100°С, начинают охлаждать при постоянном давлении. Тогда объем водорода будет уменьшаться следующим образом:

Температура, °С	Объем, л	Температура, °С	Объем, л
100	1,000	0	0,733
80	0,945	−50	0,598
60	0,893	−100	0,463
40	0,839	−150	0,328
20	0,785	−200	0,196

Построив по этим данным график, мы убедимся (рис. 9.6), что зависимость объема газа от температуры при постоянном давлении имеет линейный характер. Отклонения от линейной зависимости могли бы стать заметными лишь при более низких температурах, а именно вблизи −250°С, поскольку при давлении 1 атм водород конденсируется в жидкость при температуре −253°С. Игнорируя это обстоятельство и продолжая вниз прямую, изображенную на рис. 9.6, мы установим температуру, при которой объем водорода теоретически должен обратиться в нуль. Эта температура называется температурой абсолютного нуля и обозначается 0 К (по имени лорда Кельвина, одного из первых ученых, занимавшихся кинетической теорией газов). Принятое значение температуры абсолютного нуля равно −273,15°С. Описанный выше эксперимент и график, изображенный на рис. 9.6, позволяют понять, почему законы Шарля и Гей-Люссака удобнее записывать, пользуясь температурной шкалой Кельвина [см. уравнения (9.7) и (9.8)], а не Цельсия или Фаренгейта.

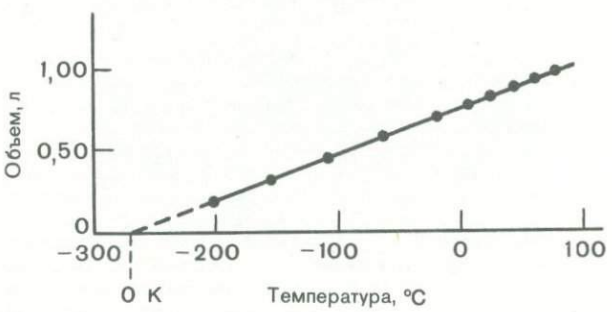


Рис. 9.6. *Зависимость объема идеального газа от его температуры.*

9.4. Идеальный газ

Идеальным газом условно называется такой газ, законы поведения которго следуют из кинетической теории, а не из каких-либо экспериментальных данных. Однако уравнения, описывающие законы поведения идеального газа, очень хорошо соответствуют поведению реальных газов, и на этом основании можно сделать вывод, что кинетическая теория дает правильное объяснение газообразного состояния вещества. Более того, оказывается, что законы идеальных газов не только дают способы решения простейших задач о поведении газов, но также создают основу некоторых наиболее фундаментальных представлений серьезной химической теории, в частности термодинамики.

В тех случаях, когда необходимо одновременно учесть влияние температуры и давления на объем газа, применяется объединенный закон состояния идеального газа, представляющий собой сочетание законов Бойля—Мариотта и Гей-Люссака. *Объединенный закон состояния идеального газа* формулируется следующим образом: отношение произведения давления газа на его объем к абсолютной температуре является постоянной величиной для данной массы газа

$$\frac{PV}{T} = \text{const.} \qquad (9.10)$$

Значение постоянной обычно относят к 1 молю газа и называют *универсальной газовой постоянной* R. Чтобы определить величину R, следует подставить в уравнение (9.10) давление, объем и температуру одного моля газа при так называемых нормальных условиях. *Нормальными условиями* являются температура 0°C (273,15 K) и давление 1 атм. Молярный объем представляет собой объем, занимаемый авогадровым числом молекул при нормальных условиях. Принято считать такой объем равным 22,412 л.

Принятое значение молярного объема идеального газа при нормальных условиях (22,412 л) основано на результатах многочисленных экспериментальных измерений плотности различных газов. Приведем здесь вычисленные таким образом молярные объемы нескольких газов (в литрах на моль):

Аргон	22,392
Диоксид углерода	22,261
Гелий	22,423
Водород	22,424
Неон	22,420
Кислород	22,392

Тот факт, что молярные объемы реальных газов несколько отличаются от приведенного выше значения, является проявлением реальных свойств газов, указывающим на их отклонение от идеального поведения.

Подставив указанные величины в уравнение (9.10), найдем

$$R = \frac{PV}{T} = \frac{1 \text{ атм} \cdot 22{,}412 \text{ л}}{273{,}15 \text{ K}} =$$

$$= 0{,}082057 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Для того чтобы преобразовать теперь уравнение (9.10) применительно к любому числу молей газа n, следует ввести в его правую часть множитель n; таким образом, получим

$$PV = nRT. \qquad (9.11)$$

Уравнение (9.11) позволяет проводить самые разнообразные вычисления. Пусть, например, необходимо определить объем 3 молей газа при давлении 2 атм и температуре 100°C. Из уравнения (9.11) находим

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{3(0{,}082 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{K}^{-1})373\text{K}}{2 \text{ атм}} = 45{,}89 \text{ л}.$$

Поскольку величина R постоянна, можно связать между собой давление, объем и температуру моля газа в двух различных состояниях с помощью простого соотношения

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = R = \frac{P_2V_2}{T_2} \text{ или } \frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}. \qquad (9.12)$$

Отметим, что при использовании уравнения (9.11) для решения задач, в которых рассматриваются свойства газов, в него необходимо подставлять давление, объем и температуру в тех единицах, которые выбраны для определения газовой постоянной R. Поэтому, если в условии задачи давление задано в торрах или миллиметрах ртутного столба, его необходимо перевести в атмосферы, точно так же объем следует переводить в литры, а температуру — в шкалу Кельвина. Однако в некоторых случаях применяются и другие значения газовой постоянной, например, следует знать, что

$$R = 0{,}082057 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} =$$
$$= 8{,}3144 \cdot 10^7 \text{ эрг} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} =$$
$$= 8{,}3144 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} =$$
$$= 1{,}9872 \text{ кал} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$$

В предыдущих рассуждениях в неявной форме учитывалось одно из самых важных свойств газов, которое сыграло в истории развития химии чрезвычайно большую роль, поскольку оно помогло решить проблему определения молекулярных весов газов. Это свойство газов описывается *законом Авогадро*: в равных объемах газов

при одинаковых температуре и давлении содержится равное число молекул.

Закон Авогадро можно вывести из уравнения (9.3), преобразовав его к следующему виду:

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{\frac{2}{3}\text{К.Э.}}.$$

Отсюда видно, что при постоянных давлении P и температуре (а следовательно, К.Э.) соотношение n/V также остается постоянным, и поэтому для двух различных газов должно выполняться соотношение

$$\frac{n_1}{V_1} = \frac{n_2}{V_2}. \qquad (9.13)$$

Таким образом, при любых постоянных температуре и давлении литр газообразного водорода содержит точно такое же число молекул, что и литр кислорода. После того как для молекулярных весов этих газов были установлены условные общепринятые значения (основанные на выборе определенной шкалы атомных весов), с помощью закона Авогадро стало возможным найти молекулярный вес любого неизвестного газа. Например, если установлено, что газ неизвестного молекулярного веса имеет при нормальных условиях плотность 4,42 г/л, то нетрудно подсчитать, что 22,4 л этого газа (молярный объем любого газа при нормальных условиях) должен иметь вес 99 г. Следовательно, молекулярный вес данного газа равен 99, причем этот факт установлен без использования каких-либо данных о конкретном химическом составе газа.

Амедео Авогадро (1776-1856) родился в Италии, в семье высокопоставленного сановника и известного адвоката графа Филиппо Авогадро. Амедео дали прекрасное образование, и, получив ученую степень доктора права в 20 лет, он должен был посвятить себя юриспруденции. В течение нескольких лет он занимался адвокатской практикой, но в то же время проявлял интерес к математике и физике. Это увлечение привело его сначала к лекционной деятельности, а затем позволило ему занять пост профессора и даже заведующего кафедрой математической физики в Туринском университете, после чего Авогадро перестал заниматься адвокатурой и целиком посвятил себя физике.

Авогадро был чрезвычайно трудолюбивым и скромным человеком. Хотя впоследствии было признано, что ему принадлежат многие важные научные открытия, помимо сформулированного выше закона (или, как принято чаще говорить, гипотезы), в свое время о его работах мало кто знал. Авогадро не поддерживал связей с зарубежными учеными, и вследствие этого выдвинутая им в 1811 г. гипотеза получила всеобщее признание лишь спустя 50 лет. Работая в одиночестве, Авогадро во многом основывался на интуиции и отвлеченных теоретических рассуждениях. По-видимому, ему следовало родиться позже на целое поколение.

Перейдем теперь к обсуждению скоростей молекул газа. Напомним, что

$$PV = \frac{1}{3}nm\bar{v}^2 = \frac{2}{3}\text{К.Э.} = RT.$$

Из этих соотношений можно получить, заменяя n на N,

$$\bar{v}^2 = \frac{3PV}{Nm} = \frac{3RT}{M},$$

где N – число Авогадро, а M – молекулярный вес газа. Таким образом, среднеквадратичная скорость молекул газа должна определяться следующим выражением:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}. \qquad (9.14)$$

Вычисляя с помощью этого выражения среднеквадратичную скорость молекул газа, следует воспользоваться приведенным выше значением газовой постоянной $R = 8{,}315 \cdot 10^7$ эрг·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. Тогда при 25°С среднеквадратичная скорость молекул диоксида углерода оказывается равной $(3 \cdot 8{,}315 \cdot 10^7 \text{эрг} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 298\text{К}/44\text{г} \cdot \text{моль}^{-1})^{1/2} = 4{,}10^4$см/с (или около 1500 км/ч). Скорость молекул других газов указана в табл. 9.1.

В молекулярно-кинетической теории газов одной из важных характеристик газа считается среднее расстояние между двумя последовательными столкновениями молекулы с другими молекулами. Это расстояние принято называть *средней длиной свободного пробега* молекул газа. Она зависит от плотности, с которой молекулы «заселяют» объем газа, а также от величины, называемой «диаметром столкновения» молекул. Приближенное значение средней длины свободного пробега (λ) молекул можно найти с помощью следующего выражения (вывод которого здесь не рассматривается):

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi n_0 d^2}, \qquad (9.15)$$

где d — диаметр молекулы, а n_0 — число молекул в кубическом сантиметре газа. Интересно отметить, что в приведенное выражение не входит температура, а следовательно, кинетическая энер-

Таблица 9.1. *Характеристики молекул некоторых газов при 0°С и давлении 1 атм*

Газ	Средняя скорость, 10^4см/с	Средняя длина свободного пробега, 10^{-6}см	Диаметр, 10^{-8} см
H_2	18,4	18,3	2,47
He	13,1	28,5	2,18
N_2	4,93	9,44	3,50
O_2	4,61	9,95	3,39
Ar	4,13	10,0	3,36
CO_2	3,92	6,29	4,13
H_2O	7,08	7,22	4,09

гия молекул газа. Разумеется, повышение температуры при постоянном давлении должно приводить к уменьшению числа молекул в кубическом сантиметре газа (n_0), и, как видно из выражения (9.15), пропорционально этому будет увеличиваться средняя длина свободного пробега молекул. Средняя длина свободного пробега и диаметр молекул некоторых газов приведены в табл. 9.1.

Рассматривая значения средней скорости молекул различных газов, приведенные в табл. 9.1, можно понять, почему в земной атмосфере содержится так мало водорода и гелия. Винтовочная пуля вылетает из дула со скоростью 10^5 см/с, а космические корабли развивают скорость, намного превышающую $8 \cdot 10^5$ см/с. Поскольку «космическая» скорость, необходимая для того, чтобы преодолеть притяжение Земли, должна превышать $1{,}1 \cdot 10^6$ см/с, нетрудно понять, что винтовочная пуля, выпущенная вертикально вверх, в конце концов обязательно упадет на землю (даже если не принимать во внимание ее трение о воздух), а космический корабль оказывается в состоянии покинуть поле притяжения Земли.

Средняя скорость молекул водорода и гелия лишь немного превышает 10^5 см/с, и поэтому, казалось бы, они не должны были ускользать из земной атмосферы в космос. Однако, если принять во внимание, что не все молекулы газа движутся с одинаковыми скоростями, становится ясно, что часть молекул водорода и гелия, имеющая скорость больше «космической», может покинуть атмосферу Земли. Поэтому в земной атмосфере намного меньше этих двух газов, чем можно было бы ожидать. В отличие от этого в солнечной атмосфере содержится большое количество водорода и гелия. Скорость, необходимая для того, чтобы покинуть поле притяжения Луны, составляет всего $2{,}4 \cdot 10^5$ см/с, и это объясняет почти полное отсутствие атмосферы на Луне.

Скорость молекул газа определяет также скорость распространения в нем звука, которая составляет приблизительно 3/4 от среднеквадратичной скорости молекул данного газа. В этом нет ничего удивительного, так как звуковые волны распространяются благодаря движению молекул.

Попытаемся теперь обсудить молекулярно-кинетическую теорию на более глубоком уровне, а именно учесть, что средняя длина свободного пробега молекул газа, определяемая приближенным выражением (9.15), на самом деле существенно зависит от *распределения молекул по скорости*. Рассмотрим такую аналогию: при игре в биллиард один шар после удара ки́ем передает часть полученного импульса другому шару, с которым он сталкивается. От лобового столкновения шаров второй шар приобретает гораздо большую скорость, чем от скользящего столкновения. Можно представить себе, что подобно этому молекулы газа в результате самых разнообразных столкновений друг с другом – от лобовых до скользящих — приобретают самые разные скорости. В каждый момент времени можно ожидать наличия в газе нескольких почти неподвижных молекул, в то время как другие молекулы движутся со скоростями, во много раз превышающими среднюю скорость молекул газа.

В 1860 г. Джеймс Кларк Максвелл дал строгий вывод соотношения, точно описывающего распределение молекул газа по скорости. Вывод этого соотношения основывался на чисто теоретических соображениях, однако впоследствии оно полностью подтвердилось многочисленными экспериментальными исследованиями. Найденная Максвеллом функция распределения может быть записана в таком виде:

$$N_{dv} = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2}{\alpha^3} e^{-v^2/\alpha^2} dv. \qquad (9.16)$$

Не углубляясь в математические тонкости, связанные с получением этого выражения, мы подойдем к нему просто как к закону распределения, подобного так называемому нормальному распределению, которым описываются, например, ежегодные доходы населения страны. В уравнении (9.16) N_{dv} означает число молекул, скорость которых имеет величину в интервале от v до $v + dv$. Выражение dv связано с методикой вывода уравнения (9.16) и означает малое приращение скорости. Анализируя кривую распределения ежегодных доходов населения, мы можем принимать во внимание, например, различие в 200 долл. в год, и, таким образом, в данном случае величина dv должна быть равной 200 долл. Тогда число семей с ежегодным доходом от 8000 до 8200 долл. будет выражаться величиной N_{dv} на уровне дохода в 8000 долл. в год. Величина N в уравнении (9.16) представляет собой полное число молекул в образце газа, α — наиболее вероятную скорость (подобную наиболее вероятному — но не обязательно совпадающему со средним — доходу в большой группе семей), а e — основание натуральных логарифмов, равное 2,718.

На рис. 9.7 изображено распределение по скорости для 1000 молекул, полученное с помощью уравнения (9.16). Интервалы, соответствующие единицам, в которых измеряется скорость, а также величина наиболее вероятной скорости молекул, равная 15 таким единицам, выбраны произвольно. Отметим, что наиболее вероятная скорость не совпадает ни со среднеквадратичной, ни со среднеарифметической скоростью. В этом отношении распределение Максвелла отличается от нормального (гауссова) распределения, которым описываются ежегодные доходы населения или, например, успеваемость учащихся одного класса.

Вершиной успеха молекулярно-кинетической теории явилось полное согласие ее теоретических предсказаний с результатами экспериментальных наблюдений. Среднеквадратичная скорость молекул газа, определяемая уравнением

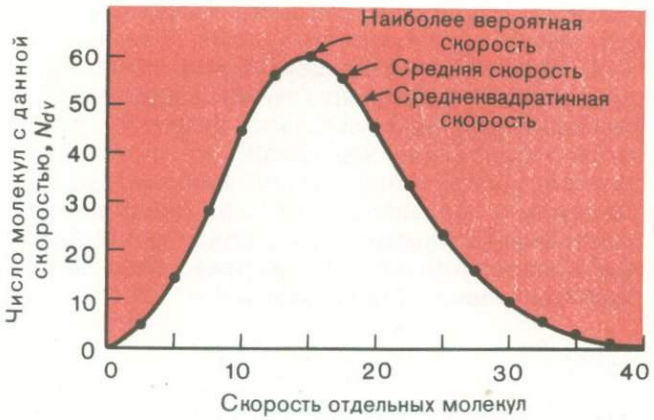


Рис. 9.7. *Графическое изображение распределения Максвелла.*

(9.14), была установлена Максвеллом с помощью функций распределения, подобных представленной в уравнении (9.16). Среднеквадратичная скорость несколько превышает среднюю и даже наиболее вероятную скорость. Распределение такого типа казалось очень необычным и получило подтверждение только после того, как были поставлены самые разнообразные эксперименты для проверки теории Максвелла. В одном из этих экспериментов, выполненном в 1926 г. Штерном, пары ртути проходили через неподвижную щель, а после нее через две другие секторные щели на вращающихся дисках. При постоянной скорости вращения этих двух дисков пройти через обе секторные щели могли только те молекулы, скорость которых ограничена узким интервалом значений. При других скоростях вращения дисков можно было выделить молекулы с другими скоростями и, таким образом, последовательно получить экспериментальную кривую распределения; последняя полностью совпала с теоретической кривой, имеющей вид, подобный показанному на рис. 9.7.

Все газы способны проникать или, как говорят, диффундировать в другие газы. Молекулярно-кинетическая теория позволяет описать перемешивание газов при помощи аналогии с перемешиванием черных и белых шаров. Свободно перемешиваются друг с другом молекулы не только двух, но и нескольких газов. Они беспрепятственно проникают в пространство между другими молекулами. Поэтому можно сказать, что все газы взаимно растворимы друг в друге, хотя термин «растворимость» обычно применяется по отношению к жидким и твердым веществам.

Из уравнения (9.14) видно, что скорость молекул газа обратно пропорциональна квадратному корню из его молекулярного веса. Сравним скорости молекул двух различных газов при одинаковой температуре

$$\frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_2} = \sqrt{\frac{3RT/M_1}{3RT/M_2}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}. \qquad (9.17)$$

Смысл уравнения (9.17) становится более очевидным, если рассмотреть относительные скорости, с которыми два различных газа вытекают через маленькое отверстие в сосуде, полагая при этом, что оба газа обладают идеальными свойствами. Допустим, что в одном из сосудов находится водород, а в другом азот и что оба газа могут вытекать из своих сосудов через совершенно одинаковые отверстия, причем температура и давление обоих газов также одинаковы (рис. 9.8). Относительная скорость истечения газов (называемого эффузией) может быть предсказана на основании следующего соотношения:

$$\frac{\text{Скорость эффузии первого газа}}{\text{Скорость эффузии второго газа}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}, \qquad (9.18)$$

которое нетрудно вывести из уравнения (9.17). Подставляя в соотношение (9.18) значения молекулярного веса водорода и азота, получим

$$\sqrt{\frac{28}{2}} = 3{,}74.$$

Таким образом, эффузия водорода должна происходить в 3,74 раза быстрее, чем эффузия азота. Экспериментально установленное Грэхемом (в 1846 г.) соотношение скоростей эффузии этих газов равно 3,55.

Исследования Грэхема и другие данные позволили заключить, что уравнение (9.18) соблюдается не вполне точно. При больших давлениях и больших размерах отверстия эффузия газов еще сильнее отличается от предсказываемой

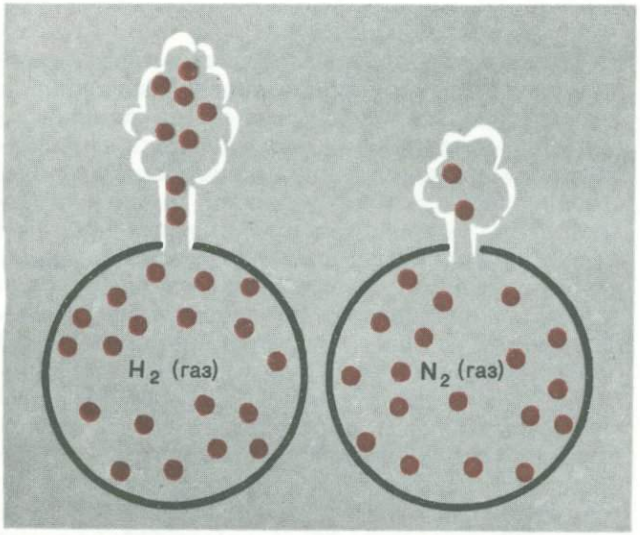


Рис. 9.8. *Относительные скорости эффузии водорода и азота.*

уравнением (9.18) для идеального газа. При истечении газов через большие отверстия молекулы получают возможность сталкиваться друг с другом непосредственно в пределах отверстия, и это приводит к тому, что газ вытекает из сосуда не направленной струей, а сплошной массой.

Во время второй мировой войны в США эффузионный метод применялся в больших масштабах для разделения изотопов урана. Используя различие в скорости эффузии газов в зависимости от их массы, этим способом разделяли газы $^{235}UF_6$ и $^{238}UF_6$.

Молекулярно-кинетическая теория газов была создана на основании экспериментальных данных о различных свойствах газов. Однако мы умышленно изложили здесь эту теорию до того, как будут рассмотрены реальные свойства газов, поскольку теория создает основу, на которой можно обсуждать экспериментальные факты. В науке мало примеров таких теорий, которые столь же успешно, как кинетическая теория газов, позволяют объяснять множество различных фактов. Тем не менее всегда следует рассматривать теорию как средство для изучения реальных явлений. Правда, время от времени всякая теория нуждается в уточнении, а иногда ее вовсе отбрасывают и заменяют другой теорией.

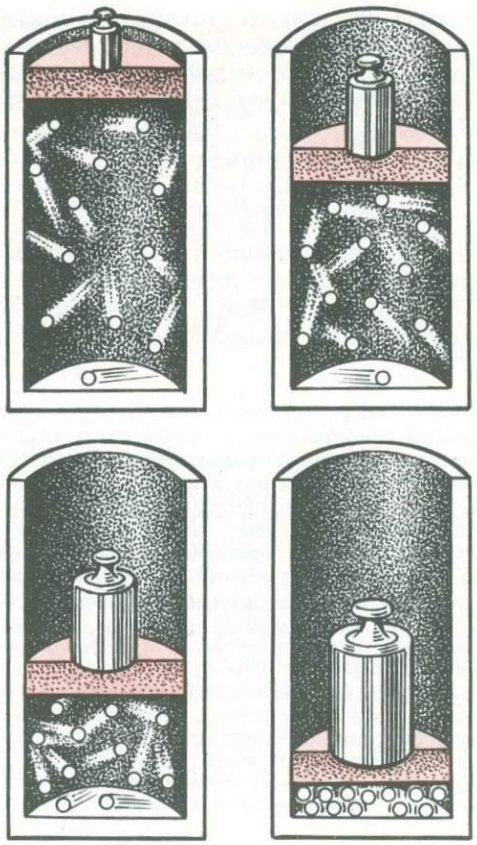


Рис. 9.9. *Поведение газа при возрастании давления.*

9.5. Реальные газы

Обратимся теперь к рассмотрению того, какими свойствами в действительности обладают реальные газы. Закон Бойля — Мариотта очень хорошо описывает поведение газов при достаточно низких давлениях, но при высоких давлениях наблюдаются заметные отклонения от этого закона. Как мы помним, из кинетической теории следует, что давление газа представляет собой результат коллективного действия молекул, сталкивающихся со стенками сосуда. При сжимании газа в уменьшающемся объеме происходит все большее число столкновений молекул со стенками сосуда, а это означает повышение давления. Но если учесть, что молекулы сами имеют некоторый объем, то можно понять, что закономерная взаимосвязь между объемом и давлением газа должна выполняться лишь до определенного предела, зависящего от собственного объема молекул. На рис. 9.9 схематически изображено состояние газа при различных давлениях и видно, что при очень высоких давлениях собственный объем молекул должен существенно изменять закономерную сжимаемость газа. Следовательно, объем газа при высоких давлениях можно рассматривать как «идеальный» объем, т.е. объем пустого пространства, плюс собственный объем молекул. Поэтому для молярного количества газа необходимо ввести поправку к наблюдаемому объему, уменьшив его на соответствующую величину:

$$V_{\text{идеал}} = V_{\text{набл}} - b, \qquad (9.19)$$

где b – поправка на моль конкретного газа. Величина этой поправки для кислорода 39,9 $см^3$/моль. Таким образом, если при некотором давлении моль газообразного кислорода занимает объем 5000 $см^3$, то его идеальный объем должен быть меньше на 39,9 $см^3$, т.е. составляет 4960,1 $см^3$.

Для того чтобы газовые законы удовлетворительно описывали экспериментально наблюдаемые свойства газов при высоких давлениях, необходимо ввести еще одну поправку. При высоких давлениях, когда молекулы вынуждены быть ближе друг к другу, между ними возникают значительные силы притяжения (вандерваальсовы силы), поэтому сила удара молекул о стенки сосуда оказывается несколько меньше, чем мож-

но было ожидать при отсутствии сил притяжения между молекулами. Следовательно, давление реального газа должно быть несколько меньше, чем могло быть у идеального газа, и поэтому в расчете на один моль газа в его давление следует ввести такую поправку:

$$P_{\text{идеал}} = P_{\text{набл}} + \frac{a}{V^2}, \qquad (9.20)$$

где a — поправка на моль конкретного газа. Величина поправки a для кислорода равна $1{,}49\ \text{л}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-2}$. Чем меньше становится объем газа, тем большее значение принимает член a/V^2.

Нетрудно понять, почему поправка для давления газа, определяемая уравнением (9.20), находится в обратно пропорциональной зависимости от *квадрата* объема. В разд. 8.6 было указано, что вандерваальсовы силы изменяются обратно пропорционально шестой степени расстояния r между атомами или молекулами. Другими словами, вандерваальсовы силы убывают пропорционально $1/r^6$. Теперь следует принять во внимание, что объем сферы пропорционален кубу ее радиуса, т. е. $V \propto r^3$, а следовательно, $V^2 \propto r^6$. Таким образом, поправочный член в уравнении (9.20) позволяет учесть взаимное притяжение молекул, обусловленное вандерваальсовыми силами. Чем больше объем конкретного образца газа, тем меньше эти силы притяжения. Приведенная интерпретация поправочного члена в уравнении (9.20), к сожалению, не позволяет определить его численное значение, которое приходится подбирать так, чтобы вычисленные с помощью этого уравнения давления как можно лучше соответствовали экспериментально наблюдаемым.

Одновременный учет поправок к давлению и объему молярного количества газа в уравнении (9.10) позволяет переписать его следующим образом:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \qquad (9.21)$$

Полученное уравнение называется *уравнением Ван-дер-Ваальса*. При надлежащих значениях постоянных a и b оно позволяет дать более правильное описание зависимости между объемом и давлением газа. При использовании простого уравнения состояния (9.10), не учитывающего этих поправок, при высоких давлениях наблюдаются серьезные отклонения от реального поведения газов. Существуют и другие уравнения состояния реальных газов, предложенные для учета их отклонений от свойств реальных газов (например, уравнения Дитеричи, Бертло, Бриджмена), однако наибольшее распространение получило уравнение Ван-дер-Ваальса.

Простейший способ обнаружения неидеальности газа заключается в следующем: строят график зависимости произведения давления газа на его объем от давления и сравнивают его с аналогичным графиком для идеального газа (рис. 9.10). Для идеального газа произведение PV постоянно и график его зависимости от давления представляет собой горизонтальную прямую линию. Графики для всех реальных газов обнаруживают различные отклонения от этой прямой, которые являются мерой несоответствия свойств конкретных газов идеальным свойствам. Как видно из рис. 9.10, для большинства газов при низких давлениях кривые имеют минимум. Это отклонение от свойств идеального газа обусловлено по крайней мере двумя причинами: наличием вандерваальсовых сил притяжения между молекулами и собственным объемом молекул. При низких давлениях силы межмолекулярного взаимодействия (вандерваальсовы силы) вызывают уменьшение произведения PV по сравнению с тем значением, которое оно должно было бы иметь для идеального газа. При высоких давлениях собственный объем молекул оказывает более существенное влияние на отклонения свойств газов от идеальных, и это приводит к тому, что произведение PV становится больше, чем должно было быть у идеального газа. Об относительной величине этих двух факторов можно судить по степени отклонения кривых, изображенных на рис. 9.10, от горизонтальной линии. Отметим, что при обычных температурах водород и гелий не имеют минимума на графиках зависимости произведения PV от давления P; по-видимому, это объясняется тем, что силы притяжения между их молекулами недостаточно велики.

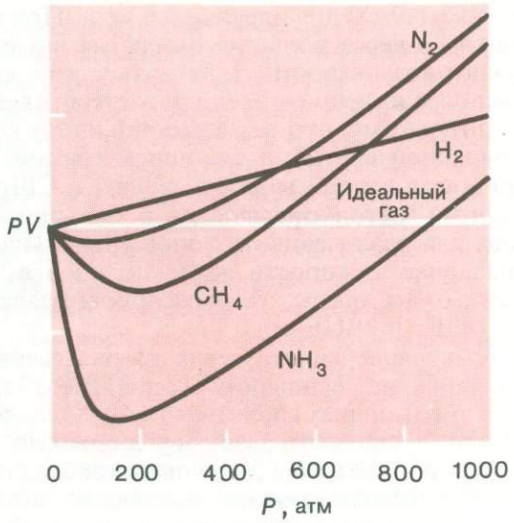


Рис. 9.10. *Отклонение свойств реальных газов от идеальных при 0° С.*

Мы уже указывали, что наиболее распространенным уравнением состояния реальных газов, учитывающим наличие межмолекулярных сил притяжения и собственного объема молекул, является уравнение Ван-дер-Ваальса (9.21). Значе-

Таблица 9.2. *Значение постоянных в уравнении Ван-дер-Ваальса для некоторых газов*

Газ	a, л^2·атм·моль$^{-2}$	b, см^3·моль$^{-1}$
H_2	0,244	26,6
He	0,034	23,7
N_2	1,39	39,1
O_2	1,49	39,9
CO_2	3,59	42,7
NH_3	4,17	37,1

ние входящих в него постоянных a и b, установленные на основании экспериментальных данных и теоретических соображений, приведены для некоторых газов в табл. 9.2.

В качестве примера вычислим давление 28 г азота, находящегося в сосуде объемом 1 л при 100°С. Воспользуемся для этого сначала уравнением состояния идеального газа (9.10), а затем уравнением Ван-дер-Ваальса (9.21). Перепишем уравнение

$$PV = nRT$$

в таком виде:

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{(28\text{ г})(0{,}082\text{ л}\cdot\text{атм}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1})(373\text{ К})}{(28\text{ г/моль})(1\text{ л})} =$$

$$= 30{,}4\text{ атм.}$$

Теперь перепишем в соответствующем виде уравнение Ван-дер-Ваальса и подставим в него значения постоянных a и b из табл 9.2. Получим

$$P = \frac{nRT + ab/V^2 - a/V}{V - b} =$$

$$= \frac{(28\text{ г})(0{,}082\text{ л}\cdot\text{атм}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1})(373\text{ К}) + \ldots}{(28\text{ г/моль})(1\text{ л} - 0{,}0391)} =$$

$$= 30{,}8\text{ атм.}$$

Экспериментально установленное давление моля азота при указанных условиях оказывается равным 30,78 атм. Таким образом, мы убеждаемся, что уравнение Ван-дер-Ваальса, учитывающее межмолекулярное взаимодействие и собственный объем молекул азота, правильнее предсказывает давление этого газа при указанных условиях, чем уравнение состояния идеального газа. Однако ни уравнение Ван-дер-Ваальса, ни другие уравнения состояния реальных газов, выведенные с целью учета отклонений свойств газов от идеальных, не позволяют сделать это достаточно точно при любых давлениях.

Отклонения свойств газов от идеальных позволили установить существование в некоторых газах димерных («сдвоенных») молекул. Например, пары брома при температурах, близких к комнатной, и при давлении 0,2 атм обнаруживают очень сильное отклонение от свойств, предсказываемых уравнением состояния идеального газа и даже уравнением Ван-дер-Ваальса. Исследование химического строения паров брома с помощью ультрафиолетовой спектроскопии показало, однако, что в них содержатся молекулы $(Br_2)_2$. При нагревании до 200°С в парах брома остаются только обычные молекулы Br_2 и свойства паров брома при этой температуре ничем не отличаются от типичных свойств реальных газов. Димерные молекулы образуются при достаточно низких температурах и в других газах, например, молекулы $(H_2)_2$ появляются при 30 К, а Ar_2, Xe_2, $(N_2)_2$ и $(O_2)_2$ приблизительно при 80 К и давлении 200 мм рт. ст.

Отклонения от свойств идеального газа проявляются и в других случаях. На рис..9.11 показано, что графики зависимости давления газа от его объема при температурах, близких к критической, приобретают необычный вид. При более высоких температурах (T_4 и T_5) газ приближенно подчиняется закону Бойля—Мариотта, но при более низких температурах (T_1 и T_2) на графиках этой зависимости появляется горизонтальный участок. Дело в том, что при перемещении вдоль изотермы T_2 (*изотермой* называется график зависимости $P - V$ при постоянной температуре) от точки A' к точке A обнаруживается, что в точке A возникает жидкая фаза. В области $A - B$ одновременно существуют и паровая (газовая), и жидкая фазы, однако за точкой B возможно существование только жидкой фазы. Крутой подъем изотермы за точкой B обусловлен небольшой сжимаемостью жидкости по сравнению с газом. При температуре T_3 уменьшение объема газа приводит к появлению небольшого количества жидкости в точке C. Эта температура называется *критической температурой газа*, она является самой высокой температурой, при которой возможно превращение газа в жидкость. Выше этой температуры газ не превращается в жидкость при любых, сколь угодно высоких давлениях. Критическая температура кислорода равна −120°С,

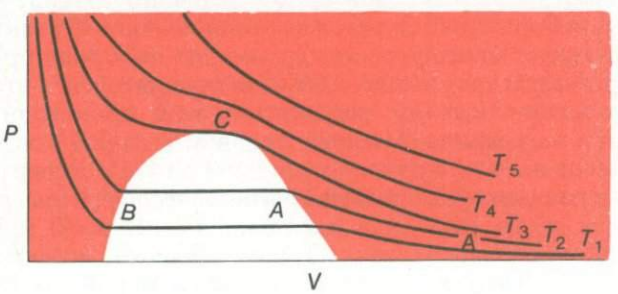


Рис. 9.11. *Зависимость между давлением и объемом диоксида углерода.*

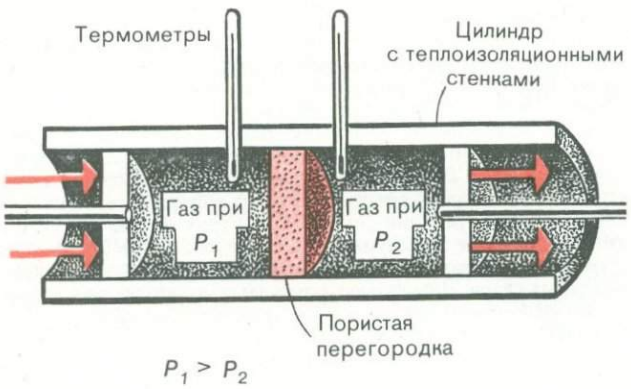


Рис. 9.12. *Опыт Джоуля — Томсона.*

а воды 374°С. Свойства различных веществ при критической температуре каждого из них будут подробно обсуждаться в гл. 11.

Хорошо известно, что сжатый газ охлаждается при расширении — например, воздух, выходящий из велосипедной камеры, в теплый день может показаться даже освежающим. Джоуль и Томсон (лорд Кельвин) проводили тщательные измерения изменения температуры газов при их расширении в теплоизолированной камере. Схема подобного опыта изображена на рис. 9.12, где показано, что газ расширяется, переходя из левой камеры в правую через пористую перегородку. Эти исследования показали, что большинство газов охлаждаются гораздо больше, чем этого можно было ожидать по степени их расширения. Для характеристики этого свойства газов используется *коэффициент Джоуля — Томсона* μ, представляющий собой отношение изменения температуры газа к изменению его давления при условии, что в процессе этого изменения не происходит теплообмена газа с окружающей средой. Значения коэффициента Джоуля — Томсона установлены для многих газов. Например, для CO_2 при комнатной температуре и давлении 1 атм коэффициент μ равен приблизительно 1,1°С/атм. Для большинства газов коэффициент μ имеет положительное значение, однако для водорода при температурах выше -80°С он отрицателен, а это означает, что при расширении газа происходит его нагревание. Температура, при которой коэффициент μ для данного реального газа становится равным нулю, называется *температурой инверсии* этого газа. Для идеального газа $\mu = 0$ при любых температурах. Таким образом, коэффициент Джоуля — Томсона является мерой отклонения реального газа от идеального поведения, если судить по зависимости его охлаждения от расширения.

Эффект Джоуля — Томсона находит практическое применение при сжижении газов. При последовательном сжатии, охлаждении и расширении газа и многократном повторении этого цикла температура газа постепенно понижается до его точки кипения, когда он превращается в жидкость. При сжижении воздуха получается смесь жидкого азота и жидкого кислорода, которую можно разделить, пользуясь различием в их температуре кипения. Азот, имеющий температуру кипения $-195{,}8$ °С, испаряется из жидкого воздуха раньше, чем кислород (температура кипения -183°С).

Быстрым сжатием воздуха, в котором находится какое-нибудь горючее вещество, можно вызвать его воспламенение. Это явление положено в основу действия двигателя внутреннего сгорания Дизеля. Воспламенение при сжатии возможно вследствие того, что коэффициент Джоуля — Томсона для воздуха положителен, а также поскольку при сжатии газа над ним выполняется работа (см. гл. 17). Чтобы определить, какое давление необходимо создать для воспламенения горючей смеси, нужно знать *молярную теплоемкость* газа C_v (количество калорий, требующееся для повышения температуры одного моля газа на один градус Цельсия), а также количество работы, выполненной над газом, и, наконец, температуру самовозгорания горючего. Для воздуха C_v равно около 5 кал·моль$^{-1}$·град$^{-1}$. Если сжать воздух до $^1/_{30}$ первоначального объема, который он занимает при комнатной температуре (293 К), то приближенно можно определить его температуру после сжатия, пользуясь соотношением

$$\lg \frac{T_2}{T_1} = -\frac{R}{C_v} \lg \frac{V_2}{V_1},$$

откуда

$$\lg \frac{T_2}{293\ \text{К}} = -\frac{1{,}98\ \text{кал}}{5\ \text{кал}} \lg \frac{1}{30},$$

что дает

$$\lg T_2 = 3{,}058,$$

а следовательно, $T_2 = 1142$ К $= 869$°С.

Таким образом, с помощью устройства, подобного велосипедному насосу, можно достичь температуры, достаточной для зажигания трута, если быстро сжать воздух до $^1/_{30}$ первоначального объема.

9.6. Парциальное давление газов

Согласно кинетической теории газов, все газы способны свободно смешиваться друг с другом или взаимно растворяться в любых пропорциях. Поскольку газы состоят из молекул, разделенных относительно большими расстояниями, ничто не препятствует молекулам одного сорта проникать в пространство между молекулами другого сорта. Способность молекул газа диффундировать между молекулами другого газа легко обнаружи-

вается по распространению запахов в спокойном воздухе. Например, если в одном конце комнаты пролили духи, это вскоре почувствуется по всей комнате, даже если в ней нет токов воздуха.

Мы уже обсуждали скорость эффузии газов из газовых смесей; обратимся теперь к их парциальным давлениям в смесях. Если поместить в один и тот же сосуд 1 л кислорода при давлении 1 атм и 1 л азота также при давлении 1 атм, то результирующее давление газовой смеси окажется равным 2 атм. Исследуя обычный воздух при давлении 1 атм, можно определить давление, оказываемое на стенки сосуда одним только кислородом, если известно, какую часть молекул воздуха составляют молекулы кислорода. Учитывая, что 21% молекул воздуха приходится на кислород, можно определить, что кислород обусловливает только 0,21 атм из общего давления воздуха.

Аддитивность давления составляющих газовой смеси называется *законом парциальных давлений Дальтона*. Этот закон можно вывести, рассматривая уравнения состояния для каждого газа, входящего в состав смеси:

$$P_1V = n_1RT,\ P_2V = n_2RT,\ P_3V = n_3RT,\ldots$$

Складывая все эти уравнения, получим

$$(P_1 + P_2 + P_3 + \ldots)V = (n_1 + n_2 + n_3 + \ldots)RT.$$

Таким образом, полное давление газовой смеси равно сумме давлений всех ее компонентов, а это и есть закон Дальтона:

$$P_{\text{полн}} = P_1 + P_2 + P_3 + \ldots\ . \qquad (9.22)$$

Поскольку закон Дальтона вытекает из представлений об идеальных свойствах газов, он приводит к таким же отклонениям от свойств реальных газов, как и уравнение состояния идеального газа. Однако для большинства газовых смесей при невысоких давлениях эти отклонения не слишком значительны.

Приведем пример применения закона Дальтона. Допустим, мы собрали 150 мл водорода над поверхностью воды, как это обычно делают в лабораторных условиях. Определим парциальное давление водорода. Если газ собран над водой при температуре 20°С, то он окажется насыщенным парами воды, которые при данной температуре имеют давление 17,5 мм рт. ст. Следовательно, давление газообразного водорода можно определить как разность между давлением смеси и давлением паров воды. Если 150 мл водорода (и водяных паров) были собраны при атмосферном давлении 730,0 мм рт. ст., то нетрудно установить, что объем сухого водорода при нормальных условиях должен быть равен

$$150\ \text{мл} \cdot \frac{(730{,}0 - 17{,}5)\ \text{мм рт. ст.}}{760\ \text{мм рт. ст.}} \cdot \frac{273\ \text{К}}{293\ \text{К}} = 131\ \text{мл}.$$

9.7. Закон соединения газов Гей-Люссака и атомистическая теория

До сих пор мы имели дело только с физическими свойствами газов и законами, описывающими эти свойства. Теперь нам предстоит обратиться к химическим реакциям между газами. В этих вопросах газовые законы имеют огромное значение для химиков, так как они дают возможность определять молекулярные и атомные веса газообразных веществ.

Уже давно установлено, что объемы реагирующих между собой газов связаны очень простыми соотношениями. Гей-Люссак наблюдал, например, что два объема водорода реагируют с одним объемом кислорода, а если какой-нибудь из этих газов имеется в избытке, то этот избыток остается непрореагировавшим. При реакции между газообразными водородом и иодом расходуются равные объемы этих газов и образуются два объема иодистого водорода. *Закон соединения газов Гей-Люссака** утверждает, что объемы газов, участвующих в химической реакции, находятся в простых целочисленных соотношениях (если они измеряются при постоянном давлении и температуре).

Пытаясь объяснить закон соединения газов Гей-Люссака в свете атомистической теории Дальтона, Авогадро пришел к чрезвычайно важному выводу. Его рассуждения сводились к следующему: поскольку один объем водорода реагирует с равным объемом хлора и при этом образуются два объема хлористого водорода, значит, каждая молекула водорода должна содержать два атома водорода, а каждая молекула хлора — два атома хлора. Это заключение основано на гипотезе, что в равных объемах газов (при одинаковом давлении и температуре) содержится равное число молекул. Выдвинутую Авогадро гипотезу в наше время принято называть *законом Авогадро*. Вывод Авогадро иллюстрируется рис. 9.13, на котором схематически изображены реакции между предельно малыми объемами газов — настолько малыми, что в каждом из них содержится всего по одной молекуле данного газа.

---

* Его называют еще вторым законом Гей-Люссака, чтобы отличить от закона, описывающего температурную зависимость объема газов при постоянном давлении (см. разд. 9.3).— *Прим. перев.*

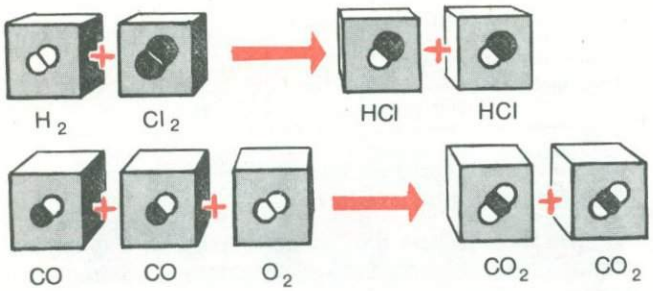


Рис. 9.13. *Соединяющиеся объемы некоторых газов.*

Закон соединения газов Гей-Люссака очень хорошо демонстрируется на примере реакций между оксидом азота(II) NO и кислородом, протекающей при комнатной температуре и давлении 1 атм (рис. 9.14). Если один объем кислорода добавить к двум объемам оксида азота (II), объем образующегося диоксида азота оказывается равным точно двум объемам. Используя закон Авогадро, мы приходим к выводу, что каждая молекула кислорода должна содержать по крайней мере два атома кислорода, чтобы на каждую молекулу NO_2, образующуюся при этой реакции, пришлось достаточное количество атомов кислорода. Следовательно, уравнение реакции должно быть таким:

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2.$$

Интересно отметить, что относительные объемы газов, участвующих в химической реакции, согласно закону Авогадро, совпадают с коэффициентами в уравнении этой реакции. Хотя выдвинутые Авогадро представления получили известность и признание лишь спустя 47 лет, в 1858 г., именно они позволили разрешить надолго затянувшийся между химиками спор о правильной формуле воды (HO или H_2O?), бензола и других распространенных веществ. Но самое важное заключается в том, что эти представления открывали простейший путь к установлению соотношений между атомными и реагирующими массами.

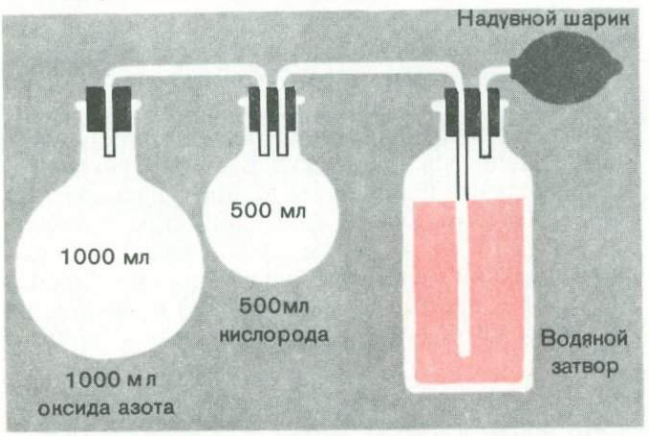


Рис. 9.14. *Пример, иллюстрирующий закон соединения газов Гей-Люссака.*

После того как была доказана правильность гипотезы Авогадро, можно было легко определить молекулярный вес любого газа, если был известен объем газа, в котором содержится авогадрово число молекул, другими словами, молярный объем газа. Объем газа, содержащего авогадрово число молекул, при нормальных условиях равен, 22,412 л, и, следовательно, вес 22,412 л газа при нормальных условиях представляет собой грамм-молекулярный вес этого газа (рис. 9.15).

Следует отметить, что иллюстрируемые рис. 9.15 соотношения, которые получили всеобщее признание, были установлены произвольно. Канниццаро, который в 1858 г. возродил к жизни идеи Авогадро, показал, что если положить молекулярный вес водорода равным 2 (так что его атомный вес будет равен 1, поскольку каждая молекула водорода, как было показано, содержит два атома), то можно найти молекулярный вес любого газа путем сравнения веса этого газа с весом равного объема водорода (при одинаковых условиях). Позже в качестве единой основы для сравнения молекулярных весов был выбран кислород с молекулярным весом 32, а в настоящее время решено использовать для этой цели один из изотопов углерода, углерод-12, который взят в качестве условного стандарта. Таким образом, истинное значение числа Авогадро определяется выбором шкалы атомных весов. Точно так же и молярный объем газа (22,412 л) обусловлен условно принятой шкалой атомных весов, так как он определяется числом молекул в моле газообразного вещества.

Универсальный характер закона Авогадро можно проиллюстрировать таким примером. Допустим, что космонавты доставили на Землю образец неизвестного газа объемом 100 мл (при нормальных условиях), вес которого 0,00446 г. Учитывая, что моль любого газа при нормальных условиях должен иметь объем 22,412 л, находим.

$$\frac{22{,}412 \cdot 1000 \text{ мл}}{\text{моль}} \cdot \frac{0{,}00446 \text{ г}}{100 \text{ мл}} = 1{,}000 \text{ г/моль}.$$

Следовательно, данный газ имеет молекулярный вес 1. Теперь необходимо выяснить, какой газ может обладать таким малым молекулярным весом. Для того чтобы установить состав этого газа, его необходимо подвергнуть другим экспериментальным исследованиям. Возможно, он представляет собой атомарный водород или нейтронный газ?

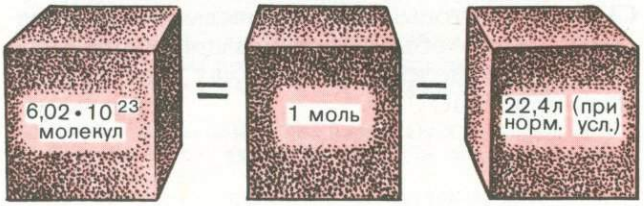


Рис. 9.15. *Соотношение между числом молекул газа, его молярным количеством и объемом, основанное на законе Авогадро.*

От определения молекулярных весов газов остается всего один шаг до установления атомных весов элементов. Если найдены молекулярные веса ряда газообразных соединений, в состав которых входит один и тот же элемент, то чаще всего оказывается, что в одном из соединений этого ряда молекулы содержат только по одному атому данного элемента. Например, в ряду водородсодержащих соединений H_2O, CH_4, HCl, NH_3 и C_2H_6 наименьший вес водорода в одном моле вещества равен 1 г, в других соединениях этого ряда вес водорода в одном моле вещества выражается целыми числами, кратными 1. Правда, в наше время при установлении атомных весов элементов химики могут воспользоваться несколькими различными методами, например масс-спектрометрией или дифракцией рентгеновских лучей. Однако следует лишь поражаться тому, что еще 100 лет назад химики сумели установить с помощью закона Авогадро вполне согласованные значения атомных весов всех известных в то время элементов, которые в наше время подвергаются только уточнениям, но не принципиальному пересмотру.

9.8. Решение задач применительно к газам

Для решения задач имеются различные способы. К рассматриваемой задаче можно применить подходящий закон или выбрать подходящее уравнение и подставить в него имеющиеся данные. Посмотрим, как решаются некоторые задачи для газов, и воспользуемся для этого обоими способами. В каждом конкретном случае выбирают тот метод, который представляется более удобным.

Начнем с простой задачи о давлении и объеме газа: какой объем будет занимать при давлении 760 мм рт. ст. газ, имеющий при 720 мм рт. ст. объем 500 $см^3$? Ответ проще всего получается при подстановке данных условия задачи в уравнение (9.12). В то же время, основываясь на законе Бойля – Мариотта, можно рассуждать так: давление изменилось от 720 до 760 мм рт. ст., а это повышение давления должно вызвать пропорциональное уменьшение объема газа, другими словами, давление и объем газа обратно пропорциональны друг другу. Новый объем газа будет меньше прежнего в том отношении, в каком находятся друг к другу исходное и окончательное давление (720/760). Таким образом, $V = 500\ см^3 \times$ $\times$ (720 мм рт. ст./760 мм рт. ст.) = 474 $см^3$. Отношение исходного давления к окончательному меньше единицы, и, когда мы умножаем исходный объем на это отношение, результирующий объем оказывается меньше исходного, что согласуется с качественным выводом, предсказываемым законом Бойля — Мариотта.

Пример 1. Нормальное давление равно 76 см рт. ст. Учитывая, что плотность ртути равна 13,546 г/$см^3$, требуется выразить нормальное давление в граммах на 1 $см^2$.

Решение. Допустим, что поперечное сечение барометрической трубки имеет площадь 1 $см^2$, тогда объем ртутного столба в барометре при нормальном давлении должен быть равен 76 $см^3$. Вес этого столба ртути равен

$$76\ см^3 \cdot 13{,}546\ г/см^3 = 1030\ г.$$

Сила, с которой атмосферный воздух удерживает этот столб ртути, равная 1030 г, действует на площадь 1 $см^2$. Поскольку давление представляет собой силу, отнесенную к единице площади, на которую она действует, нормальное давление составляет 1030 г/$см^2$.

Пример 2. Какова подъемная сила зонда, содержащего 1000 л водорода, если собственный вес зонда 150 г. Предполагается, что атмосферное давление равно нормальному, а расширением зонда при подъеме вверх можно пренебречь.

Решение. Моль воздуха имеет эффективный молекулярный вес 28,8, что больше молекулярного веса водорода на величину

$$28{,}8\ г - 2\ г = 26{,}8\ г.$$

Следовательно, каждый моль газообразного водорода обладает подъемной силой 26,8 г. В 1000 л содержится 1000 л/22,4 л/моль = 44,6 моля газа. Таким образом, подъемная сила 44,6 л водорода должна быть равна 44,6 моля·26,8 г/моль минус собственный вес зонда, т. е.

$$1152\ г - 150\ г = 1002\ г.$$

Пример 3. Чему равна плотность диоксида углерода при 100°С и давлении 720 мм рт. ст.?

Решение. Моль диоксида углерода имеет вес 44 г и при нормальных условиях занимает объем

22.4 л. При указанных условиях объем 1 моля газа должен быть равен

$$V = 22{,}4\ \text{л} \cdot \frac{760\ \text{мм рт. ст.}}{720\ \text{мм рт. ст.}} \cdot \frac{373\ \text{K}}{273\ \text{K}} = 32{,}3\ \text{л}.$$

По определению плотность представляет собой отношение массы вещества к его объему, так что

$$D = \frac{44\ \text{г}}{32{,}3\ \text{л}} = 1{,}36\ \text{г/л}.$$

Другой способ решения данной задачи основывается на использовании уравнения (9.11), которое применимо к очень многим задачам о газах:

$$PV = nRT.$$

Число молей n газа можно выразить как отношение его веса к молекулярному весу, после чего получается

$$PV = \left(\frac{\text{г}}{\text{Мол. вес}}\right)RT.$$

Учитывая, что плотность определяется отношением г/V, перепишем последнее уравнение в таком виде:

$$\frac{\text{г}}{V} = \frac{P(\text{Мол. вес})}{RT}.$$

Подставляя сюда данные из условия задачи, находим

$$D = \frac{44\ \text{г}}{V} = \frac{720\ \text{мм рт. ст.}/(760\ \text{мм рт. ст.} \cdot \text{атм}^{-1})(44\ \text{г})}{0{,}082\ \text{л} \cdot \text{атм} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 373\ \text{K}} =$$

$$= 1{,}36\ \text{г/л}.$$

Пример 4. Хлор можно получить, окисляя хлорид-ионы действием MnO_2 по реакции

$$MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2.$$

Чему равен при нормальных условиях максимальный объем хлора, который можно получить, имея 100 г MnO_2?

Решение. Согласно уравнению реакции, 1 моль MnO_2 позволяет получить 1 моль хлора. Следовательно, искомый объем хлора равен

$$V = 100\ \text{г}\ MnO_2 \cdot \frac{Cl_2}{MnO_2} = 100\ \text{г}\ MnO_2 \times$$

$$\times \frac{22{,}4\ \text{л/моль}}{86{,}9\ \text{г/моль}} = 25{,}8\ \text{л}.$$

Решая эту задачу, мы воспользовались применением так называемого *химического множителя* Cl_2/MnO_2, который представляет собой отношение молярного объема газообразного хлора 22,4 л (вместо его молекулярного веса) к молекулярному весу MnO_2.

Упражнения

А

9.1. Пользуясь представлениями кинетической теории газов, укажите, какими свойствами газовых молекул объясняется: а) давление газа, б) температура газа и в) большой объем газа по сравнению с объемом жидкости или твердого вещества, в которых содержится такое же число молекул.

9.2. Укажите смысл следующих понятий: а) среднеквадратичная скорость и б) средняя скорость газовых молекул.

9.3. Покажите, что единицы, в которых измеряется произведение давления на объем, имеют размерность энергии, как это и должно быть согласно уравнению (9.3).

9.4. Объясните, почему моль газообразного H_2 и моль O_2, занимающие одинаковый объем при одинаковой температуре, оказывают на стенки сосудов одинаковое давление, несмотря на то что молекулы O_2 имеют в 16 раз большую массу, чем молекулы H_2.

9.5. Пользуясь представлениями кинетической теории газов, объясните, что происходит, когда пьют лимонад через соломинку.

9.6. Какой объем газообразного CO образуется при нормальных условиях при полном сгорании 100 г углерода?

9.7. Считая, что газообразный CO_2 обладает идеальными свойствами, определите, какой объем должны занимать 10 молей этого газа при давлении 10 атм и 273°C.

9.8. Как изменится объем газа при двукратном увеличении его давления и таком же увеличении его абсолютной температуры?

9.9. Пользуясь законом Авогадро и применяя способ схематического изображения, приведенный на рис. 9.13, покажите, как на примере перечисленных ниже реакций подтверждается закон соединения газов Гей-Люссака:

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2,$$
$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2,$$
$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl,$$
$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3.$$

9.10. Ньютон приписывал давление газов наличию сил отталкивания между молекулами, полагая, что эти силы возрастают при сжатии газа. Эти представления коренным образом отличаются от представлений кинетической теории газов. Попытайтесь объяснить, почему они неверны.

Б

9.11. Определите объем, который займут 30 л газа, находящегося при давлении 700 мм рт. ст., если довести его до нормального давления.

9.12. Вычислите относительную скорость эффузии газов UF_6, полученных из двух изотопов урана, ^{235}U и ^{238}U.

9.13. Каков молекулярный вес газа, имеющего плотность 1,85 г/л при 25°C и давлении 70 мм рт. ст.?

9.14. Определите давление 1 моля диоксида углерода в сосуде объемом 1 л при 50°C, пользуясь уравнением состояния идеального газа и уравнением Ван-дер-Ваальса. Сравните полученные результаты.

9.15. Газообразный азот, собранный над поверхностью воды при 25°С (см. приложение VII) и давлении 720 мм рт. ст., занимает объем 500 мл. Каким станет объем азота при нормальных условиях после полного высушивания? Сколько граммов азота и водяных паров содержится в собранном объеме газа?

9.16. Какой объем аммиака (при нормальных условиях) можно получить из 30 г азота, считая, что он полностью превратится в аммиак?

9.17. Неизвестный газ при нормальных условиях имеет плотность 2,50 г/л. Он содержит 85,16% углерода и 14,84% водорода. Каковы молекулярный вес и молекулярная формула этого газа?

9.18. Насколько больший вес смог бы поднять зонд объемом 280 м^3, если бы он был наполнен водородом, а не гелием? Предполагается, что газы находятся при нормальных условиях.

9.19. Если 3,00 г $KClO_3$ разложить на KCl и O_2, какой объем кислорода получится при 25°С и давлении 720 мм рт. ст.?

9.20. Какова плотность газообразного бутана (C_4H_{10}) при 20°С и давлении 0,1 атм?

9.21. Сколько атомов содержится в 1 л диоксида углерода при 100°С и давлении 2 атм?

9.22. Два газа, SO_2 и H_2S, осторожно впустили с противоположных концов в трубку длиной 100 см так, чтобы они не перемешались друг с другом, затем трубку запаяли, а газы начали диффундировать один в другой. В каком месте трубки начнет появляться свободная сера, образующаяся при реакции между этими газами?

В

9.23. При исследовании газа выяснилось, что его давление и объем при постоянной температуре изменяются следующим образом:

P, атм	V, л
1	5
20	0,21
40	0,090
60	0,058
80	0,050
100	0,044
120	0,042
140	0,043
200	0,044

Постройте по этим данным график, подобный изображенному на рис. 9.10. Обладает ли данный газ идеальными свойствами? Можно ли превратить этот газ в жидкость повторяющимся циклом сжатие — охлаждение — расширение?

9.24. За год 1 г радия испускает $1{,}16 \cdot 10^6$ альфа-частиц (которые присоединяют к себе электроны и превращаются в атомы гелия). Такое количество гелия занимает при нормальных условиях объем 0,0432 мкм^3. Определите по этим данным значение числа Авогадро.

9.25. Газ, имеющий температуру 20°С, создает в наполненной водой манометрической трубке разность уровней величиной 9 м. Выразите давление газа в миллиметрах ртутного столба, граммах на 1 см^2 и атмосферах.

9.26. Полагая, что радиус атома гелия равен $1 \cdot 10^{-8}$ см, определите, какую часть объема 1 моля газообразного гелия при нормальных условиях занимают атомы гелия и какая часть объема приходится на свободное пространство.

9.27. Полагая, что над всей земной поверхностью имеется одинаковое давление 760 мм рт. ст. и что земной шар — идеальная сфера с радиусом 6,37 млн. метров, вычислите в граммах вес воздуха в земной атмосфере.

Список литературы

1. *Moore W.*, Physical Chemistry, Prentice-Hall, New York, 1972. Курс физической химии, гл. 1 и 7.
2. *Golden S.*, Elements of the Theory of Gases, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1964. Элементарная теория газов.
3. *Resnick R., Halliday D.*, Physics, Wiley, New York, 1966. Курс физики, гл. 23—24.

10. ТВЕРДЫЕ ВЕЩЕСТВА

Если вы когда-нибудь внимательно рассматривали кристаллы, вас наверняка должно было заинтересовать, что́ внутри них заставляет атомы или молекулы располагаться в таком совершенном порядке. Обычная соль, которую мы добавляем в пищу, состоит из почти идеальных кубиков; с еще более поразительными формами можно познакомиться, выращивая большие кристаллы путем выпаривания растворов различных веществ. Кристаллы интересовали ученых уже давно, и о внутреннем строении некоторых из них, как, например, хлорида натрия, они догадывались достаточно правильно еще до появления современных методов исследования, основанных на использовании дифракции рентгеновских лучей, и других высокоэффективных методов структурного анализа.

Возьмите в руку горсть карандашей и перехватите их резиновой ленточкой. Если в такой связке находится несколько десятков карандашей, то скорее всего все они располагаются параллельно друг другу. Глядя на эту связку сбоку, можно убедиться, что расположение карандашей в ней упорядоченно и чаще всего образует гексагональную структуру. Положите затем на поднос или большую плоскую тарелку несколько десятков одинаковых маленьких шариков, так чтобы они улеглись в один слой; если вы будете осторожно покачивать поднос, шарики займут упорядоченные положения и образуют правильную гексагональную структуру. Возьмите теперь колоду карт и по одной подбрасывайте их вверх — упав на пол, все они займут положение, параллельное полу. Во всех рассмотренных случаях пространственное расположение группы предметов определяется их формой.

Точно так же форма индивидуальных молекул вещества оказывает влияние на ориентацию большого числа этих молекул в кристалле. На расположение частиц внутри кристалла влияют и другие факторы — силы межмолекулярного взаимодействия или химическая связь, однако для многих кристаллов, после того как установлена их структура, обнаруживается удивительное соответствие между их внешней формой и внутренним расположением молекул.

Строение твердых веществ изучено так хорошо, как почти никакая иная область науки. Установлено, что в алмазах и других встречающихся в природе кристаллах, а также в некоторых исключительно чистых синтетических кристаллах может содержаться всего одна часть примеси на 100 млн. частей вещества. В подобных кристаллах упорядоченное расположение молекул нарушается чрезвычайно редко. Чтобы получить представление об упорядоченном расположении атомов в чистом образце алмаза весом 1 карат, приведем такое сопоставление: если бы потребовалось соблюсти соответствующий масштаб, строителям пришлось возвести на расстоянии 15 м друг от друга одинаковые домики на площади, в 25 миллионов раз превышающей площадь Земли. К счастью, строителям не удается создавать такие огромные однообразные застройки, но приведенная аналогия позволяет понять, насколько высокий порядок существует в совершенном кристалле.

Именно высокая упорядоченность расположения частиц вещества в твердых телах отличает их от жидкостей и газов. Вследствие этого свойства твердых веществ резко отличаются от свойств жидкостей и газов, и поэтому мы начнем с ознакомления с некоторыми из их типичных свойств.

10.1. Свойства твердых веществ

Как правило, вещества в твердом состоянии обладают большей плотностью, чем те же вещества в жидком и газообразном состояниях. Причина становится понятной, если сравнить расстояния между частицами вещества в трех указанных состояниях. При обычных температурах и давлениях эти расстояния находятся в отношении, приблизительно равном 1:1,1:10. Это означает, что молекулы жидкого вещества располагаются приблизительно на 10% дальше друг от друга по сравнению с расстоянием между ними в том же веществе в твердом состоянии, а при

переходе вещества в газообразное состояние его молекулы оказываются приблизительно в 10 раз дальше друг от друга, чем в твердом веществе. *Удельный объем* вещества, т. е. объем, приходящийся на единицу его массы, изменяется пропорционально кубу расстояния между его частицами. С учетом этого можно подсчитать, что в 1 $см^3$ газа при комнатной температуре содержится $2{,}7 \cdot 10^{19}$ молекул, тогда как в 1 $см^3$ большинства жидких и твердых веществ находится от 10^{22} до 10^{23} молекул. При этом в подавляющем большинстве случаев вещества обладают в жидком состоянии несколько меньшей плотностью, чем в твердом состоянии: одним из немногих исключений из этого правила является вода.

Наиболее характерное свойство твердых веществ — их способность сохранять форму. Силы, существующие внутри твердых веществ, способны противостоять значительным внешним нагрузкам. В отличие от этого силы земного притяжения достаточно, чтобы заставить любую жидкость принять форму сосуда, в котором она находится. Силы, действующие между частицами газов, настолько незначительны, что любая сколь угодно малая порция газа способна равномерно распределиться внутри сосуда сколь угодно большого объема.

Прочность твердых веществ изменяется в широких пределах. При достаточных нагрузках твердое вещество может разрушаться (это свойство называется хрупкостью), расплющиваться в тонкие листы (ковкость, или способность к пластической деформации) либо восстанавливать свою первоначальную форму после снятия нагрузки (упругость). Один из наиболее пластичных металлов, платину, можно вытянуть в проволоку диаметром всего $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ мм, а из золота удается выковать настолько тонкую фольгу, что она способна пропускать свет.

Ковкость золота хорошо иллюстрирует старинный рецепт, веками применявшийся мастерами-золотобитами. Между каждой парой страниц книги, состоящей из 180 страниц веленевой бумаги (особый вид пергамента), закладывают по 4 мг золота. Эту книгу в течение 20 мин бьют 17-фунтовым молотом. Полученные листки золота делят на четыре части каждый и закладывают между страницами другой книги, 720 страниц которой изготовлены из кишок животных (так называемой золотобитной кожи). Эту вторую книгу колотят в течение 2 ч 9-фунтовым молотом, затем полученные золотые листки снова разрезают на четыре части и закладывают между страницами третьей книги, состоящей из 1000 страниц еще более тонкой золотобитной кожи. Наконец, после 4-часового колочения третьей книги 7,5-фунтовым молотом получают золотые листки толщиной приблизительно 1000 Å (содержащие всего 300 атомных слоев). Такие золотые листки все еще сохраняют цвет и внешний вид золота и долгое время их использовали не только для украшения книг, но и для позолоты общественных зданий, окон. Интересно, что с помощью одного из таких золотых листков Резерфорд поставил знаменитый опыт по рассеянию атомных пучков, который был описан в гл. 4.

Способность твердых веществ проводить тепло и электрический ток также изменяется в широких пределах. Электропроводность меди в 10^{24} раз больше, чем у плавленого кварца, а серебряный и стеклянный стержни одинакового диаметра в 500 раз отличаются по своей теплопроводности. Столь большие различия в электро- и теплопроводности, а также и в других упоминавшихся выше свойствах обусловлены тем, что при взаимодействии между частицами твердых веществ возникают существенно разные силы. В следующих разделах мы подробно рассмотрим эти различия и их связь с внутренним строением твердых веществ.

10.2. Основные представления о строении твердых веществ

Наиболее характерной особенностью кристаллического твердого вещества является правильное, повторяющееся расположение его частиц. Наличие этого повторяющегося расположения частиц позволяет описывать строение всего кристалла, выделяя в нем небольшую типичную часть. Прежде чем перейти к рассмотрению строения твердых веществ, познакомимся с тем, как описывают подобные типичные части кристаллов (их элементарные ячейки) и способы расположения частиц в кристалле (кристаллические решетки).

На рис. 10.1 показан ряд точек, расположенных на прямой линии на одинаковом удалении друг от друга; такое расположение точек образует так называемую одномерную решетку. Определить положение каждой точки в таком ряду можно, совмещая прямую, на которой они расположены, с осью x и учитывая, что расстояние между каждыми двумя точками равно a. Необходимо и достаточно определить положение только двух точек, скажем 0 и 1; в отношении остальных точек данной решетки следует только помнить, что они находятся в положениях 2, 3, 4 и т. д. Указанная пара соседних точек называется *элементарной ячейкой*.

На рис. 10.2 изображено расположение точек, образующих двумерную решетку. Для описания

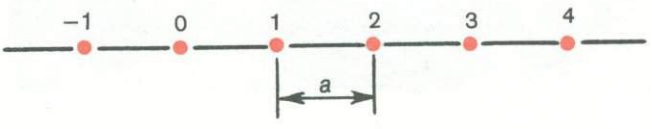


Рис. 10.1. *Одномерная решетка.*

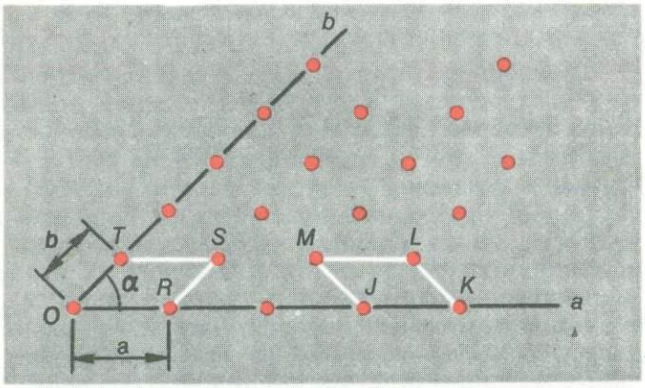


Рис. 10.2. *Двумерная решетка.*

такой решетки необходимо указать расстояние между ее точками вдоль каждой из двух осей a и b, а также угол α между этими двумя осями. Элементарная ячейка определяется положением четырех точек — O, R, S и T. Четыре другие точки — J, K, L и M — также образуют элементарную ячейку рассматриваемого расположения точек, однако обычно элементарную ячейку выбирают так, чтобы она включала начало отсчета O в системе геометрических осей. Элементарная ячейка представляет собой простейший набор точек, при повторении которого в плоскости $a - b$ возникает бесконечное расположение рассматриваемого вида.

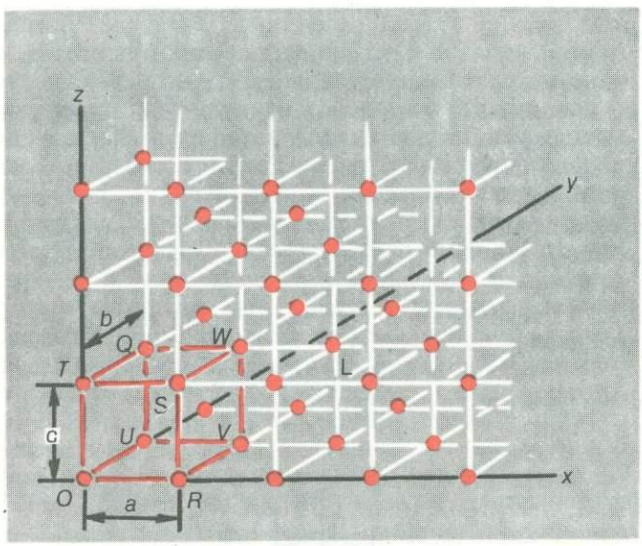


Рис. 10.3. *Трехмерная решетка.*

В обычной жизни мы часто встречаемся с двумерными решетками. Рисунок на обоях и тканях, паркет или разноцветная плитка на полу, наконец, чередование домов и улиц в районах однообразной застройки — все это примеры, которые иллюстрируют понятие «элементарной ячейки» — единое расположение точек или предметов, которое повторяется бесконечное число раз.

Положение точек в решетке может быть описано не только с помощью понятия «элементарной ячейки», но также и указанием набора координат каждой точки. На рис. 10.2 точка O выбрана в качестве начала отсчета, а положение точки R определяется в координатных осях $a - b$ координатами 1,0. Точки элементарной ячейки J, K, L, M имеют координаты 3,0, 4,0, 3,1 и 2,1. (Предполагается, что единицы измерения длины вдоль каждой из осей a и b совпадают с соответствующими размерами элементарной ячейки.)

В кристаллах приходится иметь дело с трехмерными решетками и элементарными ячейками. В большинстве кристаллов три оси a, b и c, используемые для описания кристаллической решетки и элементарной ячейки, могут быть совмещены с осями x, y и z декартовой системы координат. На рис. 10.3 изображено простейшее пространственное расположение точек, находящихся на одинаковом расстоянии друг от друга. В данном случае элементарная ячейка описывается восемью точками: O, R, S, T, U, V, W, Q. Точка S имеет координаты 1,0,1, а точка L — координаты 2,1,1. Углы между осями рассматриваемой решетки составляют 90°; в таком случае указывается, что $\alpha = \beta = \gamma = 90°$, а если $a = b = c$, то расположение точек представляет собой простую кубическую систему.

Хотя для того, чтобы определить элементарную ячейку в простой кубической системе, необходимо задать восемь точек, каждая точка элементарной ячейки принадлежит не только ей, но и семи другим соседним элементарным ячейкам. Следовательно, каждая из точек, находящихся в вершинах одной элементарной ячейки, принадлежит ей только на $^1/_8$, а так как всего таких вершин 8, то эффективно в элементарной ячейке простой кубической решетки содержится только 1 точка. Применяя указанное структурное описание к реальным твердым веществам (одним из немногочисленных примеров простой кубической системы является металл полоний), следует учитывать, что в каждой из точек, или, как принято говорить, узлов, кристаллической решетки помещается атом. На рис. 10.4 изображена модель элементарной ячейки простой кубической структуры.

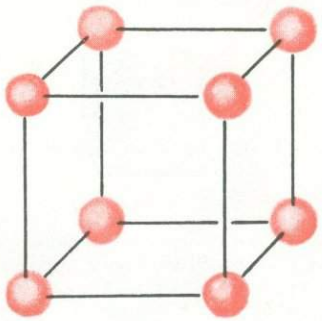
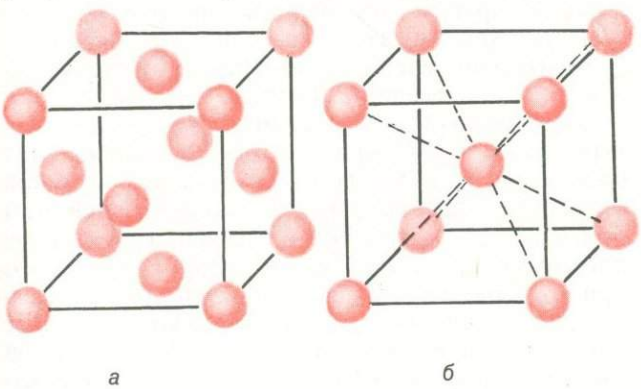


Рис. 10.4. *Простая кубическая решетка.*

10.3. Кристаллические решетки

В разнообразнейших кристаллических веществах, существующих в природе и получаемых синтетическим путем, встречается множество типов решеток и элементарных ячеек. Однако мы ограничимся общим рассмотрением семи больших систем — сингоний (перечисленных в табл. 10.1), на которые подразделяются все кристаллические решетки, причем основное внимание сконцентрируем на кубической системе — наиболее простой и распространенной среди веществ, с которыми обычно приходится иметь дело.

Кристаллическая решетка кубической системы характеризуется одинаковым расстоянием между точками вдоль каждой из трех осей ($a = b = c$), а также углами в 90° между каждой парой осей. Помимо кристаллов с простой кубической структурой, существует еще множество других типов кубических кристаллов. Два из них, с кубической объемноцентрированной структурой и кубической гранецентрированной структурой, показаны на рис. 10.5, где сферы изображают атомы. Многие металлы кристаллизуются в одной из этих двух кубических структур. Щелочные металлы кристаллизуются в кубической объемноцентрированной структуре, а металлы VIII группы периодической системы — в кубической гранецентрированной.



а б

Рис. 10.5. *Кубическая гранецентрированная (а) и кубическая объемноцентрированная (б) решетки.*

Осями элементарной ячейки или всего кристалла для каждой из семи систем, перечисленных в табл. 10.1, являются прямые линии, соединяющие центры противоположных граней. Оси решетки кубической системы и углы между ними показаны на рис. 10.6. В правильных кристаллах эти линии пересекаются друг с другом и можно указать углы между осями. Например, если оси пересекаются под углом 90°, но размеры элементарной ячейки неодинаковы ($a \neq b \neq c$), решетка называется ромбической. Если углы между осями равны 90° и два из трех параметров элементарной ячейки совпадают ($a = b \neq c$), решетка называется тетрагональной.

В кристаллографии применяются более строгие методы описания кристаллических систем по сравнению с использованными в табл. 10.1 и в данном разделе. Эти методы в значительной мере выходят за рамки нашего непосредственного обсуждения. Один из них основан на использовании представлений о симметрии (см. ниже). Даже простая кубическая элементарная ячейка может быть определена гораздо проще через так называемую *примитивную ячейку*. Примитивная ячейка в кубической системе может быть охарактеризована четырьмя точками или одним размером (параметром) ячейки, поскольку кубическая решетка обладает несколькими элементами симметрии. Помимо этого, в кристаллографии используются и другие представления, например о пространственных группах, индексах Миллера, решетках Браве

Таблица 10.1. *Семь основных систем кристаллических решеток*

Система (сингония)	Размеры элементарной ячейки и углы между ее осями	Примеры
Кубическая	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	Поваренная соль, медь
Гексагональная	$a_1 = a_2 = a_3 \neq b$ $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 60°$; $\beta = 90°$	Графит, кварц
Тетрагональная	$a = b$; c $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	Белое олово, SnO_2
Ромбическая (орторомбическая)	a; b; c $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	Ромбическая сера, I_2
Моноклинная	a; b; c $\alpha = \gamma = 90°$; $\beta \neq 90$	Моноклинная сера, $KClO_3$
Тригональная (ромбоэдрическая)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	Кальцит, As, Bi
Триклинная	a; b; c $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	$K_2Cr_2O_7$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

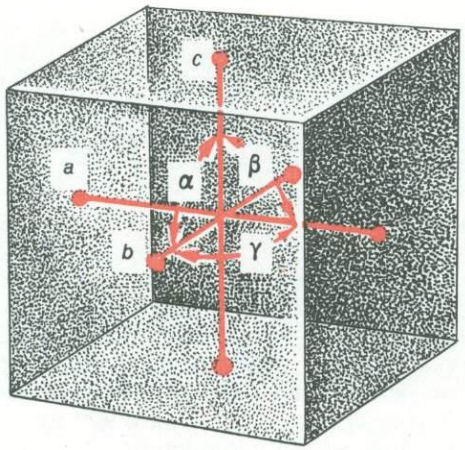
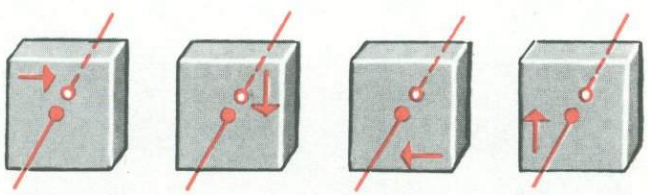


Рис. 10.6. *Оси кубической элементарной ячейки и углы между ними.*

и обратных решетках. Все эти понятия позволяют облегчить определение структуры твердых веществ.

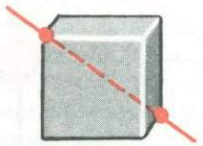
Одним из свойств кристаллической решетки является наличие или отсутствие соответствия между частями элементарной ячейки или самого кристалла по отношению к некоторой линии, проходящей через кристалл. Это свойство называется *симметрией*. Кубическая решетка обладает наиболее высокой степенью симметрии, поскольку размеры элементарной ячейки вдоль всех трех осей одинаковы, а углы между осями составляют 90°. Кристаллические решетки могут обладать осями симметрии четвертого, третьего или второго порядка и, наконец, лишь осью симметрии первого порядка.

Среди объектов с плоскими гранями, к которым относятся кристаллы и их элементарные ячейки, наиболее симметричным является куб, обладающий большим числом осей симметрии. Например, ось, проходящая через центры противоположных граней куба, называется осью симметрии четвертого порядка, потому что при вращении куба вокруг такой оси возникают четыре идентичных (неразличимых) положения



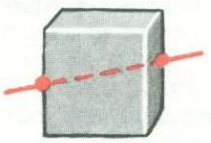
Аналогичные оси можно провести через две другие пары противоположных граней куба, и, следовательно, у него насчитывается всего три оси симметрии четвертого порядка.

Если соединить прямой две противоположные вершины куба, получается ось симметрии третьего порядка



Всего можно провести четыре аналогичные оси через противоположные вершины куба, и, таким образом, у него оказывается четыре оси симметрии третьего порядка.

Наконец, проводя прямую через середины двух противоположных ребер куба, мы получим ось симметрии второго порядка:



Всего в кубе шесть таких осей симметрии второго порядка.

Попытайтесь установить, сколько осей симметрии и какого порядка можно обнаружить у снежинки, египетской пирамиды, спичечного коробка?

Важной характеристикой кристаллической структуры является также число ближайших соседей каждого атома в конкретной структуре. Предполагается, что соседние атомы в кристалле соприкасаются друг с другом; особенно это относится к кристаллам металлов. В простой кубической структуре у каждого атома должно быть шесть ближайших соседей (рис. 10.7). Например, координаты шести ближайших соседей атома, находящегося в начале координат в такой кристаллической структуре, должны быть такими: 1,0,0; – 1,0,0; 0,1,0; 0, – 1,0; 0,0,1 и 0,0 – 1. Только три из этих шести атомов принадлежат той же элементарной ячейке, что и рассматриваемый атом, но не следует забывать, что каждая вершина элементарной ячейки одновременно принадлежит еще семи другим элементарным ячейкам и, таким образом, каждый атом, находящийся в вершине элементарной ячейки, одновременно принадлежит восьми соседним ячейкам.

В кубической объемноцентрированной структуре у каждого атома имеется восемь ближайших соседей, а в кубической гранецентрированной структуре — двенадцать ближайших соседей. Чем больше число ближайших соседей, тем больше плотность кристалла, если предположить, что при этом размеры и масса образующих его атомов неизменны. В простой кубической структуре приблизительно половина объема элементарной ячейки остается свободной, хотя атомы соприкасаются друг с другом (рис. 10.8). Поскольку другие кубические структуры характеризуются более

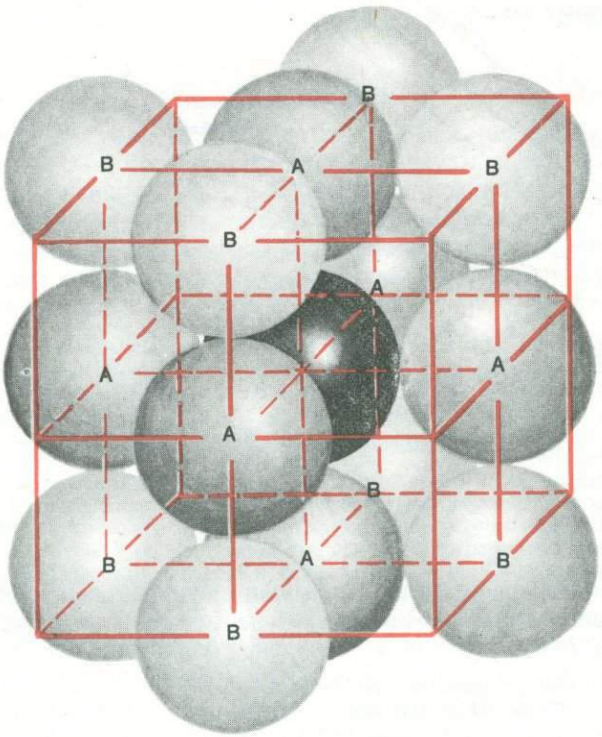


Рис. 10.7. *Шесть ближайших соседей* (A) *и восемь следующих соседей* (B) *в простой кубической решетке. На рисунке изображены восемь соседних элементарных ячеек кубической решетки.*

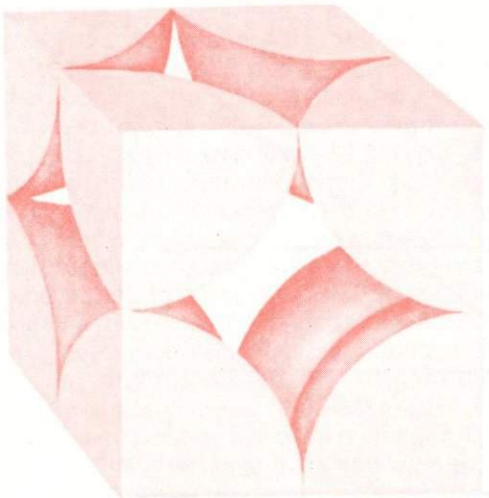


Рис. 10.8. *Заполнение пространства в кристалле с простой кубической решеткой.*

высокой степенью упаковки, не удивительно, что простая кубическая структура так редко встречается в природе.

Каким образом определяют положения атомов в реальных кристаллах? Атомы настолько малы, что их невозможно увидеть даже под микроскопом, а форма самих кристаллов не всегда указывает, каким образом расположены внутри них атомы или молекулы. В следующем разделе мы познакомимся с методикой, позволяющей устанавливать положения атомов в кристаллической решетке; эта методика основана на наблюдении дифракции рентгеновских лучей на кристаллах.

10.4. Рентгеноструктурный анализ

Из разд. 2.7 вы уже знаете, что электромагнитное излучение обладает волновыми свойствами, причем каждая волна характеризуется определенной частотой ν, длиной волны λ и распространяется со скоростью света c. Волновая природа излучения при определенных условиях может обусловливать дифракцию волнового фронта, в результате чего происходит интерференция — усиление волн, совпадающих по фазе, и ослабление волн с противоположными фазами (рис. 10.9).

Вследствие того что длина волны рентгеновского излучения имеет приблизительно такую же величину, как диаметры атомов, с помощью рентгеновских лучей можно получать однозначную информацию о расстояниях между атомами и о расположении атомов внутри кристаллических веществ. На рис. 10.9 схематически изображен пучок рентгеновских лучей, взаимодействующих с кристаллом. Кристаллическая структура представлена на этом рисунке слоями атомов или ионов, расположенными на расстоянии d друг от друга. Пучок рентгеновских лучей проникает сквозь многие слои кристалла, постепенно рассеиваясь атомными электронами. Хотя рассеяние рентгеновских лучей происходит во всех направлениях, на рисунке показаны только два из них. В одном из этих направлений, под углом a, происходит рассеяние волн с противоположными фазами, которые ослабляют друг друга, и в результате в точке A нельзя обнаружить рентгеновских лучей. В отличие от этого волны, рассеиваемые под углом b, обладают одинаковыми фазами и усиливают друг друга, что позволяет обнаружить рентгеновские лучи в точке B. При еще больших углах происходит последовательное ослабление и усиление волн (см. рис. 2.10), что приводит к возникновению дифракционных максимумов и минимумов более высоких порядков.



Рис. 10.9. *Схематическое изображение дифракции рентгеновских лучей от атомных плоскостей кристалла.*

Английские ученые из Кембриджа У.Г. Брэгг и его сын У.Л. Брэгг установили соотношение, связывающее расстояние между слоями атомов в кристалле с длиной волны рентгеновских лучей и углом дифракции. Вывод уравнения Брэггов основан на несложном математическом рассмотрении разности длины пути взаимодействующих рентгеновских лучей, рассеиваемых от различных атомных слоев кристалла. Дело в том, что рентгеновские лучи, которые проникают в кристалл на бóльшую глубину, после рассеяния отстают от лучей, рассеянных верхними слоями атомов. На рис. 10.10 схематически изображена разность длины пути для двух лучей, попадающих в кристалл и выходящих из него после рассеяния. Длина пути BPB' больше длины пути AOA' на расстояние $b + b'$, или $2b$. Учитывая, что $b = d\sin\theta$, легко понять, что для взаимного усиления рентгеновских лучей при отражении от кристалла, атомные плоскости которого находятся на расстоянии d друг от друга, разность длины путей, $2d\sin\theta$, должна быть равна целому числу длин

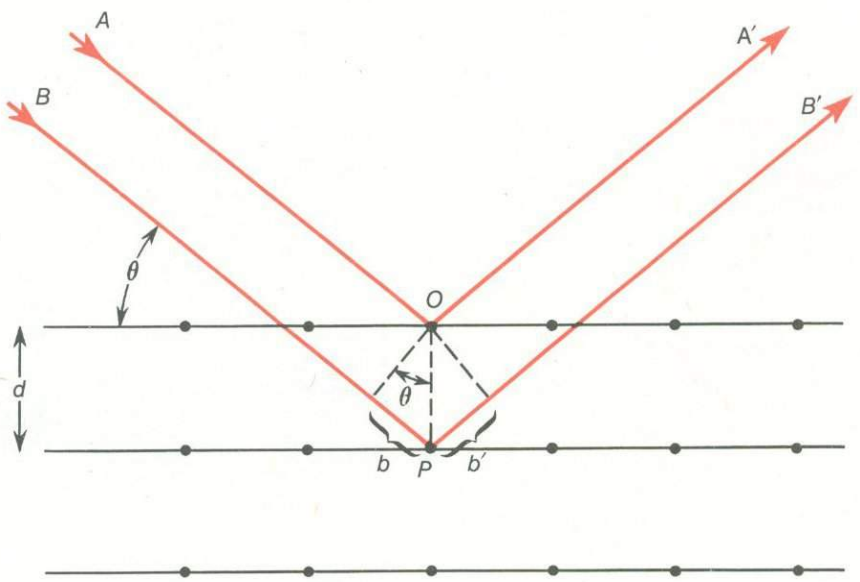


Рис. 10.10 *Иллюстрация к выводу уравнения Брэггов.*

волн. Это условие и приводит к *уравнению Брэггов*

$$n\lambda = 2d \sin\theta \qquad (10.1)$$

где θ — угол, под которым наблюдается дифракция, λ — длина волны рентгеновских лучей, а n — целое число (1, 2, 3, ...), указывающее порядок дифракционного максимума. Наблюдение дифракционных максимумов различного порядка позволяет определить структуру кристаллического вещества.

Исторически использованию рентгеновских лучей для анализа кристаллической структуры предшествовало использование кристаллов для измерения длины волны рентгеновских лучей. До 1912 г. о длине волны рентгеновских лучей было известно только то, что она короче длины волны видимого и ультрафиолетового излучения. Для измерения длины волны рентгеновских лучей не существовало подходящего метода. Однако к тому времени было уже достаточно хорошо установлено значение числа Авогадро и, зная молярный объем NaCl (27 $см^3$/моль), несложно было рассчитать расстояние между ионами в кристалле NaCl — оно должно быть равно 2,8 А. В 1912 г. Макс фон Лауэ предложил использовать кристалл NaCl в качестве дифракционной решетки для наблюдения дифракции рентгеновских лучей. Эксперименты, основанные на его предложении привели к первому практическому использованию явления дифракции рентгеновских лучей и позволили измерить их длину волны, основываясь на данных о строении кристалла.

С тех пор дифракция рентгеновских лучей на кристаллах используется главным образом для изучения кристаллической структуры. Длина волны рентгеновского излучения, получаемого с помощью мишеней из различных металлов, к настоящему времени уже хорошо известна. В частности, длина волны рентгеновских лучей, испускаемых медной мишенью при бомбардировке ее электронами и чаще всего используемых при исследованиях структуры кристаллов, равна 1,539 Å.

Дифракционный рентгеноструктурный анализ может осуществляться двумя способами — на крупных кристаллах (монокристаллах) или порошкообразных (поликристаллических) образцах. Рассеиваемые от кристаллов рентгеновские лучи регистрируют на фотографической пластине либо каким-нибудь счетчиком, например сцинтилляционным или счетчиком Гейгера. Дифракционная картина при рассеянии рентгеновских лучей на монокристалле (рис. 10.11) представляет собой совокупность пятен, возникающих в результате отражения лучей от различных плоскостей кристалла при его вращении относительно падающего пучка рентгеновских лучей. В отличие от этого в порошкообразном образце имеется множество кристалликов, ориентированных под всевозможными углами, и в результате отражения рентгеновских лучей от различных кристаллических плоскостей всех этих кристалликов возникает ряд конусообразных пучков рассеянных лучей. Для проведения рентгеноструктурного анализа достаточно использовать лишь небольшие сегменты этих конусов; на рис. 10.12 показано, как выглядят эти сегменты при записи дифракционной картины на фотографической пленке. Углы θ дифракционных максимумов определяются по данным о размерах камеры или о положении счетчика, регистрирующего рассеянное излучение.

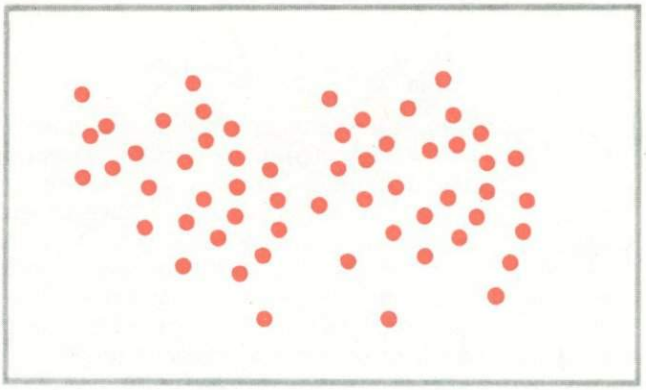


Рис. 10.11. *Рентгенограмма монокристалла натролита — природного цеолита. (По данным Schmitt R. A., Hopkins T. E.)*



Рис. 10.12. *Дифракция рентгеновских лучей на порошкообразном образце.*

Пользуясь уравнением Брэггов, вычислим расстояние между плоскостями кристалла, который при рассеянии рентгеновского излучения, полученного от трубки с медной мишенью (λ = = 1,539 А), дает дифракционный максимум первого порядка под углом $\theta = 22{,}5°$. Полагая в уравнении Брэггов $n = 1$, имеем

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin\theta},$$

откуда

$$d = \frac{1{,}539\ \text{Å}}{2(\sin 22{,}5^\circ)} = \frac{1{,}539\ \text{Å}}{2(0{,}383)} = 1{,}98\ \text{Å}.$$

За рассеяние рентгеновских лучей, попадающих в кристалл, ответственны электроны атомов кристалла. Интенсивность дифракционных максимумов рассеяния определяется плотностью электронов в атомах тех кристаллических плоскостей, от которых происходит рассеяние. Расшифровывая картину дифракционных максимумов, кристаллографы устанавливают расстояние между плоскостями кристалла, степень их заполнения атомами, размеры элементарной ячейки и получают полное представление о структуре кристалла. Дифракция рентгеновских лучей позволяет исследовать не только такие кристаллические вещества, как различные соли, но также широко используется для установления областей кристалличности в полимерах, например в резине (растянутая резина более кристаллична, чем нерастянутая). Исследование с помощью дифракции рентгеновских лучей белков и других биохимически важных веществ принесло огромную пользу при установлении их строения. Классическим примером возможностей рентгеноструктурного метода является расшифровка с его помощью строения столь сложного вещества, как дезоксирибонуклеиновая кислота (см. гл. 28).

Разумеется, для целей данной книги наибольший интерес представляют результаты подобных исследований, а не подробности того, каким образом устанавливаются кристаллические структуры.

10.5. Типы кристаллических веществ

Существует множество кристаллических веществ различных типов, различия между которыми обусловлены несколькими факторами. До сих пор мы описывали кристалл как пространственную решетку, в узлах которой находятся атомы или частицы шаровой формы. На самом же деле узлы кристаллической решетки часто бывают заняты вовсе не шарообразными частицами. Мы уже упоминали о том, что в кристаллах металлических веществ число ближайших соседей может изменяться от 12 до 6, однако во многих кристаллических веществах это число равно всего лишь 4.

Другим фактором, определяющим различия в структуре кристаллов, является характер сил взаимодействия между частицами кристалла. В кристаллах металлов о таких силах говорят как о *металлической связи* (см. гл. 22); в кристаллах различных солей осуществляется *ионная связь*; другие кристаллические вещества существуют в результате *ковалентной связи* между образующими их частицами. Форма и размеры частиц также оказывают сильное влияние на тип образуемых ими кристаллов, а если в состав кристалла входят частицы двух или трех различных сортов, его структура может оказаться очень сложной.

Рассмотрим теперь некоторые, наиболее распространенные типы кристаллов и выясним, какое влияние оказывают на их строение перечисленные факторы.

Кристаллическая решетка дает представление о правильном расположении атомов, ионов или молекул в кристаллическом веществе, но не позволяет объяснить многие его свойства. Она почти не дает сведений о силах, действующих между атомами, ионами или молекулами; вместе с тем различия между некоторыми типами кристаллических веществ обусловлены главным образом природой сил взаимодействия между образующими их частицами.

Самые слабые силы взаимодействия между частицами существуют в *молекулярных кристаллах*, к числу которых относятся, например, кристаллы диоксида углерода, серы, бензола, иода и азота. Эти вещества состоят из молекул, слабо взаимодействующих друг с другом. Взаимодействие между их молекулами относится к такому же типу, который описывается поправочным членом a/V^2 в уравнении Ван-дер-Ваальса. В кристаллических веществах рассматриваемого типа расположение молекул определяется в основном их формой, дипольным моментом и поляризуемостью. Поскольку силы межмолекулярного взаимодействия невелики, для молекулярных кристаллов характерны низкие температуры плавления или сублимации, мягкость или хрупкость, а также необычайно высокое давление паров над их поверхностью. Наличие запаха у таких твердых веществ, как камфора, нафталин или иод, свидетельствует о том, что их молекулы легко испаряются с поверхности твердого вещества. Электропроводность молекулярных кристаллов очень мала, потому что в их молекулах существует ковалентная связь, и способность электронов перемещаться между молекулами оказывается чрезвычайно низкой.

На свойства некоторых молекулярных кристаллов, особенно льда, оказывает большое влияние дипольное взаимодействие, называемое водородной связью (см. гл. 8). Хотя водородная связь далеко не так сильна, как ковалентная связь, ее образование оказывает заметное влия-

ние на структуру кристаллов и их физические свойства. Например, лед имеет температуру плавления 0°С, в то время как H_2S, в котором почти не возникает водородных связей, плавится при температуре −82,9°С. Далее, структура кристаллов льда такова, что каждая молекула в них окружена тетраэдром из четырех таких же соседних молекул (рис. 10.13), в то время как H_2S кристаллизуется с образованием кубической плотноупакованной решетки. Ажурная структура льда подвержена воздействию давления, чем и объясняется тот факт, что повышение давления понижает температуру плавления льда. При очень высоких давлениях обычная структура льда сменяется более плотными кристаллическими формами. Наличие водородных связей оказывает очень большое влияние на кристаллическую структуру белков, многих кислот и гидратов солей.

В кристаллических веществах другого типа действуют большие силы кулоновского (электрического) взаимодействия между образующими их частицами. Твердые вещества этого типа называются *ионными кристаллами*. В качестве примера можно привести многие известные соли, скажем NaCl или KCl. Поскольку электрическое поле, создаваемое каждым ионом, обладает ненаправленным характером, в ионных кристаллах положительные ионы со всех сторон окружены отрицательными ионами и, наоборот, отрицательные ионы окружены положительными ионами. В большинстве простых солей вокруг каждого иона располагается по шесть или восемь ионов с зарядом противоположного знака, причем это число зависит от относительных размеров катиона и аниона. Как правило, если отношение этих радиусов, $r_{\text{катион}}/r_{\text{анион}}$, находится в пределах от 0,73 до 0,41, ионный кристалл имеет такую же структуру, как NaCl, с числом ближайших соседей каждого иона, равным шести (рис. 10.14). При бóльших значениях отношения ионных радиусов у каждого иона оказывается восемь ближайших соседей с зарядами противоположного знака, как это показано для кристаллической структуры CsCl на рис. 10.15.

Разберемся подробнее в том, почему кристаллическая структура обычных бинарных солей определяется относительными размерами катиона и аниона. Решающим фактором, оказывающим влияние на число ближайших соседей каждого иона, является геометрия их расположения. Рассмотрим, например, кристаллическую структуру типа CsCl (изображенную на рис. 10.15), в которой каждый ион Cs^+ окружен восемью ионами Cl^-. Подсчитаем критическую величину отношения радиусов катиона и аниона ($r_{\text{катион}}/r_{\text{анион}}$), при которой еще может осуществляться такая структура. Если анионы соприкасаются друг с другом и имеют радиус a, то длина ребра элементарной ячейки тако-

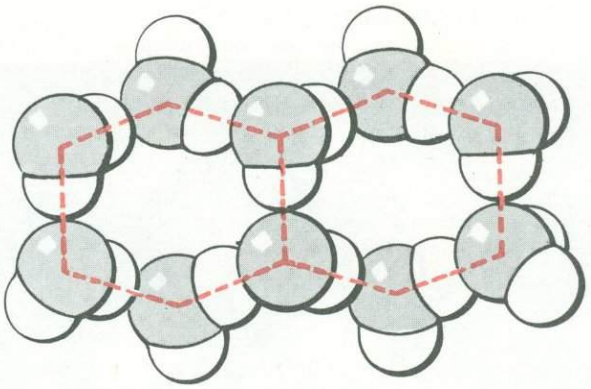


Рис. 10.13. *Структура кристалла льда.*

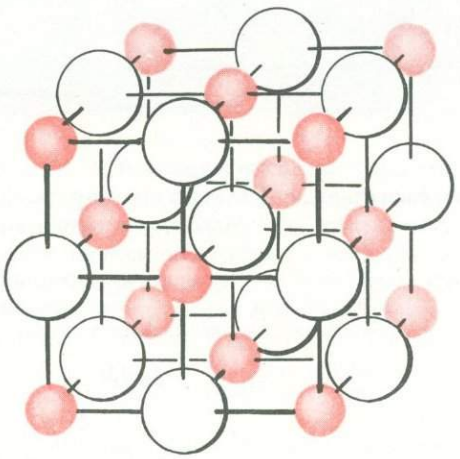


Рис. 10.14. *Структура кристалла хлорида натрия.*

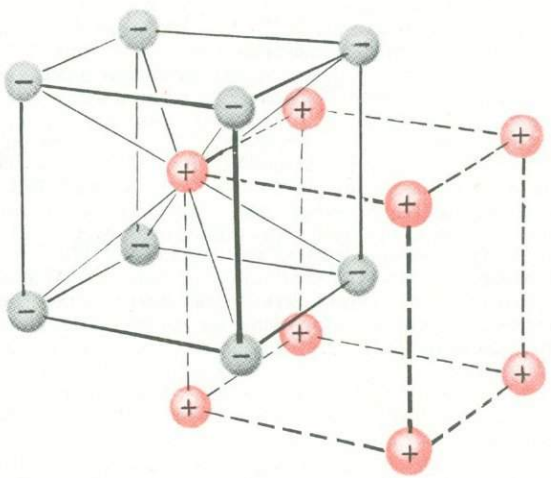
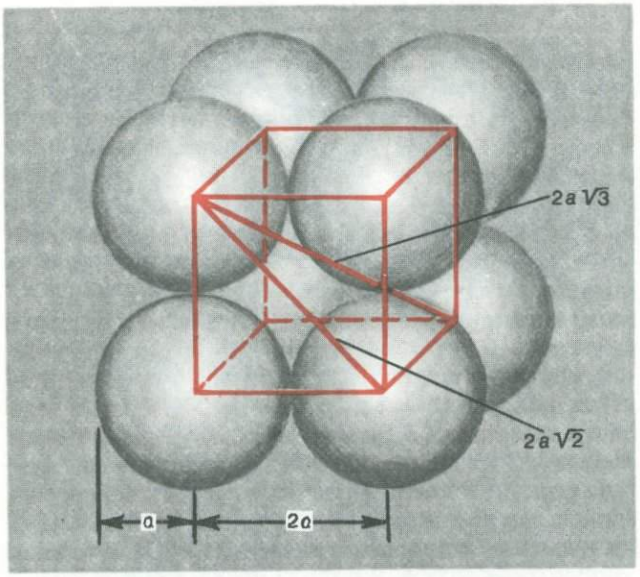


Рис. 10.15. *Структура кристалла хлорида цезия.*

го кристалла должна быть равна $2a$



Эта элементарная ячейка представляет собой куб; длина диагонали его грани равна $2a\sqrt{2}$, а длина пространственной диагонали куба составляет $2a\sqrt{3}$. Максимальный диаметр дырки внутри рассматриваемого куба, где должен помещаться катион, равен длине его пространственной диагонали минус $2a$, т. е. $2a\sqrt{3} - 2a$, или $2a(\sqrt{3} - 1)$, и, следовательно, отношение ионных радиусов оказывается равным

$$\frac{a(\sqrt{3} - 1)}{a} = \sqrt{3} - 1 = 0{,}732.$$

Эта величина дает предельно допустимое отношение для структуры рассматриваемого типа. При меньшей величине отношения ионных радиусов должна осуществляться структура типа NaCl (см. рис. 10.14) с числом ближайших соседей, равным шести. Среди кристаллов бинарных солей со структурой типа CsCl не известно ни одного с отношением ионных радиусов, меньшим 0,732. Однако существует несколько веществ с кристаллической структурой типа NaCl, у которых отношение $r_{\text{катион}}/r_{\text{анион}}$ несколько превышает 0,732. В целом, если отношение ионных радиусов находится в пределах между 0,732 и 0,41, преобладающей является структура типа NaCl. При отношении $r_{\text{катион}}/r_{\text{анион}}$, меньшем 0,41, возникают структуры с числом ближайших соседей, равным четырем, подобные структуре алмаза (рис. 10.16).

На первый взгляд может показаться, что кристалл NaCl обладает простой кубической структурой, а кристалл CsCl — объемноцентрированной кубической структурой. Ни то, ни другое не верно. Структура кристалла хлорида натрия представляет собой комбинацию двух «вложенных» одна в другую кубических гранецентрированных решеток; в узлах одной из этих решеток находятся ионы натрия, а в узлах другой — хлорид-ионы. У каждого из этих ионов имеется по шести ближайших соседей с зарядами противоположного знака. В кристалле CsCl ионы цезия расположены в узлах простой кубической решетки, а хлорид-ионы — в узлах другой такой же решетки; обе решетки также «вложены» друг в друга. Каждый ион окружен восемью ближайшими соседями с зарядами противоположного знака. Рассмотренные типы решеток настолько часто встречаются и у других веществ, что их принято называть решетками типа хлорида натрия и типа хлорида цезия.

Силы, соединяющие частицы ионного кристалла в единое целое, очень велики, поэтому многие свойства таких кристаллов значительно отличаются от свойств молекулярных кристаллов. Как правило, вещества ионного типа имеют высокие температуры плавления и кипения и характеризуются чрезвычайно низким давлением паров; они растворяются только в наиболее полярных растворителях. Хотя ионным веществам приписывают обычные формулы (например, NaCl, CaF_2, $Al_2(SO_4)_3$ и т. д.), сведения о строении их кристаллов не дают никаких оснований считать, что они обладают молекулярным составом. В связи с этим следует напомнить, что формулы ионных веществ отражают лишь брутто-состав ионных частиц. На основании формул нельзя сделать выводы о расположении частиц в веществе или о его молекулярном составе.

В исключительных обстоятельствах, например в паровой фазе над расплавом соли, удается обнаружить отдельные пáры ионов, которым действительно соответствуют формулы NaCl или $(NaCl)_2$, но такие образования обладают очень небольшой продолжительностью жизни. Поскольку электропроводность ионных систем определяется миграцией ионов, отсутствие проводимости у ионных кристаллов (они относятся к изоляторам, или диэлектрикам) свидетельствует о том, что образующие их ионы не могут

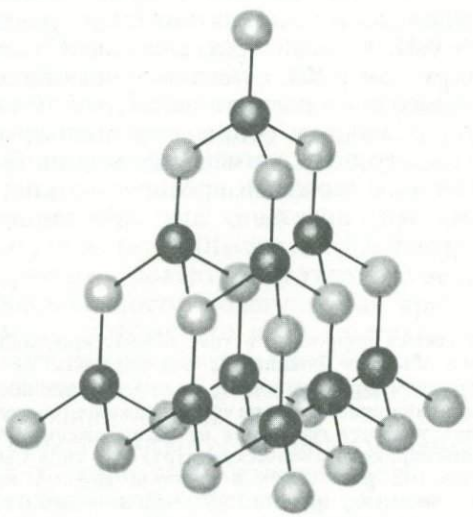
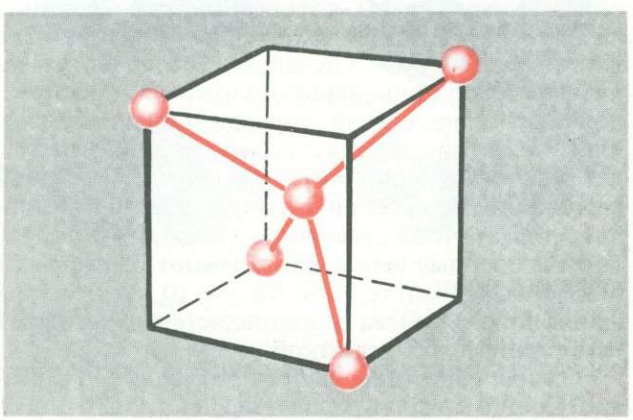


Рис. 10.16. *Структура кристалла алмаза. Длина всех связей* C—C *равна 1,54 Å.*

свободно мигрировать в сторону от своих равновесных положений в узлах кристаллической решетки.

Кристаллические структуры, частицы которых соединяются друг с другом в результате обобществления электронных пар, относятся к совершенно иному типу твердых веществ, называемых *ковалентными кристаллами*. Силы взаимодействия между атомами в таких кристаллах аналогичны силам, действующим между атомами в ковалентных молекулах, как, например, CO_2, CCl_4 или NH_3. Однако ковалентные кристаллы в отличие от молекул простираются на несравненно большие расстояния во всех трех измерениях, и поэтому говорят, что в них существует протяженный трехмерный каркас ковалентных связей между соседними атомами. Наиболее известным представителем ковалентных кристаллов является алмаз (рис. 10.16). В кристаллической структуре алмаза каждый атом углерода ковалентно связан с четырьмя соседними атомами углерода, располагающимися вокруг него в тетраэдрической конфигурации. Ориентация четырех возникающих в этом случае связей ничем не отличается от существующей в молекулах с простыми углерод-углеродными связями, поэтому весь кристалл алмаза можно рассматривать как одну молекулу. Поскольку протяженность системы углерод-углеродных связей в алмазе чрезвычайно велика, этот кристалл и подобные ему кристаллические ковалентно связанные вещества иногда называют *гигантскими молекулами*.

Алмазоподобной кристаллической структурой обладают многие вещества, например флюорит (CaF_2), рутил (TiO_2), различные сульфиды, селениды и теллуриды щелочных металлов. Эта структура относится к кубической системе, однако в ней остаются незанятыми некоторые узлы кристаллической решетки. Алмазоподобную структуру можно вписать в кубическую решетку, так что каждый атом и четыре его ближайших соседа точно впишутся в куб

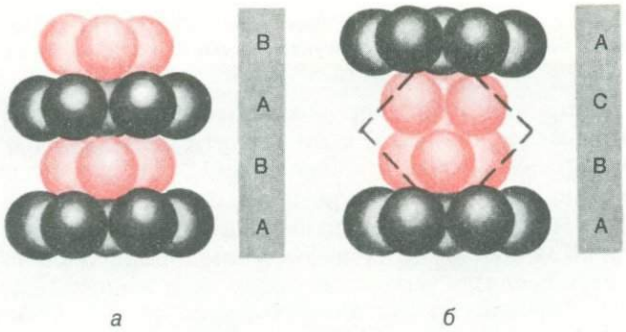


Однако, чтобы лучше представить себе эту структуру, следовало бы изобразить на рисунке восемь подобных ячеек.

Еще одним примером ковалентного кристалла, который также можно отнести к гигантским молекулам, является кварц SiO_2. В кристалле кварца каждый атом кремния ковалентно связан с четырьмя окружающими его атомами кислорода. Каждый из этих атомов кислорода в свою очередь связан с атомами кремния, и таким образом через весь кристалл простирается непрерывный каркас связей Si—O—Si. Подробное расположение атомов существует в многочисленных силикатных минералах, в которых структурные группы SiO_4^{4-} соединяются друг с другом, образуя одномерные цепи, двумерные слои или трехмерный каркас. В глинах, слюдах и других минералах плоские слои, состоящие из групп SiO_4^{4-}, ковалентно связаны с чередующимися с ними плоскими слоями гидроксида алюминия $Al_2(OH)_6$, образуя структуры, подобные слоеному пирогу. Кристалл полевого шпата содержит трехмерный каркас чередующихся групп оксида алюминия и оксида кремния, ковалентно связанных в одну гигантскую молекулу (см. гл. 21).

Наконец, существуют еще *металлические кристаллы*, в которых атомы металла образуют *плотноупакованные структуры*, где не обнаруживается никакой видимой связи с их валентностью. Плотноупакованные структуры можно представить себе, рассматривая различные способы предельно тесной укладки шаров. Взаимодействие, удерживающее атомы металла в едином кристалле, называется *металлической связью*. В качестве примера рассмотрим строение кристалла серебра: в его решетке, состоящей из ионов серебра, присутствует такое же число электронов. Эти электроны очень подвижны, что объясняет высокую электропроводность серебра. Взаимодействие решетки из положительных ионов металла с «электронной решеткой» в какой-то мере объясняет природу металлической связи. Более подробное объяснение металлической связи будет дано в гл. 22.

Существуют два типа плотноупакованных структур. В гексагональной плотноупакованной структуре атомы располагаются в плотноупакованных слоях, чередующихся друг с другом по типу ABAB..., как это показано на рис. 10.17, *а*. В кубической плотноупакованной структуре атомные слои чередуются несколько по-иному. В данном случае лишь четвертый по счету слой содержит атомы, расположенные точно над атомами первого слоя, так что возникает чередование слоев типа ABCABC..., показанное на рис. 10.17,*б*. Атомы кубической плотноупакованной



а *б*

Рис. 10.17. *Гексагональная (а) и кубическая (б) плотнейшие упаковки.*

структуры одновременно оказываются расположенными в узлах кубической гранецентрированной решетки (см. рис. 10.5), частично показанной пунктирными линиями на рис. 10.17,*б*.

Существуют также металлические кристаллы с кубической объемноцентрированной решеткой (см. рис. 10.5), к их числу относятся щелочные металлы, α-модификация железа и др. Гексагональная и кубическая плотноупакованные структуры больше всего распространены среди металлов.

Описанные структуры позволяют объяснить многие свойства металлов. Например, хорошая ковкость таких металлов, как серебро или медь, обусловлена тем, что в их кристаллах слои атомов способны скользить вдоль так называемых *плоскостей скольжения*. Плоскости скольжения располагаются наиболее регулярно и имеются в наибольшем количестве в кристаллах с кубической плотноупакованной структурой, которой обладают наиболее ковкие и пластичные металлы. Наличие в металле небольшого количества примесей, как, например, в сплавах, означает появление в их кристаллической решетке атомов другого размера. Такие неоднородности могут очень сильно искажать плоскости скольжения и препятствовать скольжению одних атомных плоскостей вдоль других. Наиболее ярким примером такого влияния служит сплав меди с небольшим ($< 1\%$) количеством бериллия. Этот сплав обладает такой твердостью и упругостью, что из него получаются прекрасные пружины; вместе с тем хорошо известно, что медь — довольно мягкий и податливый металл.

Некоторые металлы в зависимости от условий могут существовать в разных кристаллических формах. Железо при комнатной температуре имеет кубическую объемноцентрированную решетку, однако при повышении температуры до 910° С последняя изменяется до кубической гранецентрированной структуры. При последующем охлаждении железа оно снова переходит в прежнюю форму. При этом выделяется тепло и плотность железа уменьшается.

Таблица 10.2. *Свойства кристаллических веществ с различным типом связи.*

Связь в кристалле	Примеры веществ	Типичные свойства
Молекулярная (вандерваальсово взаимодействие)	CO_2, NH_3, C_6H_6, I_2, N_2, S_8	Низкая температура плавления, склонность к сублимации, хрупкость, электроизоляционные свойства
Ионная (кулоновское взаимодействие)	NaCl, KNO_3, CaF_2, $Cu \cdot 5H_2O$	Высокая температура плавления, хрупкость, наличие электропроводности только в расплавленном состоянии
Ковалентная (гигантские молекулы)	C (алмаз), SiO_2	Высокая температура плавления, электроизоляционные свойства (возможна небольшая проводимость)
Металлическая	Все металлы	Умеренно высокая температура плавления, очень хорошая проводимость, ковкость, пластичность

Свойства кристаллических веществ различных типов перечислены в табл. 10.2.

10.6. Аморфные вещества

Большинство веществ при охлаждении ниже температуры плавления переходят в кристаллическую форму. Но некоторые вещества, как, например, стекло, вар и многие органические полимеры, особенно при быстром охлаждении, не способны достичь той степени упорядоченности, которая характерна для кристаллических решеток. Из-за того, что их молекулы обладают большими размерами, причудливой формой и недостаточно большой подвижностью, эти вещества образуют структуры, которые иногда называют *переохлажденными жидкостями* или *стеклами*. В таких структурах ближайшие соседи могут занимать почти правильные положения в решетке, но следующие соседи гораздо больше отклоняются от правильных положений в решетке, и поэтому за пределами одной элементарной ячейки в расположении частиц не удается установить достаточной степени упорядоченности. Подобные твердые вещества называют *аморфными* (бесформенными) телами. На рис. 10.18 структура аморфного вещества сопоставляется с настоящей кристаллической решеткой.

Самое известное аморфное вещество — стекло. Состав стекол изменяется в настолько широ-

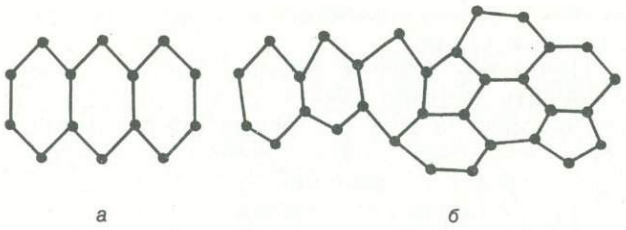


Рис. 10.18. *Кристаллическое (а) и аморфное (а) твердые вещества.*

ких пределах, что подобные вещества, находящиеся, как говорят, в стеклообразном состоянии, вообще не следовало бы относить к конкретным химическим соединениям. Прочность, твердость и сопротивление к сдвиговым нагрузкам подобных веществ составляют одну из важных нерешенных проблем науки, занимающейся исследованиями твердого состояния. Способность стекла к медленному течению обнаруживается на таком явлении: старые оконные стекла, простоявшие около сотни лет, оказываются в своей нижней части чуть толще, чем в верхней. При отжиге стекла структурные частицы получают возможность постепенно изменять свою ориентацию, и в результате внутри стекла возникают области кристалличности. Отличительное свойство стекол и других аморфных веществ — отсутствие у них определенной температуры плавления. Они просто размягчаются в довольно значительном температурном интервале, чем напоминают жидкости, вязкость которых понижается по мере повышения температуры. Поскольку вязкость жидкости может служить мерой величины сил взаимодействия между ее частицами, а также зависит от формы и размеров этих частиц, наличие интервала размягчения у аморфных веществ можно объяснить происходящим при соответствующих температурах резким уменьшением сил, которые удерживают вещество в твердом состоянии.

Еще одним примером аморфного вещества является сера. Аморфную серу получают при охлаждении расплава до комнатной температуры. В кристаллической сере содержатся кольцевые молекулы S_8, которые в аморфном состоянии раскрываются и соединяются друг с другом, образуя длинные спирали (рис. 10.19). Если аморфная сера находится в течение нескольких дней при комнатной температуре, она превращается в кристаллы ромбической структуры, состоящие из молекул S_8.

В аморфных структурах резины и других органических полимеров часто имеется некоторое количество водородных связей.

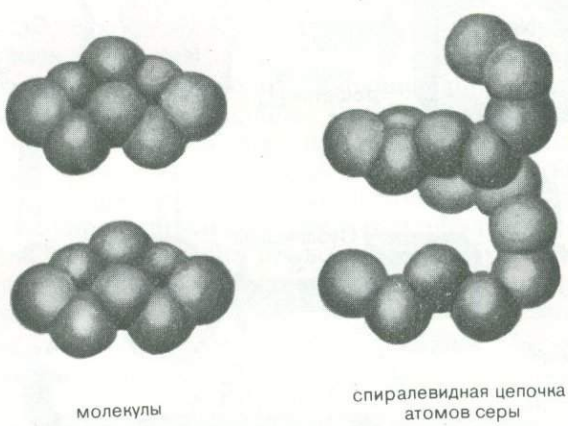


Рис. 10.19. *Молекулы S_8 и спиралевидная структура аморфной серы.*

10.7. Энергия кристаллической решетки

Сопротивление кристаллов попыткам их разрушения свидетельствует о том, что их решетке присуща определенная энергия связи. В ионных кристаллах эта энергия может быть объяснена наличием уже рассмотренных выше сил трех различных типов — кулоновских, вандерваальсовых и сил отталкивания между частицами, обусловленных взаимодействием электронных оболочек ионов. На коротких расстояниях преобладающую величину имеют силы отталкивания, а на больших расстояниях между ионами силы притяжения преобладают над силами отталкивания (рис. 10.20). Следовательно, должно существовать такое равновесное расстояние (r_0), на котором ионы в кристаллической решетке находятся в состоянии наибольшей устойчивости. Энергия кристаллической решетки по существу представляет собой понижение потенциальной энергии ионов, возникающее, когда они сближаются до равновесного положения относительно друг друга. Эта энергия численно равна, но противоположна по знаку энергии, необходимой для полной диссоциации кристалла на составляющие его ионы.

Энергию кристаллической решетки можно вычислить на основании учета зарядов ионов, расстояний между ними, числа и расположения ионов в элементарной ячейке, отталкивания электронных оболочек и других факторов, в частности вандерваальсовых сил. (Энергии решетки некоторых ионных кристаллов приведены в табл. 8.2.)

Представление об энергии кристаллической решетки находит важное применение при рассмотрении так называемого цикла Борна — Габера.

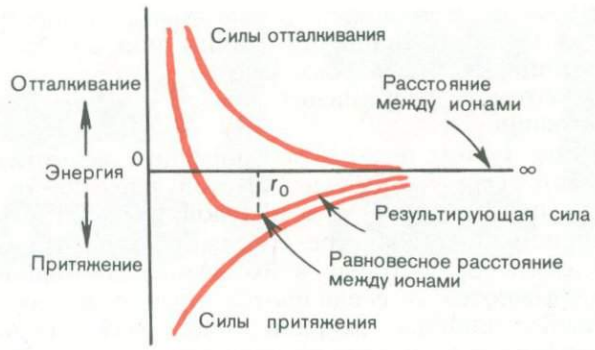


Рис. 10.20. *Энергия взаимодействия ионов в кристалле.*

При составлении такого цикла рассматривается энергия, соответствующая переходу кристалла в газообразные ионы, затем в газообразные атомы и, наконец, снова в твердый кристалл. Например, для хлорида натрия получается такая последовательность стадий:

$$Na^+(г.) + Cl^-(г.) \rightarrow NaCl(кр.)$$

U_0 = Энергия решетки = -184 ккал/моль (энергия выделяется)

$$Na(г.) \rightarrow Na^+(г.) + e^-$$

I = Энергия ионизации = 118 ккал/моль (энергия поглощается)

$$Cl(г.) + e^- \rightarrow Cl^-(г.)$$

E = Сродство к электрону = -87 ккал/моль (энергия выделяется)

$$Na(тв.) \rightarrow Na(г.)$$

S = Теплота сублимации = 26 ккал/моль (энергия поглощается)

$$\frac{1}{2}Cl_2(г.) \rightarrow Cl(г.)$$

$\frac{1}{2}D$ = Теплота диссоциации = 29 ккал/моль (энергия поглощается)

$$Na(тв.) + \frac{1}{2}Cl_2(г.) \rightarrow NaCl(кр.)$$

Q = Теплота образования = -98 ккал/моль (энергия выделяется).

Энергетические эффекты рассмотренных стадий цикла связаны между собой следующим соотношением:

$$Q = U_0 + I + E + S + \frac{1}{2}D,$$

а знаки этих эффектов подчиняются такому правилу: *выделяемая энергия считается отрицательной, а поглощаемая энергия — положительной.* Указанные стадии цикла схематически изображены на рис. 10.21, где каждому буквенному обозначению соответствует энергия соответствующей стадии.

Пользуясь циклом Борна — Габера, можно вычислить энергию любой его стадии, если известны энергии всех остальных стадий. Например, нередко бывает очень трудно измерить сродство к электрону какого-нибудь элемента; вместе с тем все остальные входящие в цикл Борна — Габера данные можно с достаточной точностью определить экспериментальным путем. Это позволяет вычислить, скажем, сродство к электрону хлора, пользуясь данными об энергиях остальных стадий цикла

$$E = -U_0 - I - S - \frac{1}{2}D + Q,$$

откуда

$E = 184 - 118 - 26 - 29 - 98 = -87$ ккал/моль (энергия выделяется).

Наиболее точные измерения величины E для хлора дают значение -86 ± 1 ккал/моль, что с учетом трудности этих измерений находится в хорошем соответствии с полученной нами оценкой. Очевидно, применение цикла Борна — Габера к хлориду натрия полностью оправдано.

Однако применение цикла Борна — Габера к другим солям, особенно к тем, у которых имеются частично ковалентные связи, приводит к заметным несоответствиям. Это как раз и свидетельствует о смешанном характере химической связи в кристалле. Например, энергия решеток некоторых солей серебра, скажем AgCl, отличается на 5% от вычисленного значения. Это приписывается частично ковалентному характеру связи в кристалле AgCl.

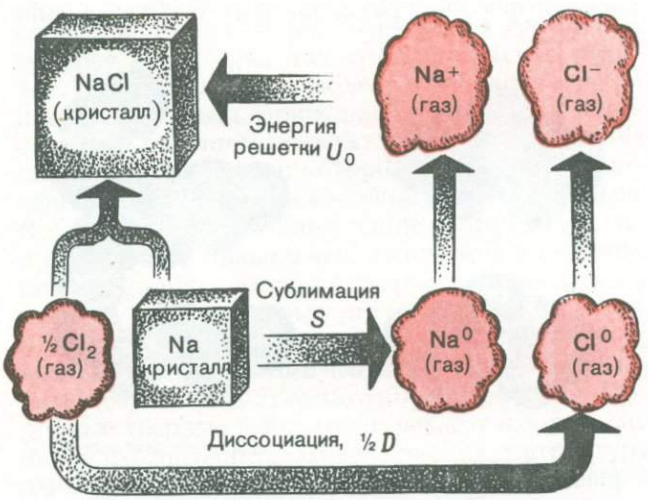


Рис. 10.21. *Цикл Борна — Габера.*

10.8. Дефекты в кристаллах

Кристаллы с идеально правильной структурой редко встречаются на практике. Большинство твердых кристаллических веществ обладает дефектами структуры как в микроскопических, так и макроскопических масштабах. К числу таких дефектов относятся отсутствие катионов или анионов в их обычных положениях, замещение ионов примесями, а в более крупных масштабах — нарушения правильной геометрии кристаллической решетки.

При наличии очень небольших, но контролируемых количеств примесей в правильной кристаллической решетке, либо при небольшом избытке одного из компонентов твердого вещества, или же просто при наличии вакансий в кристаллической решетке образуются так называемые *дефектные кристаллы*. Каждый из таких дефектов — примесь, избыточный компонент или вакансия — обусловливает недостаток или избыток валентных электронов, необходимых для образования связи между частицами кристалла, и поэтому придает веществу новые свойства. Например, в кристалле элементарного кремния атом кремния может быть замещен атомом алюминия, что обусловливает недостаток в один электрон, поскольку атом алюминия имеет только три валентных электрона, а атомы кремния — четыре. Появление в решетке атома, которому недостает валентных электронов для образования должного числа ковалентных связей, приводит к образованию электронной вакансии, или так называемой дырки. При наложении на кристалл электрического потенциала дырка начинает мигрировать и в результате у кристалла появляется особый вид электропроводности; подобные кристаллы называют *полупроводниками*. Если замещающий атом обладает избытком электронов, лишние электроны не принимают участия в образовании ковалентных связей и могут свободно перемещаться по кристаллу под влиянием приложенного внешнего потенциала. Такой полупроводник относится к *n*-типу (его проводимость обусловлена наличием свободных отрицательных зарядов, «отрицательный» по-английски negative), а полупроводники с недостатком электронов относятся к *p*-типу (их проводимость обусловлена наличием свободных положительных зарядов — дырок, «положительный» по-английски positive). Строение полупроводников этих типов схематически изображено на рис. 10.22.

Следует отметить, что ни один из рассмотренных дефектных кристаллов в целом не несет электрического заряда. Просто в их кристаллической решетке имеются такие места, где количество валентных электронов у атомов не полностью соответствует обычным требованиям к насыщению валентности.

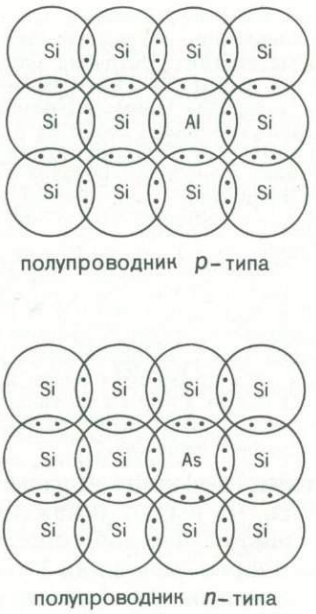


Рис. 10.22. *Модели полупроводников различных типов.*

Сочетание полупроводников *n*-типа и *p*-типа дает комбинации вида *n-p-n* или *p-n-p* с особыми граничными свойствами, определяющими ту или иную подвижность дырок и электронов. Включение подобных устройств в электрические цепи позволяет осуществлять выпрямление или усиление протекающего в них электрического тока. Такие устройства называются транзисторами.

В дефектных кристаллах другого типа, где имеется избыток одного из компонентов, также образуется избыток или, наоборот, дефицит валентных электронов. Например, если хлорид натрия кристаллизуется из расплава NaCl, в котором содержится небольшое количество металлического натрия, в кристаллическую решетку местами встраиваются не ионы, а атомы натрия. Там, где это происходит, возникает избыточный электрон по сравнению с числом электронов, необходимых для насыщения валентности. Образующийся кристалл обладает поэтому необычными электрическими и магнитными свойствами, а кроме того, нередко меняет окраску по сравнению с кристаллом чистой соли.

Выращивание дефектных кристаллов с контролируемыми свойствами особенно остро ставит проблему получения высокочистых материалов. Существует несколько способов получения настолько чистых материалов, что в них содержится не более одной стомиллионной части примеси. Один

из этих способов, называемый *зонной плавкой*, заключается в постепенном плавлении небольшого образца очищаемого вещества в форме стержня. Источник тепла перемещается вдоль стержня так, чтобы каждая его часть сначала расплавилась, а потом затвердела. Примеси обычно понижают температуру плавления основного вещества и легко переходят из кристалла в расплав. В результате после нескольких прохождений источника тепла вдоль образца в одном и том же направлении расплавленная зона вбирает в себя большую часть примесей, и они постепенно накапливаются на нижнем конце стержня.

Например, 30 прохождений расплавленной зоны вдоль алюминиевого стержня длиной около 2,5 см позволяют получить алюминий со степенью чистоты 99,9995%. После этого при необходимости получить полупроводник (дефектный кристалл) в чистое вещество добавляется нужная примесь и расплавленная зона проводится вдоль кристаллического стержня сначала в одном, а затем в противоположном направлении. Это позволяет равномерно распределить нужную примесь по основному веществу.

Иногда дефектные кристаллы не содержат никаких примесей, но имеют искаженную структуру. В узлах кристаллической решетки может недоставать некоторых ионов или атомов. Изменяя условия выращивания кристаллов, удается получить значительное число таких дефектов. Кристаллы с подобными дефектами способны поглощать излучение с большой энергией (например, ультрафиолетовые лучи или электронные пучки), испуская при этом видимое излучение той или иной длины волны в зависимости от конкретного строения кристалла. Это явление называется *флуоресценцией*; оно обнаруживается также и у дефектных кристаллов, содержащих примеси или избыток одного из компонентов. Указанное свойство дефектных кристаллов используется для изготовления люминесцентных ламп и экранов телевизионных трубок.

Упражнения

А

10.1. Руководствуясь данными табл. 10.1, изобразите форму кристалла кварца, который является типичным представителем гексагональных кристаллов. Изобразите также кристалл ромбической серы.

10.2. Принято изображать элементарную ячейку кристалла в декартовой системе координат, начало которой располагается в точке 0,0,0, находящейся в левом нижнем углу передней грани ячейки. Изобразите элементарную ячейку алмазоподобной структуры (кубическая система), в которой атомы занимают положения 1,0,0; 0,1,0; 0,0,1; 1,1,1 и $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$.

10.3. Укажите, каким веществам присущи следующие физические свойства: а) предельная твердость, б) предельная мягкость, в) высокая температура плавления, г) низкая температура плавления, д) хрупкость, е) пластичность, ж) хорошая электро- и теплопроводность. Объясните наличие этих свойств кристаллическим строением вещества.

10.4. Приведите по три примера для каждого из основных типов кристаллических веществ: металлические, ионные, молекулярные и ковалентные вещества. К какому из этих типов относятся так называемые «гигантские молекулы»?

10.5. Известно, что стекло по прошествии больших промежутков времени подвергается некоторым изменениям. Так, стекла, веками простоявшие в окнах старинных соборов, оказываются несколько тоньше в верхней части по сравнению с нижней частью. Объясните это явление, учитывая аморфную природу стекла.

10.6. Поясните значение термина «энергия решетки» в применении к ионному кристаллу.

10.7. В кристаллической структуре большинства веществ содержатся определенные дефекты. Перечислите три типа таких дефектов и укажите, какие свойства придают эти дефекты твердому веществу.

10.8. Запишите уравнение дифракции Брэггов и объясните значение каждого входящего в него члена. Почему расстояние между соседними атомными слоями в кристалле обратно пропорционально синусу угла дифракции?

10.9. Имеют ли ионы в кристалле NaCl при комнатной температуре какую-нибудь кинетическую энергию? Чем может быть обусловлена эта кинетическая энергия?

10.10. В чем заключается основное различие между кристаллическими и аморфными веществами, если судить по строению их кристаллической решетки?

10.11. Какова основная причина, определяющая тип кристаллической решетки у ионных бинарных солей типа NaCl, KCl и CsCl?

10.12. Энергия решетки LiCl равна -200 ккал/моль, а для NaCl -184 ккал/моль. Объясните различие этих величин, учитывая размеры радиусов ионов в указанных солях.

10.13. Опишите типы связей, которыми удерживаются атомы, молекулы или ионы в указанном ниже твердом веществе: а) металл, б) твердый CO_2, в) алмаз, г) NaCl.

10.14. Какими основными особенностями строения металлов объясняется: а) их электропроводность, б) хорошая ковкость и в) теплопроводность?

10.15. На примере обычного стекла поясните различие между кристаллическими и аморфными веществами. Почему у стекла нет резко выраженной температуры плавления?

10.16. Не обращая внимания на ионы Na^+, изображенные на рис. 10.14 темными кружками, рассмотрите расположение в кристаллической решетке NaCl ионов Cl^-, изображенных светлыми кружками. Сравните расположение ионов Cl^- с изображенным на рис. 10.5. Какую решетку образуют в кристалле NaCl ионы Cl^-: кубическую гранецентрированную или кубическую объемноцентрированную?

Б

10.17. Продолжая во все стороны элементарную ячейку алмаза, изображенную на стр. 178, покажите восемь соседствующих друг с другом элементарных ячеек. Затем определите координаты всех атомов на полученном рисунке.

10.18. Под каким углом должен наблюдаться первый дифракционный максимум рассеяния рентгеновских лучей с длиной волны 1,539 Å от атомных плоскостей, расположенных в кристалле NaCl на расстоянии 2,76 Å друг от друга?

10.19. Плотность NaCl 2,163 г/см^3; в элементарной ячейке этого кристалла с ребром длиной 5,64 Å содержатся 4 иона Na^+ и 4 иона Cl^-. На основании этих данных вычислите значение числа Авогадро.

10.20. Медь кристаллизуется с образованием кубической гранецентрированной решетки; ее металлический радиус равен 1,28 Å. Вычислите размеры элементарной ячейки меди и определите угол, под которым должен наблюдаться первый дифракционный максимум рассеяния рентгеновских лучей с длиной волны 1,539 Å от горизонтальных плоскостей элементарной ячейки (см. рис. 10.5), а также от плоскостей, проходящих через диагонали ее противоположных граней, и, наконец, от плоскостей, проходящих через три несоседние вершины ячейки.

10.21. Вещество, состоящее из двух элементов A и B, кристаллизуется с образованием кубической решетки типа хлорида цезия. В элементарной ячейке кристалла атомы A занимают половину вершин куба и центральное положение, а атомы B — остальные вершины. Какова эмпирическая формула этого соединения? Следует иметь в виду, что каждый атом, расположенный в вершине кубической элементарной ячейки, принадлежит ей только на $^1/_8$, так как он одновременно относится еще к семи другим, соседним элементарным ячейкам.

10.22. Определите число ближайших соседей атома в простой гранецентрированной и объемноцентрированной кубических кристаллических решетках. Затем укажите число следующих соседей для каждой из названных структур.

10.23. Объясните различия в электропроводности металлов, ионных кристаллов, молекулярных кристаллов и ковалентных кристаллов, исходя из особенностей химической связи в кристаллах каждого из этих типов.

10.24. Изобразите на диаграмме направление, в котором должны перемещаться электроны на границе *n*-*p*-типа между двумя полупроводниками (граница *n*-*p*-типа выполняет функцию «клапана», позволяющего преобразовывать переменный ток в постоянный).

10.25. Плотность KCl 2,32 г/см^3; этот кристалл имеет такую же структуру, как и NaCl. Определите кратчайшее межъядерное расстояние для атомов K и Cl в этом кристалле.

10.26. Продолжив во все стороны изображение кристаллической структуры CsCl, приведенное на рис. 10.15, покажите, что каждый положительный ион в этом кристалле окружен восемью соседями с зарядами противоположного знака.

10.27. Температура плавления солей NaCl, KCl, RbCl и CsCl равна соответственно 800, 780, 715 и 646°C. Дайте объяснение закономерному уменьшению температуры плавления этих веществ, основываясь на рассмотрении их кристаллической структуры и ионных радиусов.

10.28. Молярный объем твердого неона 13,9 см^3/моль. Исходя из того, что твердый неон обладает кубической плотноупакованной структурой (с кубической гранецентрированной элементарной ячейкой), вычислите его эффективный атомный радиус.

10.29. Межъядерное расстояние в твердом ксеноне равно 4,40 Å. Исходя из того, что твердый ксенон обладает кубической плотноупакованной структурой, определите его молекулярный объем.

10.30. При сублимации твердого вещества должен произойти разрыв связей между всеми ближайшими соседями. Сколько таких связей должно быть разорвано (в расчете на один атом) при сублимации: а) твердого вещества с простой кубической структурой, б) твердого вещества с кубической объемноцентрированной структурой и в) твердого вещества с кубической плотноупакованной структурой?

10.31. Объясните, почему твердый диоксид углерода и твердый оксид кремния, имеющие аналогичные эмпирические формулы CO_2 и SiO_2, столь сильно отличаются по физическим свойствам.

B

10.32. Железо может существовать в двух значительно отличающихся друг от друга формах, переход между которыми осуществляется при 910°C: низкотемпературная альфа-форма характеризуется кубической объемноцентрированной решеткой, а высокотемпературная гамма-форма — кубической гранецентрированной или кубической плотноупакованной решеткой. Поскольку плотноупакованная структура обладает большей плотностью, чем объемноцентрированная, в точке перехода наблюдается заметное изменение плотности железа. Основываясь на этих сведениях, определите, как изменится длина 10-метрового куска железной проволоки при переходе из альфа-модификации в гамма-модификацию (без изменения температуры). Следует учесть, что любое измерение (например, длина) проволоки пропорционально кубическому корню из ее объема.

10.33. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, длина ребра элементарной ячейки кристалла KCl 6,2908 Å. Учитывая, что плотность KCl 1,9893 г/см^3, определите на основании приведенных данных значение числа Авогадро.

10.34. Покажите, что в кубической гранецентрированной структуре незанятый атомами объем должен составлять 25,9% от общего объема. Определите незанятый объем в простой кубической структуре. При этом исходите из предположения, что атомы, являющиеся ближайшими соседями, соприкасаются друг с другом, что незанятый объем представляет собой пространство между атомами и что атомы могут рассматриваться как соприкасающиеся друг с другом твердые шары.

10.35. Для кристаллического KCl экспериментально установлены следующие значения энергии решетки и различных вкладов в нее, соответствующих отдельным стадиям цикла Борна – Габера:

$$U_0 = -168 \text{ ккал/моль},$$
$$I(\mathrm{K} \rightarrow \mathrm{K^+} + e^-) = 100 \text{ ккал/моль},$$
$$D(\mathrm{Cl_2} \rightarrow 2\mathrm{Cl}) = 58 \text{ ккал/моль},$$
$$S[\mathrm{K_{(г.)}} \rightarrow \mathrm{K_{(тв.)}}] = 20 \text{ ккал/моль},$$
$$Q(\mathrm{K} + \tfrac{1}{2}\mathrm{Cl_2} \rightarrow \mathrm{KCl}) = -104 \text{ ккал/моль}.$$

Основываясь на этих данных, вычислите сродство к электрону хлора и выразите полученную величину в электронвольтах.

10.36. Основываясь на величине соотношения ионных радиусов, определите, к какому структурному типу относятся кристаллы KCl, CsI и SrS.

10.37. Некий царь отлил из всего имевшегося у него золота 1000 шаров диаметром 1 см и приказал своему казначею сложить их в ящик кубической формы и таких размеров, чтобы шары заполняли его до отказа. Царь ежедневно встряхивал свой ящик и по тому, что в нем не было слышно громыхания шаров, считал свое золото целым и невредимым. Однако ловкий казначей сначала уложил золотые шары так, что они образовывали плотнейшую упаковку, а впоследствии смог удалять из ящика одну часть шаров за другой, не вызывая подозрений у царя. Какие структуры использовал казначей для укладки шаров и сколько золотых шаров он смог украсть у царя?

10.38. Коэффициент температурного расширения стали около 0,0013% на градус. Если на каком-то участке железнодорожные рельсы имеют длину 0,2 км, как изменяется она зимой (−10°C) по сравнению с летом (+40°C)? Объясните причину наблюдаемого явления.

Список литературы

1. *Johari G. P.*, «Introduction to the Glassy State», J. Chem. Educ. **51** (1), 23–27 (1974). Сопоставление стеклообразного состояния вещества с жидким и кристаллическим состояниями. Описаны особые свойства веществ в стеклообразном состоянии.
2. *Kapecki J. A.*, «An Introduction to X-Ray Structure Determination», J. Chem. Educ. **49** (4), 231–236 (1972). Оборудование и техника рентгеноструктурного метода, а также способы анализа экспериментальных данных, полученных этим методом.
3. *Holden A., Singer P.*, «Crystals and Crystal Growing», Anchor Book-Doubleday, Garden City, N. Y., 1960. Кристаллы и их выращивание.

11. ЖИДКОСТИ

Большинство простых веществ могут существовать в одном из трех агрегатных состояний — газообразном, жидком или твердом. Мы уже познакомились с газовым состоянием, выяснили строение газов и узнали, каким законам они подчиняются; все это привело нас к выводу о наличии в газах слабых сил межмолекулярного взаимодействия, называемых вандерваальсовыми силами. Затем мы установили, что для твердого состояния характерно наличие высокой упорядоченности; здесь мы также столкнулись с межмолекулярными силами, которые существуют в металлах, ионных кристаллах и молекулярных веществах. Теперь настало время обратиться к жидкому состоянию, изучение которого дает еще больше сведений о межмолекулярных силах.

Далеко не все вещества способны существовать в каждом из трех агрегатных состояний. Ряд общеизвестных материалов, например смолы, пластмассы, стекло, дерево или бетон, которые нередко представляют собой сложные смеси, не обнаруживают тех свойств, которые характерны для идеальных газов, жидкостей или твердых тел. Тем не менее мы часто сталкиваемся с веществами, которые могут быть отнесены к жидкостям, и исследование их свойств позволяет углубить наши знания о химической природе вещества.

Характерными свойствами жидкостей являются их текучесть, наличие поверхности и способность принимать форму сосуда, в котором они находятся. Именно по этим свойствам мы опознаем жидкости, где бы они ни находились,— в трубке, бутылке или чашке.

К жидкостям неприменимы те же способы исследования, что и к газам или к твердым телам. Исследование дифракции рентгеновских лучей на жидкостях позволяет получить лишь самое общее представление о их строении. К жидкостям неприменимы законы газового состояния, поскольку объем жидкости лишь незначительно изменяется в зависимости от давления и температуры. Теоретическое описание жидкого состояния еще далеко от своего завершения, однако мы можем рассматривать жидкости как промежуточное состояние между газами и твердыми телами. В самом деле, если повышать температуру жидкости, находящейся под высоким давлением, она в конце концов достигает такой точки, где уже не отличается от сильно сжатого газа. Одновременное существование газового и жидкого состояний оказывается возможным в так называемой *критической точке*, которая будет подробно обсуждаться в данной главе.

Всякую жидкость можно путем испарения превратить в газ, а путем охлаждения — в твердое вещество. Эти и другие свойства жидкого состояния и являются предметом нашего дальнейшего рассмотрения.

11.1. Жидкое состояние

Структура жидкостей имеет много общего со структурой аморфных веществ. В гл. 10 было показано, что стекло можно рассматривать как переохлажденную жидкость, т.е. такую жидкость, молекулы которой имеют недостаточную кинетическую энергию, чтобы совершать свободное движение. Имеются данные, указывающие на то, что молекулы в жидкостях находятся почти столь же близко друг к другу, как и в твердых веществах, однако в жидкостях не обнаруживается распространяющегося на столь большие расстояния порядка, какой наблюдается в кристаллических решетках. Чтобы представить себе строение жидкости, можно видоизменить плотноупакованную модель твердого тела, сместив в ней из своих положений один-два атома и расположив все остальные атомы по возможности упорядоченным образом (рис. 11.1). Возникающая неупорядоченность остальных атомов показывает, к каким далеко идущим последствиям приводят даже небольшие отклонения от полного совершенства плотноупакованной структуры. Очень важно отметить еще одну особенность жидкости по сравнению с твердым веществом: структура жидкости имеет неустойчивый характер, она непрерывно изменяется, в то время как структура твердого кристаллического вещества остается неизменной, если не считать того, что в нем проис-

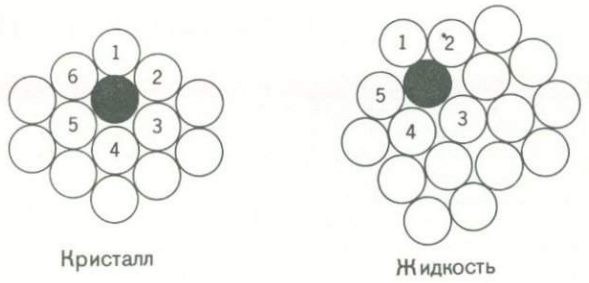


Рис. 11.1. *Модели плотноупакованной кристаллической и жидкой структуры.*

ходят колебания молекул относительно неподвижных положений равновесия.

Теоретические исследования жидкого состояния посвящены в основном различным проявлениям межмолекулярных сил; к сожалению, существующие теории жидкого состояния настолько сложны, что из них нельзя извлечь модельного представления о структуре жидкостей. Одним из немногих эффективных представлений о жидком состоянии, позволяющим объяснить различные его свойства, является так называемый *свободный объем*. Это представление может быть использовано также и для рассмотрения структурных особенностей других агрегатных состояний вещества. Например, в применении к газам свободный объем может рассматриваться как объем, не занятый молекулами, что соответствует члену $V - b$ в уравнении Ван-дер-Ваальса. При сжатии газа его свободный объем уменьшается в соответствии с законом Бойля — Мариотта. Хотя плотность жидкости намного больше плотности газа, в ней сохраняется предположительно 3% свободного объема. При повышении температуры жидкости кинетическая энергия ее молекул увеличивается, и это приводит к ее расширению в результате возрастания свободного объема. Увеличение объема сопровождается увеличением среднего расстояния между молекулами и, следовательно, уменьшением сил межмолекулярного взаимодействия. Подвергая жидкость постепенно увеличивающемуся сжатию, можно уменьшить ее первоначальный объем до 97%. Для дальнейшего уменьшения объема жидкости требуются гораздо большие давления (рис. 11.2).

Наличие у жидкости свободного объема можно представить себе как результат существования внутри нее равномерно распределенных пустот. Эти пустоты в некоторых случаях имеют такие же размеры, как молекулы жидкости, и дают возможность перемещаться тем из них, которые обладают достаточной для этого кинетической энергией, но при этом сами пустоты перемещаются на место сдвинувшихся молекул. Учитывая это обстоятельство, рассмотрим теперь некоторые свойства жидкого состояния.

Вязкость вещества является мерой внутренних сил, которые сопротивляются его течению. Течение вещества вызывает действующее на него усилие, например сдвиговая нагрузка. При действии достаточно большой нагрузки возможно медленное течение твердого вещества (или, как говорят, его ползучесть), которое является результатом перемещения частиц в плоскостях скольжения друг относительно друга. Течение жидкостей и газов происходит гораздо легче. Это течение можно представить как двойственный процесс — перемещение молекул в одном направлении и одновременное перемещение пустот, или свободного объема, в противоположном направлении. Существенная роль пустот в жидкости становится очевидной при следующем сравнении: представьте две толпы людей — одну очень тесную и другую, в которой между людьми все же имеются небольшие пустоты (т. е. менее тесную толпу). По-видимому, вторая толпа людей должна пройти через узкие ворота быстрее, чем первая толпа. Аналогично в жидкости при комнатной температуре существует меньшее количество пустот, чем при высокой температуре, и поэтому при повышении температуры вязкость жидкости уменьшается.

Хотя о строении жидкостей известно довольно немногое, измерение вязкости представляет собой весьма распространенный метод их экспериментального исследования. Например, пользуясь автомобильным маслом, мы интересуемся его показателем вязкости (10, 20 или 30), характеризующим текучесть этой жидкости. Для измерений вязкости применяется довольно примитивный прибор — вискозиметр, представляющий собой сосуд с небольшим отверстием в дне,

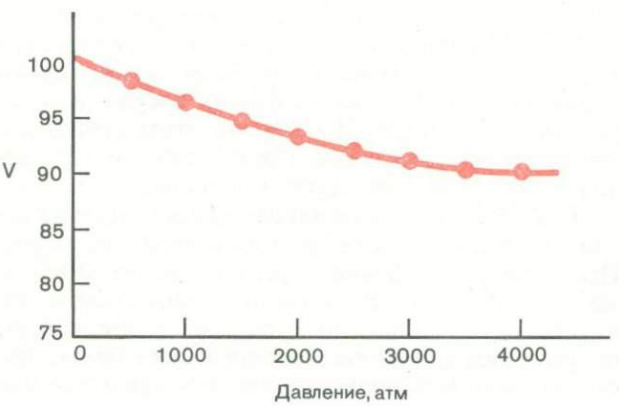


Рис. 11.2. *Сжимаемость воды при очень высоких давлениях (исходное состояние: 100 см^3 воды при 1 атм и 20 °C).*

с помощью которого измеряют время истечения жидкости из сосуда. Более точные измерения вязкости обычно осуществляют, позволяя определенному количеству жидкости протекать через маленькую капиллярную трубку и тщательно контролируя при этом ее температуру.

Такие жидкости, как вода, спирт, глицерин или смазочное масло, называют *ньютоновскими жидкостями*, поскольку скорость их течения прямо пропорциональна силе или давлению, вызывающим течение. Жидкости, поведение которых отклоняется от указанной закономерности, называются *неньютоновскими*. Среди наиболее распространенных неньютоновских жидкостей назовем краски, чернила и суспензии глины; свойства этих жидкостей подвергаются всесторонним исследованиям, позволяющим улучшить их применение. Например, в скоростных типографских машинах применяется специальная краска, текучесть которой существенно отличается от текучести чернил для авторучки.

Мы уже отмечали, что жидкости не поддаются существенному сжатию. Для сжатия жидкости необходимо преодолеть силы, обусловленные кинетической энергией молекул, за счет которых образуются пустоты внутри жидкости. После того как будет достигнуто уменьшение размеров и числа таких пустот, дальнейшее сжатие должно приводить к большему сближению электронных облаков атомов и молекул, чем это возможно в их нормальном состоянии. Очевидно, для такого сближения требуются чрезвычайно большие силы или, что то же самое, сверхвысокие давления.

Диффузия жидкостей представляет собой явление, аналогичное диффузии газов, которая была рассмотрена в гл. 9; это свойство обнаруживается далеко не у всех твердых веществ. Учитывая наличие пустот внутри жидкостей, можно представить себе, что молекулы способны проскальзывать друг относительно друга и занимать все новые положения в объеме жидкости. Самодиффузия одинаковых молекул среди друг друга при комнатной температуре происходит со скоростью порядка 10^{-6} см/с, т. е. приблизительно в миллион раз медленнее, чем диффузия газовых молекул. Этого и следовало ожидать, поскольку свободный объем жидкости гораздо меньше свободного объема газа. По сравнению с газами диффузия в жидкостях представляется очень небольшой, однако следует учесть, что в жидкости происходит огромное число межмолекулярных столкновений и поэтому молекулы или ионы жидкости движутся по чрезвычайно извилистым траекториям. Из сказанного следует, что диффузионные свойства жидкости позволяют судить о числе пустот внутри нее, т. е. о свободном объеме жидкости и, таким образом, о ее структуре.

Особенности жидкого состояния приписываются наличию в жидкостях специфических сил межмолекулярного взаимодействия, подобных силам притяжения и отталкивания, указанным на рис. 8.24 при рассмотрении вандерваальсовых сил. Наличием этих сил обусловлены такие общие свойства жидкостей, как вязкость, плотность и диффузия. Одна из моделей жидкого состояния основана на представлении о молекулах как о жестких сферах, потенциальная энергия которых зависит от расстояния между ними. Решение сложных математических уравнений, описывающих эту модель, приводит к результатам, которые удовлетворительно согласуются со свойствами некоторых реальных жидкостей. В качестве примера сопоставим свойства такой модельной жидкости со свойствами аргона в его тройной точке.

Свойства	Модельная жидкость	Аргон
Отношение объема жидкости к объему твердого вещества	1,19	1,44
$\lg(PV/RT)$	−5,86	−5,88
Теплота плавления, кал/моль	−272	−281
Потенциальная энергия в расчете на одну молекулу, единицы kT	−8,6	−8,53

Перейдем теперь от рассмотрения внутреннего строения жидкости к тому, что происходит на ее поверхности. В объеме жидкости на каждую ее молекулу действуют одинаково сильные межмолекулярные силы во всех направлениях (рис. 11.3), однако на поверхности силы межмолекулярного взаимодействия эффективно втягивают молекулы в объем жидкости, так как над ней, в паровой фазе, имеется несравненно меньше молекул. Результирующие силы, действующие на молекулы, находящиеся на поверхности жидкости, обусловливают свойство, называемое *поверхностным натяжением*. Следствием этого является тенденция жидкости занять минимальный объем, как можно сильнее уменьшая при этом свою поверхность. Например, капля жидкости, взвешенная в пространстве, приобретает шаровую форму, которая соответствует минимальной поверхности при заданном объеме. Капли дождя

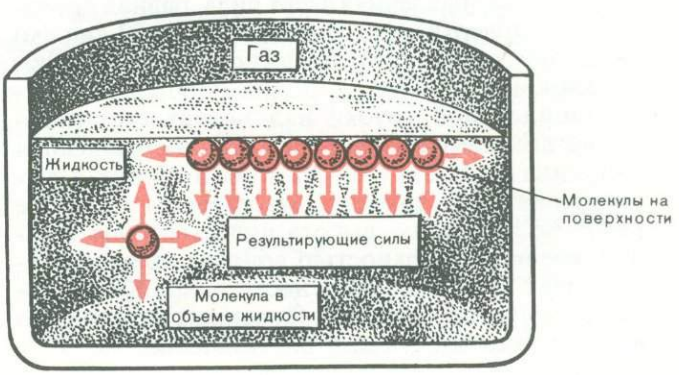


Рис. 11.3. *Межмолекулярные силы в объеме жидкости и на ее поверхности.*

теряют шаровую форму лишь в результате действия на них сил трения о воздух. Количественное измерение поверхностной энергии (например, для воды она оказывается равной 72 эрг/см^2 при комнатной температуре) позволяет получить представление об энергии, необходимой для увеличения поверхности жидкости на 1 см^2 (подробнее об этом см. в разд. 29.2).

Поверхностное натяжение жидкостей также позволяет судить о их внутреннем строении. Можно считать, что в жидкости существует внутреннее давление, в какой-то мере рассматриваемое как объемное свойство, обусловленное результирующими силами притяжения, которые удерживают молекулы внутри жидкости. Это давление P определяется как отношение поверхностного натяжения γ к радиусу кривизны поверхности жидкости

$$P = \frac{2\gamma}{r}.$$

Представим себе крошечный пузырек внутри воды, имеющий радиус $5 \cdot 10^{-8}$ см. Поверхностное натяжение воды 72 дин/см, поэтому давление воды на поверхность этого крошечного пузырька должно быть равно

$$P = \frac{2(72 \text{ дин/см})}{5 \cdot 10^{-8} \text{см}} = 2{,}88 \cdot 10^{9} \text{ дин/см}^2,$$

что эквивалентно 28,4 атм.

Представление о внутреннем давлении в жидкостях иллюстрируется рассмотрением их способности к взаимному смешиванию. Жидкости с близкими значениями внутреннего давления хорошо смешиваются друг с другом, в то время как жидкости с сильно отличающимися внутренними давлениями полностью или почти полностью не смешиваются. По существу, внутреннее давление позволяет судить о величине сил межмолекулярного взаимодействия в жидком состоянии.

Доказательством наличия поверхностного натяжения у жидкостей может служить «плавание» иголки на поверхности воды, бегание водяных пауков по поверхности пруда и подъем жидкости в капиллярных трубках. В капиллярной трубке на воду, смачивающую ее внутреннюю поверхность, действует направленная вверх сила, равная произведению поверхностного натяжения γ (72 дин/см) на длину внутренней окружности трубки $2\pi r$. Одновременно на воду, поднимающуюся внутри капиллярной трубки над поверхностью воды во внешнем сосуде, действует направленная вниз сила mg, где m — масса воды в трубке, а g — ускорение силы тяжести. Масса воды в трубке равна $\pi r^2 hd$, где h — высота подъема воды в капилляре над поверхностью воды во внешнем сосуде (рис. 11.4), а d — плотность воды. Когда достигается равновесие двух указанных сил, должно выполняться следующее соотношение:

$$2\pi r\gamma = \pi r^2 hdg.$$

Выражая из этого соотношения поверхностное

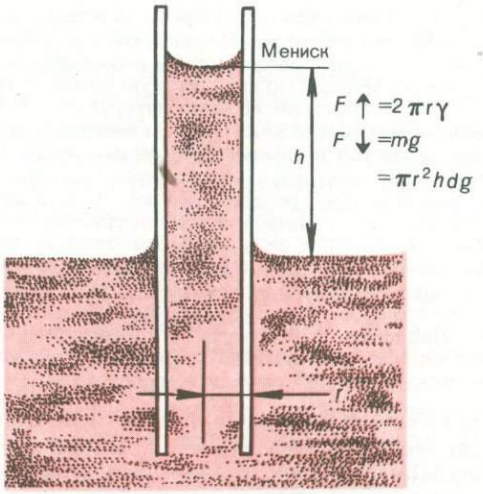


Рис. 11.4. *Подъем жидкости в капиллярной трубке.*

натяжение, получим

$$\gamma = \frac{1}{2} hdgr. \qquad (11.1)$$

Например, в капилляре с внутренним радиусом 0,01 см должен произойти подъем столбика воды высотой

$$h = \frac{2\gamma}{dgr} = \frac{2(72 \text{ дин/см})}{(1{,}00 \text{ г/см}^3)(980 \text{ см/с}^2)(0{,}01 \text{ см})} = 14{,}7 \text{ см}.$$

Строго говоря, уравнение (11.1) применимо лишь к такой жидкости, которая смачивает стенки капиллярной трубки с «краевым углом смачивания» 0° и поэтому в узком капиллярном канале имеет поверхность в виде полусферы. Это уравнение с хорошей степенью точности описывает, например, высоту подъема воды в тонкой капиллярной трубке. Если же краевой угол смачивания жидкостью стенки капилляра оказывается больше 0°, приходится ввести в уравнение (11.1) множитель $1/\cos\theta$, так что оно приобретает вид

$$\gamma = \frac{hdgr}{2\cos\theta}.$$

Следует ввести также в это уравнение поправку, учитывающую количество жидкости в мениске (искривленной части поверхности наверху столбика жидкости в капилляре) над отметкой h. Приближенный учет этой поправки сводится к замене величины h суммой $(h + r/3)$. Другими словами, можно рассматривать величину $h + r/3$ как высоту столбика жидкости с плоской поверхностью, в котором содержится столько же жидкости, столько в столбике жидкости высотой h, который имеет мениск в виде полусферы.

Кривизна мениска жидкости в капилляре вносит в решение задачи о высоте подъема большие сложности. Более подробное обсуждение этого свойства жидкостей дается в специальных руководствах по физической химии.

Поверхностное натяжение воды значительно изменяется под воздействием растворенных в ней веществ. Мыло и другие вещества-детергенты очень сильно снижают поверхност-

ное натяжение воды и делают возможным слипание частичек жира, находящихся в воде, и их смачивание водой. На этом по существу и основано применение мыла при стирке — благодаря ему происходит смачивание жира и жирной грязи на тканях и растворение жира путем превращения его в эмульсию (подробнее об этом см. в гл. 29).

Наверное, всем хорошо известны водяные пауки, бегающие по поверхности воды и удерживаемые на ней вследствие поверхностного натяжения. Излюбленная пища водяного паука — крошечный жучок стендус, который плавает вблизи поверхности пруда в поисках пищи. Представьте себе, что происходит, когда водяной паук выслеживает жучка и начинает охотиться за ним. Жучок плавает гораздо медленнее, чем бегает по воде паук, но когда кажется, что паук вот-вот схватит жучка, тот выпускает в воду немножко жидкости, которая обладает свойствами детергента, и вызывает небольшую волну на поверхности воды. Происходящего при этом внезапного уменьшения поверхностного натяжения вполне достаточно, чтобы поверхность воды перестала поддерживать водяного паука, он начинает тонуть и вынужден прекратить охоту.

Хотя для жидкого состояния характерна отнюдь не такая упорядоченность, как для твердого состояния, во многих жидкостях обнаруживается некоторая степень упорядоченности. Свойства подобных жидкостей, например вязкость и поверхностное натяжение, существенно отклоняются от идеальных, что указывает на образование упорядоченных ассоциатов между молекулами. Например, установлено, что уксусная кислота образует димерные молекулы (рис. 11.5), а вода при комнатной температуре состоит из небольших групп молекул, связанных между собой водородными связями, подобно тому, как это наблюдается в кристалле льда (см. рис. 10.13). При повышении температуры тенденция к образованию ассоциатов снижается и при температуре кипения вода состоит уже из совершенно изолированных молекул.

В гл. 10 было рассказано о том, что при кристаллизации воды происходит образование водородных связей между ее молекулами. При плавлении некоторые из этих связей, хотя далеко не все, разрушаются. При последующем нагревании воды происходит дальнейшее разрушение водородных связей, и при 4°С плотность воды оказывается максимальной, так как при этой температуре достигается наиболее плотная упаковка маленьких ассоциированных групп. Дальнейшее нагревание воды приводит к образованию еще более мелких ассоциированных групп, однако увеличивающаяся скорость движения молекул (кинетическая энергия) вызывает расширение воды, и в результате ее плотность снижается по мере повышения температуры.

Исследования рассеяния света в воде, ее ультрафиолетовых спектров поглощения и термодинамических свойств (например, теплоты растворения отдельной молекулы воды в ее объеме) показывают, что в интервале от 25 до 95°С в жидкой воде остается неассоциированными менее 1% молекул. Высокой степенью ассоциации молекул воды, несомненно, можно объяснить, почему многие ее свойства столь сильно отличаются от свойств неассоциированных жидкостей.

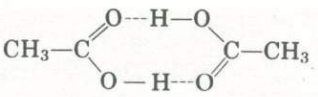


Рис. 11.5. *Ассоциированная пара молекул уксусной кислоты.*

11.2. Испарение жидкости

В гл. 9 было указано, что скорость молекул газа подчиняется определенному закону распределения. Распределение молекул по скорости показывает, что большая часть из них обладает скоростью, лишь на несколько процентов отличающейся от наиболее вероятной скорости; вместе с тем значительная часть молекул имеет очень малые скорости или, наоборот, очень большие скорости, и это обстоятельство приводит к ряду важных последствий. Молекулы жидкости обладают сходным распределением по скорости. На рис. 11.6 схематически представлены графики такого распределения при двух различных температурах.

Наличие в жидкости небольшой части молекул с высокими скоростями приводит к тому, что те из них, которые находятся на поверхности и движутся вверх, оказываются в состоянии за счет своей кинетической энергии преодолеть силы межмолекулярного взаимодействия и покинуть пределы жидкости. На рис. 11.6 вертикальной чертой указана минимальная достаточная для этого скорость. Из этого рисунка видно, что при более высокой температуре T_2 имеется большее число молекул, способных испариться из жидкости, чем при более низкой температуре T_1. Интересно отметить, что распределение по скоростям для молекул, остающихся в жидкости (штриховая кривая на рис. 11.6), соответствует

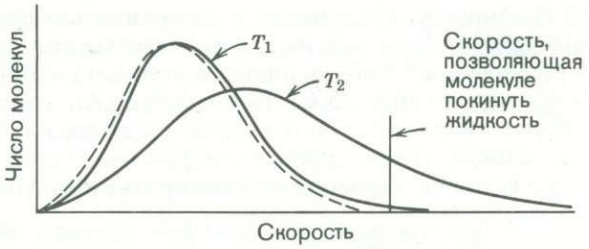


Рис. 11.6. *Распределение молекул жидкости по скорости.*

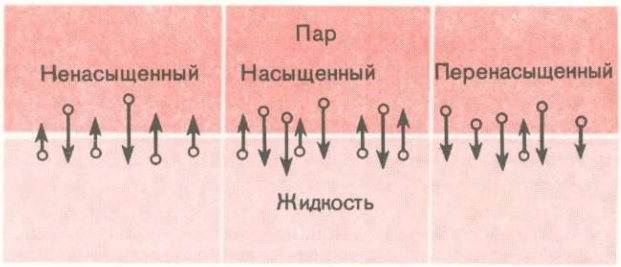


Рис. 11.7. *Процессы испарения и конденсации.*

уменьшению ее температуры в результате испарения.

Если пространство над жидкостью является замкнутым, оно в конце концов насыщается молекулами пара; при этом устанавливается равновесие между скоростью испарения и скоростью конденсации молекул пара и в пространстве над жидкостью образуются насыщающие пары (рис. 11.7). О выполнении указанного условия равновесия обычно судят по парциальному давлению паров жидкости над ее поверхностью. Например, парциальное давление насыщающих паров воды при температуре 25°С равно 23,76 мм рт. ст. Если парциальное давление паров воды над ее поверхностью при 25°С меньше этой величины, скорость испарения воды превышает скорость конденсации ее паров. Если же давление паров воды при данной температуре выше 23,76 мм рт. ст., конденсация происходит быстрее, чем испарение. При давлении паров, равном 23,76 мм рт. ст., устанавливается равновесие между процессами испарения и конденсации.

На рис. 11.8,*а* показана зависимость давления паров жидкости от температуры. При повышении температуры в жидкости появляется большее число молекул, обладающих достаточной кинетической энергией, чтобы преодолеть силы межмолекулярного взаимодействия, и давление паров увеличивается. Температура кипения жидкости определяется условием равенства давления паров жидкости атмосферному давлению. Если бы суммарное давление над поверхностью воды было равно 23,76 мм рт. ст., как это может случиться на какой-нибудь планете, вода должна была бы кипеть при 25°С. Таким образом, кривая графика на рис. 11.8,*а* показывает не только влияние температуры на давление паров жидкости, но также влияние давления на температуру кипения.

Общеизвестно, что плотность земной атмосферы убывает по мере возрастания высоты над уровнем моря; ее изменение описывается логарифмической функцией, поэтому давление P на высоте h связано с давлением P_0 на уровне моря следующим соотношением:

$$2{,}3\lg\frac{P}{P_0} = -\frac{Mgh}{RT},$$

где M — молекулярный вес воздуха (приблизительно 29,0), g — ускорение силы тяжести, а произведение RT выражено в единицах, соответствующих закону газового состояния. Например, на высоте 10 км атмосферное давление оказывается равным всего 210 мм рт. ст.

Понижение атмосферного давления объясняет уменьшение температуры кипения воды на больших высотах, а также плотности воздуха (последнее обстоятельство позволяет самолетам двигаться с большей скоростью). Уменьшение температуры кипения воды при подъеме на большие высоты использовалось первыми авиаторами, летавшими на негерметизированных самолетах, для приближенной оценки высоты подъема путем наблюдения за вскипанием слюны во рту. Плотно сомкнув губы и оттягивая язык от зубов к нёбу, можно создать во рту разрежение до 400 мм рт. ст. Это означает, что таким способом можно было бы при необходимости поднять из сосуда с ртутью с помощью тонкой «соломинки» столбик ртути высотой 400 мм. Давление насыщающих паров воды при температуре человеческого тела равно 47 мм рт. ст. При атмосферном давлении 447 мм рт. ст., соответствующем высоте около 5,5 км над поверхностью моря, летчик может снизить давление во рту от 447 до 47 мм рт. ст. При таком давлении слюна во рту вскипает, что позволяет легко оттянуть язык до конца нёба. «Прокалибровав» таким

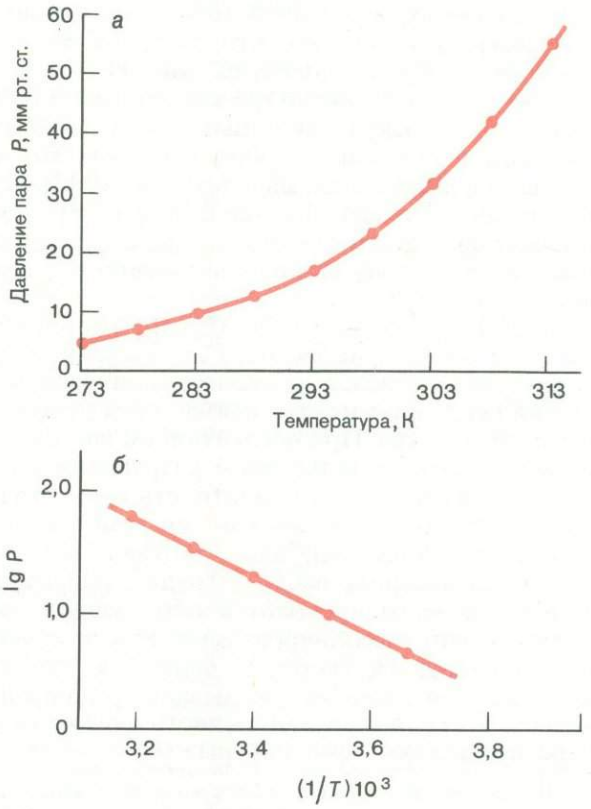


Рис. 11.8. *Соотношение между температурой и давлением для воды.*

образом однажды свой язык, летчик может использовать этот способ для грубой оценки высоты подъема на больших высотах, однако таким способом нельзя пользоваться на малых высотах, потому что для значительного снижения соответствующего им большого атмосферного давления трудно создать во рту достаточно большое разрежение.

На рис. 11.8,*б* в графической форме представлено математическое соотношение между давлением паров и температурой

$$\lg P = -\frac{A}{T} + B,$$

где A и B — постоянные, определяемые свойствами конкретной жидкости. В более общей форме это соотношение называется *уравнением Клаузиуса — Клапейрона* и связывает между собой температуры и давления паров жидкости в двух различных состояниях

$$2{,}303 \lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}\right), \qquad (11.2)$$

где ΔH — молярная теплота испарения жидкости, или количество тепловой энергии, необходимое для превращения моля жидкости в пар (табл. 11.1). Уравнение (11.2) позволяет определять молярную теплоту испарения жидкости по данным о давлении ее паров при двух различных температурах. Предположим, что необходимо определить величину ΔH для воды при 30°C. Зная, что давление водяных паров при 35°C (T_2) равно 42,2 мм рт. ст. (P_2), а при 25°C (T_1) оно равно 23,8 мм рт. ст. (P_1), и подставляя эти значения, а также величину $R = 1{,}987$ кал·моль$^{-1}$·K^{-1} в уравнение Клаузиуса – Клапейрона, находим

$$2{,}303 \lg \frac{42{,}2 \text{ мм рт. ст.}}{23{,}8 \text{ мм рт. ст.}} = \frac{\Delta H}{1{,}98 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}\left(\frac{308 \text{ K} - 298 \text{ K}}{308 \text{ K} \cdot 298 \text{ K}}\right),$$

откуда $\Delta H = 10\,400$ кал/моль $= 10{,}4$ ккал/моль. Это значение лишь несколько меньше экспериментально установленной величины ΔH при 30°C (10 420 кал/моль). Уравнение (11.2) позволяет получать очень надежные результаты в области температур, где ΔH сравнительно постоянно. Впрочем, поскольку вывод уравнения Клаузиуса — Клапейрона частично основан на использовании закона состояния идеального газа, не следует ожидать от него большей точности, чем от уравнения $PV = RT$.

Таблица 11.1. *Теплота испарения некоторых веществ*

Вещество	Теплота испарения, ккал/моль
H_2O при 20°C	10,42
C_6H_6 при 20°C	8,30
Al при 1800°C	67,6
Fe при 3000°C	90,8
Li при 1200°C	35,4

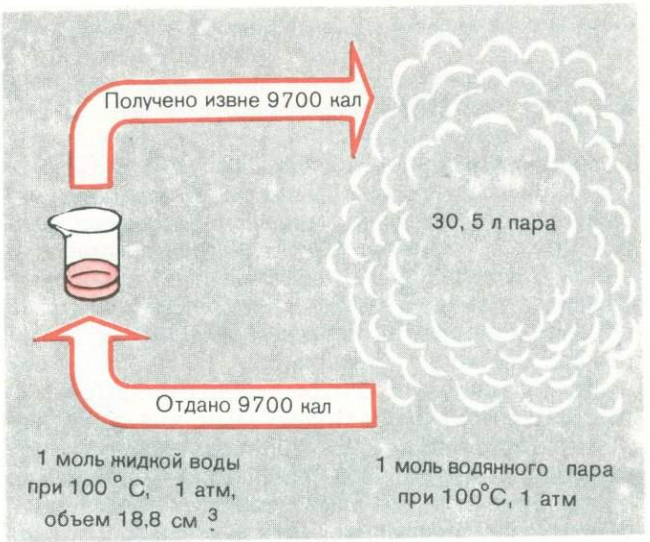


Рис. 11.9. *Переходы между жидким и газообразным состояниями для моля воды.*

Теплота испарения жидкости расходуется на преодоление межмолекулярных сил, действующих в жидком состоянии, а также на преодоление давления атмосферы в процессе возникновения объема газовой фазы. При обычной температуре кипения моль воды изменяет свой объем приблизительно от 18 см^3 (жидкость) до 30,5 л (газ), и, следовательно, совершаемая при этом механическая работа против атмосферного давления, которая (как будет показано в разд. 17.3) определяется произведением PV, должна быть равна 1 атм·30,5 л = 30,5 л·атм. Эта работа эквивалентна 740 кал. Поскольку при 100°C теплота испарения воды ΔH равна приблизительно 9700 кал, разность 9700 – 740 = 8960 кал соответствует энергии, необходимой для преодоления межмолекулярных сил в расчете на моль воды при 100°C (рис. 11.9). Отметим, что здесь не рассматривается изменение кинетической энергии молекул, поскольку обсуждаемый процесс происходит при постоянной температуре.

11.3. Фазовые превращения

Выше было рассмотрено фазовое превращение жидкости в пар. Обратимся теперь к превращениям твердого тела в жидкость или в паровую

фазу и сопоставим их с превращением жидкости в пар.

Переход из твердого состояния вещества в жидкое называется *плавлением*, а обратный процесс — *отвердеванием*. *Температура, при которой твердое и жидкое состояния вещества находятся в равновесии друг с другом при давлении 1 атм, называется нормальной температурой отвердевания данного вещества.* При охлаждении жидкости до ее температуры отвердевания в некоторых случаях, однако, может произойти задержка образования кристаллической решетки, если молекулы жидкости оказываются не упорядочены в достаточной мере. Это особенно относится к веществам с большими молекулами, для образования кристаллической решетки которых требуется не только правильное расположение молекул в узлах решетки, но также строго определенная ориентация каждой молекулы в соответствующем ей месте. (Можно привести здесь такую аналогию: зрители на футбольном матче должны не только сесть на свои места, но и повернуться на них таким образом, чтобы каждому из них было видно футбольное поле.) Задержка процесса кристаллизации жидкости называется *переохлаждением*.

Переохлаждение воды может быть доведено до $-40°C$, если тщательно удалить из нее все примеси, включая частицы пыли и другие чужеродные зародыши кристаллизации. Как только начинается процесс кристаллизации жидкости, ее температура возвращается к нормальной температуре отвердевания и остается затем неизменной до тех пор, пока вся жидкость не превратится в твердое вещество. В некоторых случаях могут оказаться переохлажденными капли дождя. Тогда, ударяясь о предметы, уже покрытые льдом, они быстро замерзают; при этом происходит оледенение ветвей деревьев и электрических проводов. Чтобы предотвратить переохлаждение жидкости, в нее вносят зародышевые кристаллы или просто какие-нибудь твердые поверхности, которые играют роль затравки, направляя кристаллизацию молекул жидкости при ее температуре отвердевания.

В процессе отвердевания или плавления происходит выделение или получение веществом определенного количества энергии, называемого *теплотой плавления* (для воды она равна 1,44 ккал/моль). Теплота плавления соответствует энергии, необходимой для преодоления сил межмолекулярного взаимодействия в твердом веществе и образования жидкой структуры. Интересно сопоставить между собой теплоты плавления кристаллов различных типов. Такие данные приведены в табл. 11.2; они показывают, что наибольшие теплоты плавления присущи твердым веществам ионного типа. В основном это обусловлено тем, что ионные вещества обладают наибольшей энергией кристаллической решетки по сравнению с любыми другими твердыми веществами.

Таблица 11.2. *Теплота плавления некоторых веществ*

Вещество	Тип кристалла	Теплота плавления, ккал/моль
H_2O	Молекулярный	1,44
CO_2	Молекулярный	2,00
C_6H_6	Молекулярный	2,35
NaCl	Ионный	7,22
KCl	Ионный	5,52
Al	Металлический	1,92
Fe	Металлический	2,68
Li	Металлический	0,86

Переход от твердого состояния вещества к газообразному называется сублимацией. Это явление обусловлено большим давлением паров вещества над поверхностью его твердой фазы. При нормальном атмосферном давлении и температуре $-78,5°C$ диоксид углерода (называемый сухим льдом) сублимирует из твердого в газообразное состояние, минуя жидкую фазу. Последнее обстоятельство объясняет название сухого льда: при давлениях ниже 5,3 атм диоксид углерода никогда не наблюдается в жидком состоянии (рис. 11.10).

Обычный лед также медленно сублимирует при температурах ниже $0°C$ — об этом свидетельствует постепенное исчезновение льда и снега в зимние морозные периоды, когда долго нет

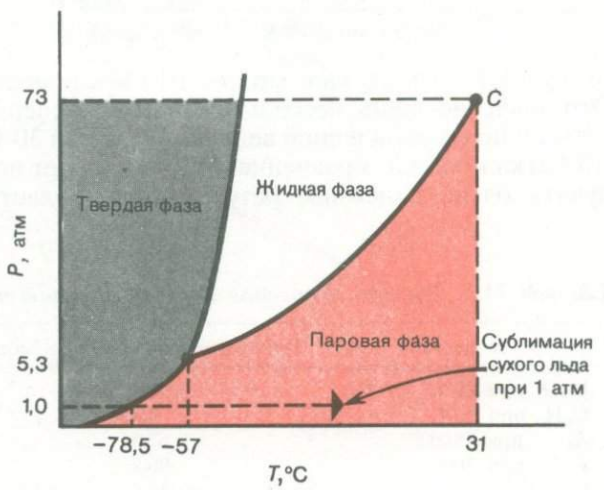


Рис. 11.10. *Фазовая диаграмма диоксида углерода.*

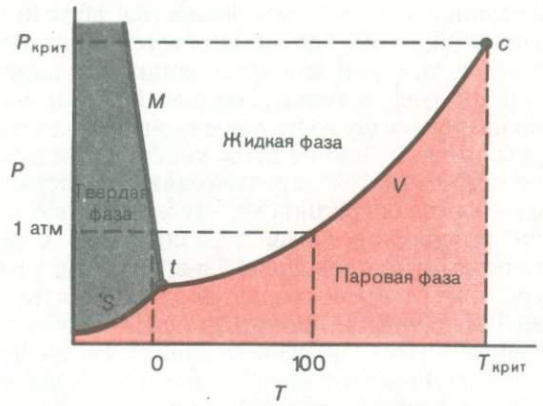


Рис. 11.11. *Фазовая диаграмма воды (температура указана в градусах Цельсия).*

осадков. *Теплотой сублимации* называется энергия, необходимая для превращения 1 моля твердого вещества в его паровую фазу. Хотя в таком процессе не участвует вещество в жидком состоянии, теплота сублимации представляет собой сумму теплоты плавления и теплоты испарения данного вещества.

На рис. 11.11 изображена объединенная диаграмма переходов между различными фазовыми состояниями воды в условиях равновесия. Три области диаграммы, соответствующие существованию воды в твердом, жидком и газообразном состояниях, разграничиваются тремя кривыми линиями, которые сходятся в общей точке *t*. Кривая *V*, разделяющая жидкое и газообразное состояния, определяет значения давления и температуры, при которых осуществляется кипение. Например, при давлении 1 атм температура кипения оказывается равной 100°C; при более низких давлениях температура кипения соответственно понижается. В частности, можно наблюдать кипение воды при комнатной температуре, снизив давление над поверхностью воды до 0,03 атм. И наоборот, повышение давления приводит к возрастанию температуры кипения воды до тех пор, пока не будет достигнута так называемая *критическая точка*, соответствующая точке *c* на диаграмме. В этой точке давление равно 218,3 атм, а температура 374°C, причем граница между жидкой и паровой фазами воды становится неразличимой (табл. 11.3). Плотности жидкости и газа в критической точке также становятся одинаковыми. Вещество не может существовать в жидком состоянии при температурах выше *критической температуры* $T_{крит}$ независимо от того, как велико давление. *Критическим давлением* называется минимальное давление, достаточное

Таблица 11.3. *Параметры критического состояния некоторых веществ*

Вещество	Критическая температура, °C	Критическое давление, атм
Аммиак NH_3	132,4	113
Аргон Ar	−122,4	48,8
Хлор Cl_2	144	77,3
Водород H_2	−240	13
Кислород O_2	−118,5	50,5
Вода H_2O	374,2	218,3
Диэтиловый эфир $(C_2H_5)_2O$	193,4	35,6
Бензол	289,4	49
Пропан	96,8	42,1
Толуол	320,4	41,7

для появления жидкой фазы при критической температуре. В дальнейшем мы еще вернемся к обсуждению критической точки.

На рис. 11.11 кривая *M* разграничивает твердое и жидкое состояния и определяет значения давления и температуры, при которых осуществляется плавление. Вода относится к немногим веществам, температура плавления которых уменьшается по мере возрастания давления. Крутизна кривой *M* на рис. 11.11 показывает, что для заметного снижения температуры плавления льда необходимы значительные давления, однако такие давления вполне достижимы даже в повседневной жизни. Например, когда мы катаемся на коньках, их скольжение происходит благодаря тому, что высокое давление, оказываемое на лед лезвием конька, снижает температуру плавления льда. По существу, мы скользим по тонкому слою воды, находящемуся непосредственно под лезвием конька. Очевидно, самым «быстрым» является такой лед, который имеет температуру лишь чуть ниже нормальной температуры плавления, так как для плавления такого льда требуются не слишком большие давления. И наоборот, чрезмерно холодный лед может оказаться совершенно неподходящим для катания.

Таким образом, мы убедились, что одно из любимых развлечений человека, катание на коньках, а также на лыжах, связано с отклонением кривой *M* на диаграмме состояния воды рис. 11.11 в левую сторону от вертикали. Поскольку на диаграмме состояния диоксида углерода (рис. 11.10) кривая плавления отклоняется, как и для большинства веществ, в правую сторону от вертикали, катание на коньках или лыжах по сухому льду невозможно, потому что повышение давления приводит к возрастанию, а не понижению температуры плавления этого вещества. Выходит, черт в аду лишен удовольствия покататься на коньках, потому что весь ад покрыт серой, и даже если черт своим колдовством заставит ее замерзнуть, отклонение кривой равновесия между твердой и жидкой фазами серы в правую сторону от вертикали исключает возможность катания на коньках по сере!

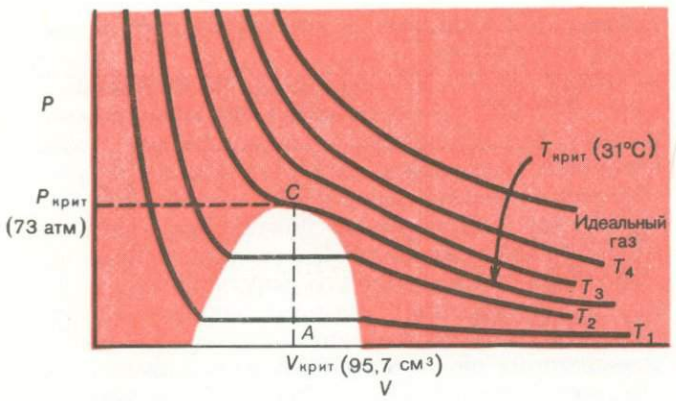


Рис. 11.12. *Изотермы диоксида углерода и его критическая температура.*

Кривая S, разграничивающая твердое и газообразные состояния на диаграмме состояния вещества, изображенной на рис. 11.11, соответствует процессу сублимации. Кривые V, M и S сходятся на диаграмме в *тройной точке* t, соответствующей таким температуре и давлению, при которых все три состояния вещества могут находиться в равновесии друг с другом. Тройная точка воды наблюдается при давлении 0,006 атм и температуре 0,01°С. Температура тройной точки воды принята равной 0,010°С. Поскольку эта температура не зависит ни от каких условий, кроме одновременного существования всех трех фаз воды, можно определить абсолютный нуль как температуру, которая на 273,16°С ниже температуры тройной точки воды.

Вернемся теперь к более подробному обсуждению критической точки, которое удобно провести с помощью $P - V$-диаграммы, изображенной на рис. 11.12, где показаны пять изотерм, характерных для реального газа, а также одна изотерма для идеального газа. Изотерма идеального газа имеет форму гиперболы, а у изотерм реальных газов наблюдаются значительные отклонения от этой формы, особенно вблизи критической точки. При температурах, несколько превышающих критическую, как, например, T_3 или T_4, газ не поддается сжижению, но при критической температуре $T_{крит}$ существует такая точка C на диаграмме, в которой газ находится в равновесии с жидкостью. При более низких температурах, например T_2 или T_1, существует целая область, в которой возможно одновременное существование жидкости и паровой фазы; эта область на рис. 11.12 оставлена светлой, по левую сторону от нее система находится в жидком состоянии.

Внешний вид всякого вещества вблизи его критической точки весьма необычен. Если взять систему, в которой имеются жидкая и паровая фазы (например, в точке A на рис. 11.12), и постепенно нагревать ее, то по мере повышения температуры можно наблюдать кипение жидкости. Когда достигается критическая температура (точка C), резкая граница между жидкостью и паровой фазой становится неразличимой и жидкость незаметно превращается в пар. При температуре, слегка превосходящей критическую, система полностью переходит в газообразное состояние. При незначительном охлаждении в ней образуется густой туман и его частички разрастаются в капли, которые выпадают из паровой фазы. На дне сосуда собирается жидкость, и это значит, что мы снова прошли через критическую точку и получили систему, состоящую из жидкой и паровой фаз.

В табл. 11.3 указаны критические температуры и давления для ряда веществ. Поскольку, как это видно из таблицы, для достижения критического состояния необходимы довольно высокие давления, проведение описанных выше опытов отнюдь небезопасно. Не удивительно, что в естественных условиях мы никогда не встречаем вещества в критическом состоянии. Это показывает, что для получения сведений о некоторых особых состояниях вещества иногда приходится существенно выходить за рамки обычных условий, к которым мы привыкли в повседневной жизни.

Решение уравнения Ван-дер-Ваальса при критических условиях и использование экспериментальных данных о свойствах вещества в критических условиях позволяет определить постоянные a и b, входящие в это уравнение. Например, постоянная b оказывается связанной с критическим молярным объемом вещества $V_{крит}$ простым соотношением $V_{крит} = 3b$, из которого следует, что критический объем газа всего в три раза больше собственного объема молекул этого газа. Другими словами, объем газа при критических условиях на одну треть занят молекулами газа и на две трети представляет собой свободный объем.

Решение уравнения Ван-дер-Ваальса при критических условиях проводится следующим образом. Выразим из этого уравнения, записанного для 1 моля газа, давление

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}.$$

На рис. 11.12 изотерма, соответствующая критической температуре $T_{крит}$, в точке C имеет перегиб. Следовательно, при постоянной температуре в этой точке должны выполняться такие условия:

$$\frac{dP}{dV} = 0 \text{ и } \frac{d^2P}{dV^2} = 0.$$

Дифференцируя уравнение Ван-дер-Ваальса (в вышеприве-

денной форме) по объему, получим

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0,$$

$$\frac{d^2P}{dV^2} = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0.$$

Решая полученные уравнения относительно величин a, b и R, находим, что при критической температуре

$$a = 3P_{\text{крит}}V_{\text{крит}}^2, \quad b = \frac{V_{\text{крит}}}{3} \text{ и } R = \frac{8P_{\text{крит}}V_{\text{крит}}}{3T_{\text{крит}}}.$$

Исследования фазовых превращений часто проводят, измеряя скорость нагревания или охлаждения вещества при условии, что тепло подводится к нему или отнимается у него с постоянной скоростью. Например, поместив в стакан 100 г льда при температуре -10°C и подводя к нему тепло со скоростью 500 кал/мин, можно при непрерывном измерении температуры получить график нагревания, подобный изображенному на рис. 11.13. При проведении такого опыта предполагается, что не происходит потерь тепла в окружающую среду и что все оно полностью расходуется на нагревание льда, переход его в воду, нагревание воды и, наконец, ее превращение в пар. Кроме того, предполагается, что вода все время находится под давлением в 1 атм.

Пять отрезков графика, изображенного на рис. 11.13, соответствуют определенным стадиям превращения льда в воду и затем в пар. Отрезок A отвечает нагреванию льда от -10 до 0°C и в основном связан с увеличением кинетической энергии молекул воды в решетке льда. Скорость нагревания льда определяется его удельной теплоемкостью, равной $\sim 0{,}48$ кал$\cdot$г$^{-1}\cdot$град$^{-1}$. Нетрудно подсчитать, что при скорости подвода тепла 500 кал/мин нагревание 100 г льда до температуры 0°C займет 0.48 кал$\cdot$г$^{-1}\cdot$град$^{-1}\cdot 10^\circ \times$ $\times$ 100 г/500 кал$\cdot$мин$^{-1} = 0{,}96$ мин.

Отрезок B соответствует процессу плавления льда, который протекает без изменения температуры, но сопровождается изменением потенциальной энергии молекул воды. Поскольку на плавление льда расходуется энергия 80 кал/г, время, необходимое для того, чтобы расплавить 100 г льда, должно быть равно 80 кал$\cdot$г$^{-1}\times$ $\times$ 100 г/500 кал$\cdot$мин$^{-1} = 16$ мин.

Отрезок C характеризует нагревание воды от 0 до 100°C (причем подводимое к воде тепло расходуется главным образом на увеличение кинетической энергии ее молекул). Этот процесс требует около 20 мин, после чего наступает процесс испарения, представленный отрезком D (этот процесс связан с увеличением потенциальной энергии молекул воды), он занимает еще 108 мин. Интересно отметить, что последний интервал времени существенно превосходит интервалы, соответствующие всем остальным стадиям нагревания воды. Это и неудивительно, так как теплота испарения воды равна 540 кал/г. Удельные теплоемкости и теплоты превращений различных веществ могут изменяться в довольно широких пределах, и поэтому графики нагревания веществ, подобные рассмотренному здесь графику нагревания воды, являются однозначными характеристиками конкретных веществ.



Рис. 11.13. *График нагревания вещества.*

Поскольку переходы между различными состояниями вещества связаны со значительными энергетическими эффектами, можно ожидать, что в природе, где подобные переходы осуществляются в огромных масштабах, энергетические эффекты должны быть весьма ощутимы. И действительно, когда, например, во время грозы выпадает 25 мм осадков, за счет теплоты конденсации на площади 1 га выделяется 150 млн. ккал. Поступая в атмосферу, это количество тепла вызывает заметное потепление. И наоборот, испарение воды с поверхности земли требует аналогичного количества тепловой энергии, и в результате этого те участки поверхности, с которых происходит испарение, охлаждаются в большей мере.

Таким образом, большая скорость испарения воды в тропических зонах должна приводить к охлаждению атмосферы. Если насыщенный влагой воздух перемещается затем под действием ветров в умеренные зоны, там происходит выпадение осадков и атмосфера нагревается настолько же, насколько она охлаждается в тропиках. Это показывает, что вода в форме пара и жидкости осуществляет в природе важный теплообмен, охлаждая тропические зоны и согревая умеренные.

Свойства газов и жидкостей, а также переходы между этими состояниями вещества, позволяют объяснить климатические особенности горных местностей. Максимальное количество водяных паров, которое может содержаться в воздухе при заданной температуре, называется давлением насыщенных паров (данные о давлении насыщенных паров воды при различной температуре воздуха приведены в приложении VII). Когда воздух поднимается вверх на гору, его общее давление уменьшается, он расширяется, в результате чего воздух охлаждается. При подъеме на каждые 100 м температура воздуха снижается приблизительно на 1°C. В конце концов воздух охлаждается настолько, что давление содержащихся в нем водяных паров становится равным давлению насыщенного пара при достигнутой температуре. Эта температура называется *точкой росы*, и при ее достижении происходит выпадение осадков. Таким образом, выпадение дождя или снега происходит с наветренной стороны горы, по которой поднимается воздух.

На подветренной стороне горы воздух опускается вниз, его температура постепенно повышается и содержание в нем

водяных паров оказывается намного ниже того, которое соответствует давлению насыщенного пара. Поэтому на подветренной стороне горы не выпадают дожди.

Можно привести множество примеров, когда климат существенно определяется изменениями температуры при переходах между жидким и газообразным состояниями воды. На западных склонах горы Олимпик штата Вашингтон в США выпадает до 4000 мм осадков в год в виде теплого дождя, в то время как на их восточных склонах, всего в 40 км, царит почти пустынный климат с годовым количеством осадков, не превышающим 450 мм.

11.4. Правило фаз

Мы уже познакомились с фазовой диаграммой для однокомпонентной системы (см. рис. 11.11). В однокомпонентной системе содержится только одно химическое вещество, хотя оно может быть представлено сразу несколькими состояниями. Каждая отличимая по внешнему виду часть системы называется «фазой», и на рис. 11.11 указано существование трех различных фаз — твердой, жидкой и газообразной. В многокомпонентных системах могут одновременно существовать две жидкие фазы, как, например, в смеси масла с водой.

Правило фаз утверждает, что число f степеней свободы (вариантность), или переменных параметров состояния (таких, как температура, давление и концентрации веществ в различных фазах), системы должно быть равно числу ее компонентов c минус число фаз p плюс 2, т. е.

$$f = c - p + 2. \qquad (11.3)$$

Это правило оказывает большую помощь при изучении кривых охлаждения, а также влияния давления и концентрации на свойства сплавов, растворов и различных солей. В дальнейшем мы будем широко применять его при рассмотрении таких систем. В данный момент воспользуемся простейшим случаем применения правила фаз к однокомпонентным системам и рассмотрим представление о числе степеней свободы, или параметров состояния, системы на примере температуры и давления.

Применим правило фаз к фазовой диаграмме серы, изображенной на рис. 11.14. Сера может существовать в четырех фазах — газовой, жидкой и двух аллотропных твердых модификациях. В точке A диаграммы в системе существует всего одна фаза — ромбическая сера, и, согласно правилу фаз, число степеней свободы системы в этом случае должно быть равно $1 - 1 + 2$, т. е. 2. Это показывает, что два параметра состояния системы, температура и давление, могут изменяться независимо друг от друга, и это не должно приводить к появлению или исчезновению фаз. Однако в точке B, которая отвечает на диаграмме



Рис. 11.14. *Фазовая диаграмма серы.*

границе раздела между двумя фазами, находящимися в равновесии друг с другом, число степеней свободы системы оказывается равным

$$1 - 2 + 2 = 1.$$

Это означает, что если мы задали температуру равновесия между жидкой и ромбической серой, тем самым должно быть однозначно определено равновесное давление. Аналогично в любой точке на кривой равновесия между жидкой и паровой фазами, например в точке C, система обладает одной степенью свободы. В точке D одновременно существуют три фазы — жидкая сера и обе ее твердые формы – и правило фаз дает $1 - 3 + 2 = 0$. Подобная точка, не имеющая ни одной степени свободы, называется *нонвариантной*; в данном случае нонвариантная точка соответствует температуре 147°C и давлению 1400 атм. Тройная точка воды, показанная на рис. 11.11, также представляет собой нонвариантную точку.

Практическое использование правила фаз осуществляется всякий раз, когда мы заглядываем в таблицы давления паров. Например, отыскивая давление паров воды при 20°C, мы находим значение 17,55 мм рт. ст. Это значение принимается равным давлению паров воды при указанной температуре в силу того факта, что каждой конкретной температуре может отвечать только одна величина давления пара. Очевидно, справедливо также и обратное утверждение: каждому давлению пара соответствует вполне определенная температура. В обоих случаях мы имеем дело с системой, обладающей всего одной степенью свободы, и если задана одна переменная (один параметр состояния системы), другая определяется совершенно однозначно.

11.5. Равновесие между состояниями

Мы уже познакомились с представлением о равновесии между двумя или тремя состояниями системы, но необходимо остановиться еще на одной особенности равновесий. Если система, на-

ходящаяся в равновесии, подвергается какому-либо воздействию, как, например, изменению температуры или давления, *равновесие смещается в том направлении, чтобы при этом компенсировалось оказываемое воздействие.* Указанное правило носит название *принципа Ле Шателье.*

В качестве примера рассмотрим равновесие между жидкой водой и ее парами при 1 атм и 100°С, что соответствует нормальным условиям кипения воды. Если увеличить давление в системе до 2 атм, равновесные условия кипения изменятся так, чтобы по возможности компенсировалось воздействие, оказанное на систему. Принцип Ле Шателье позволяет предсказать направление этого изменения. Поскольку пары воды занимают гораздо больший объем, чем соответствующее количество жидкости, повышение давления должно препятствовать кипению и одновременно благоприятствовать конденсации паров. Чтобы восстановилось кипение воды (равновесие между жидкостью и ее паром), вода, находящаяся под давлением 2 атм, должна достичь температуры 119,6°С.

Упражнения

А

11.1. Перечислите все известные вам свойства жидкого состояния и укажите, какие из них присущи только жидкому состоянию.

11.2. Пользуясь представлением о межмолекулярных силах, объясните, почему газы не обладают поверхностным натяжением. Могут ли обладать поверхностным натяжением твердые вещества? Если да, то как измерить поверхностное натяжение твердого вещества?

11.3. Зная, что дождь представляет собой результат конденсации водяных паров, предскажите, как должна измениться температура в районе выпадения дождя — увеличиться, уменьшиться или же остаться неизменной? Объясните ответ.

11.4. Как определить нормальную температуру кипения жидкости, если принять во внимание, что температура кипения зависит от давления, под которым находится жидкость?

11.5. Пользуясь представлением о фазовых диаграммах, дайте определение критической точки и тройной точки вещества.

11.6. Объясните, что такое свободный объем жидкости, и покажите, как это представление согласуется с сжимаемостью жидкостей и их текучестью.

11.7. Опишите межмолекулярные связи между молекулами воды в твердом и жидком состояниях и объясните, учитывая эти связи, почему вода расширяется при замерзании.

11.8. При хранении некоторых продуктов (например, картофеля и яблок) температура помещения не должна опускаться ниже 0°С даже на немного. Объясните, почему емкости с водой, помещенные в такие хранилища, позволяют предотвратить замерзание подобных продуктов.

11.9. Жидкий воздух кипит при комнатной температуре, хотя его не нагревают никаким нагревателем, а для кипения воды ее нужно нагреть до 100°С с помощью какого-либо нагревательного прибора. Объясните, в чем заключается различие между этими случаями.

Б

11.10. Каким должен быть диаметр капиллярной трубки, чтобы вода поднималась в ней на высоту 100 м? Допустим, что внутренние стенки капилляра хорошо смачиваются водой.

11.11. Исходя из того, что молярная теплота испарения воды при 40°С равна 10300 кал и что при этой температуре давление насыщенных паров воды равно 55,3 мм рт. ст., определите приближенное значение давления насыщенных паров воды при 50°С. Сравните полученный результат с данными таблицы, помещенной в приложении VII.

11.12. Нарисуйте по памяти максвелловский график распределения молекул жидкости по скорости. Затем, полагая, что 10% жидкости испарилось, нарисуйте новую кривую распределения для оставшихся 90% жидкости. Поясните, как изменилась температура жидкости в результате испарения части молекул.

11.13. Дайте приближенную оценку теплоты сублимации воды, бензола и алюминия по данным о теплоте плавления и теплоте испарения этих веществ.

11.14. В горячих ключах вода не всегда кипит, но если помешать ее палкой, она начинает бурно кипеть. Объясните это явление.

11.15. На рис. 11.14 имеются три нонвариантные точки. Назовите их и перечислите три фазы, сосуществующие в каждой из этих точек.

11.16. Применяя принцип Ле Шателье к равновесию между льдом и водой, объясните, почему увеличение давления приводит к плавлению льда. Аналогичным образом объясните, почему нельзя было бы кататься на коньках по поверхности твердой серы. Указание: воспользуйтесь фазовой диаграммой серы, приведенной на рис. 11.14.

11.17. Нарисуйте приближенную фазовую диаграмму хлора (подобную приведенной на рис. 11.11 для воды), пользуясь следующими данными: критическая точка 146°С, 93,5 атм; тройная точка −103°С, 8,9 мм рт. ст.; в твердом состоянии хлор обладает большей плотностью, чем его жидкая фаза в тройной точке. Назовите все области фазовой диаграммы.

11.18. Можно ли применить правило фаз к критической точке? Сколько степеней свободы имеет система в критической точке?

11.19. Давление паров жидкого галлия равно 0,01 мм рт. ст. при 1029°С и 0,1 мм рт. ст. при 1154°С. Вычислите по этим данным теплоту испарения жидкого галлия.

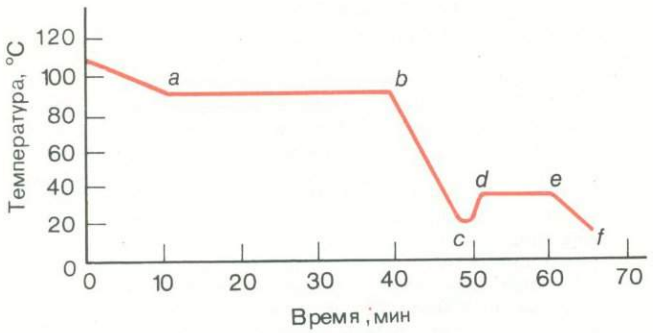
В

11.20. Существует эмпирически установленная закономерность, называемая правилом Трутона, согласно которой теплота испарения неполярной жидкости (в калориях на моль) должна в 22 раза превышать ее температуру кипения в градусах Кельвина. Определите теплоту испарения ртути, зная, что ее нормальная температура кипения равна 357°С. Вычислите также давление паров ртути при 25°С.

11.21. Что произойдет с уровнем воды в пруду, если сбросить в нее с лодки глыбу железа (плотность железа равна 7,6 г/см^3), — подымется он, упадет или останется неизменным? Как повлияет на уровень воды в пруду сброшенная в нее глыба льда?

11.22. От газообразного образца чистого вещества X с постоянной скоростью отводят тепло. Образец конденсируется в жидкость и в конце концов отвердевает. Если построить график зависимости температуры образца от времени его охлаждения, получится показанная ниже

кривая



1. Какова температура кипения вещества X при давлении, соответствующем проведению опыта?
2. Какова температура отвердевания вещества X при давлении, соответствующем проведению опыта?
3. Что больше — теплота плавления или теплота конденсации вещества X? Объясните ответ.
4. Какой части графика отвечает постоянная средняя кинетическая энергия молекул вещества X? Объясните ответ.
5. Что означает повышение температуры образца между точками *c* и *d* на графике?

11.23. При повышении температуры вязкость жидкостей уменьшается, а вязкость газов, наоборот, возрастает. Объясните это различие. Указание: следует учесть не только различие сил межмолекулярного взаимодействия, но также среднюю длину свободного пробега молекул в обоих случаях.

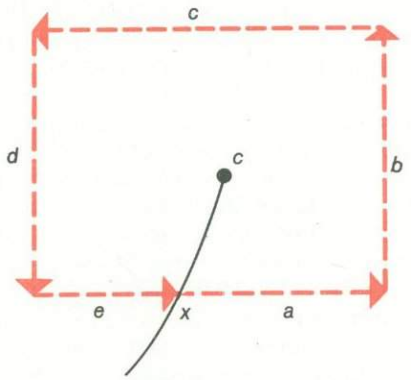
11.24. Большие отклонения свойств насыщенных паров многих жидкостей от свойств идеального газа приводят к тому, что их давление описывают с помощью различных эмпирических соотношений. Например, для CO_2 давление насыщенных паров (в миллиметрах ртутного столба) описывается следующим соотношением:

$$\lg P = -\frac{1368}{T} + 9{,}91.$$

Пользуясь этим соотношением, вычислите давление насыщенных паров CO_2 при $-70°C$.

11.25. В цилиндре с подвижным поршнем находится чистое вещество X в жидком и газообразном состояниях, между которыми установилось равновесие. Система хорошо изолирована от окружающей среды, так что тепло не поступает в цилиндр и не может выйти из него. Поршень резко выдвигают, так что полный объем системы в цилиндре удваивается; в результате этого часть жидкости замерзает, а давление газа уменьшается от 50 до 40 мм рт. ст.
1. Объясните, почему часть жидкости замерзает.
2. Объясните, почему, хотя давление газа несколько уменьшается, оно оказывается больше половины первоначального давления.

11.26. Мысленно осуществим циклический процесс, изображенный на рисунке, где сплошная линия отвечает равновесию между жидкой и газообразной фазами, а точка *c* — критической точке. Пунктирные стрелки *a*, *b*, *c*, *d* и *e* соответствуют нагреванию, сжатию, охлаждению, расширению и снова нагреванию образца



В исходной точке *x* газ и жидкость находятся в равновесии, и они снова оказываются в равновесии после завершения всего цикла. Поскольку на стадии *a* происходит полное испарение жидкости, укажите, на какой стадии должно снова произойти ее появление. Объясните ответ.

11.27. Летчик в негерметизированной кабине самолета обнаружил, что он достиг высоты, где ему удается заставить кипеть слюну во рту (допустим, что слюна обладает свойствами чистой воды), оттягивая язык от зубов к нёбу. Известно, что таким способом можно понизить давление во рту на 400 мм рт. ст. (Иначе как можно было бы пить молочный коктейль через соломинку?) При температуре человеческого тела давление насыщенных паров воды равно ~ 47 мм рт. ст., а теплота испарения воды равна 10400 кал/моль. Каково атмосферное давление (в мм рт. ст.) на высоте, достигнутой летчиком? Пользуясь формулой $2{,}3\lg(P/P_0) = Mgh/RT$ (где M — молекулярный вес газа, $g = 980$ см/с^2, а h — высота), которая описывает изменение атмосферного давления в зависимости от высоты, определите, какой высоты достиг летчик, когда слюна стала закипать у него во рту. Воспользуйтесь значением газовой постоянной $8{,}31432 \cdot 10^7$ эрг·моль$^{-1}$·град$^{-1}$.

11.28. В огнетушителе на углекислом газе содержится жидкий и газообразный CO_2 при давлении около 70 атм (*A*). Выпуская из него немного CO_2, мы получим при атмосферном давлении твердый сухой лед CO_2 (*B*), который постепенно сублимирует, превращаясь в газ (*C*). Покажите пунктирными линиями на фазовой диаграмме, изображенной на рис. 11.10, указанные превращения и нанесите на нее точки *A*, *B* и *C*. Обратите внимание на то, что равновесие существует только в исходной и конечной точках и что тепло поступает к CO_2 лишь после того, как он освобождается из огнетушителя. Какова минимальная температура, которую можно получить с помощью сухого льда при атмосферном давлении?

12. РАСТВОРЫ

Несомненно, наиболее распространенными химическими системами, с которыми мы сталкиваемся в лабораторных условиях и в природе, являются растворы. В лаборатории специально приготовляют растворы солей, кислот и оснований, а также других веществ, чтобы с ними было удобнее обращаться. Многие химические реакции осуществляются только в том случае, когда реагенты находятся в растворе; вместе с тем мы часто указываем, что продукты реакции нерастворимы и, следовательно, могут быть извлечены из реакционной системы после протекания реакции.

В окружающем нас мире мы повсюду встречаемся с растворами. Обычный воздух, причем не обязательно загрязненный, представляет собой по существу газообразный раствор азота, кислорода, аргона, диоксида углерода и небольших количеств других веществ. Столовый уксус — не что иное, как разбавленный раствор уксусной кислоты в воде, а «серебряные» монеты — твердый раствор никеля и меди. Морская вода – это водный раствор целого ряда веществ, среди которых преобладают ионы Na^+, Mg^{2+}, Cl^- и SO_4^{2-}. В человеческом организме содержится множество различных растворов, начиная от простых растворов солей и кислот и кончая такими сложными дисперсиями, как кровь.

Вообще говоря, раствором называют однородную смесь двух или большего числа молекулярных или ионных веществ, компоненты которой неразличимы невооруженным глазом. В отличие от этого, например, компоненты бетона — песок, гравий и цемент — ясно различимы, и поэтому бетон относят не к растворам, а к смесям.

Растворы могут существовать в любом из агрегатных состояний — газообразном, жидком или твердом, но они обязательно должны состоять из одной фазы, т. е. из одной различимой на вид части системы. Если мы попытаемся смешать два нерастворимых друг в друге вещества, как, например, уксус и растительное масло при заправке салата, в результате получится только смесь, а не раствор, поскольку в приправе легко различимы капельки масла, представляющие собой отдельную фазу. В химии, а также в биологии, при изучении геологических и океанографических процессов чаще всего приходится иметь дело с жидкими растворами. Поэтому в данной главе мы сосредоточим внимание в основном на растворах, находящихся в жидком состоянии.

12.1. Типы растворов

Существует множество самых разнообразных растворов, и их характер и свойства зависят от того, какие частицы распределены в растворе, каковы особенности растворяющей среды и каким образом осуществляется взаимодействие между ними. Вначале ознакомимся с некоторыми терминами, используемыми для описания растворов, и рассмотрим, как взаимодействуют друг с другом компоненты растворов.

Мы уже указывали, что подавляющее большинство химических процессов протекает в растворах. Например, два твердых вещества могут практически не вступать в реакцию друг с другом, и вместе с тем растворы этих веществ способны быстро реагировать. Так происходит с порошкообразной смесью твердого $NaHCO_3$ и твердой кислоты NaH_2PO_4 (или квасцов); эта смесь используется в хлебопекарной промышленности. При растворении в воде входящие в эту смесь вещества реагируют с образованием CO_2, пузырьки которого заставляют тесто всходить.

В химии чаще всего приходится иметь дело с довольно разбавленными растворами. Иными словами, обычно мы пользуемся растворами, в которых содержится менее 1 моля растворенного вещества на литр раствора. Компонент раствора, находящийся в нем в меньшем количестве, принято называть *растворенным веществом*, а тот, который находится в растворе в большем количестве, называется *растворителем*. Например, в 3%-ном растворе сахара в воде сахар является растворенным веществом, а вода — растворителем. Различие между растворенным веществом и растворителем становится менее очевидным в концентрированных растворах. Скажем, для 50%-ного раствора спирта и воды

трудно решить, что является растворенным веществом, а что растворителем. Более того, могут встретиться и такие ситуации, как, например, с концентрированной H_2SO_4, в которой содержится, скажем, 98% H_2SO_4 и только 2% воды; в таком случае вода, выступающая обычно как растворитель, сама оказывается растворенным веществом. Следовательно, термины «растворенное вещество» и «растворитель» имеет смысл использовать в основном в применении к разбавленным растворам.

По характеру взаимодействия растворяемого вещества с растворителем все растворы могут быть подразделены на два типа. Ионные вещества, если их удается растворить, обычно образуют ионные растворы. Это означает, что при растворении в воде такого ионного вещества, как хлорид натрия NaCl, образуется однородная смесь ионов Na^+ и Cl^- с водой. Ионы натрия и хлора в воде существенно не зависят друг от друга, хотя для удобства этот раствор обозначают символом NaCl (водн.). В большинстве случаев соли образуют полностью ионизованные растворы, однако существуют и некоторые исключения, например ацетат свинца, при растворении которого образуется однородная смесь молекулярного типа. Помимо солей, некоторые молекулярные вещества также образуют ионы при растворении в воде. Наиболее примечательными примерами веществ такого типа являются кислоты, подобные HCl и H_2SO_4, которые при переходе в раствор отдают протоны молекулам воды.

При растворении большинства газов и органических соединений они остаются недиссоциированными. Образуемые ими молекулярные растворы (подробнее о них см. в разд. 12.7) обладают такими свойствами, которые свидетельствуют о том, что растворенное вещество в них просто распределено в растворяющей среде в виде отдельных молекул. Например, кислород, который растворяется в воде и поддерживает в ней органическую жизнь, существует в растворе в виде молекул O_2. Иод также растворяется в воде, переходя в нее в виде молекул I_2, и большая часть CO_2 в газированной воде остается в виде отдельных молекул. Бензин представляет собой в основном молекулярный раствор углеводородов, а чай, кофе, уксус и вино по существу также являются молекулярными растворами.

Для того чтобы установить тип раствора (ионный или молекулярный), следует подвергнуть его несложному исследованию. Оно основано на том, что растворы, содержащие ионы, способны проводить электрический ток (этим свойствам ионных растворов посвящена гл. 16), тогда как молекулярные растворы не обладают указанным свойством.

Поведение различных веществ при растворении существенно определяется характером растворителя. Газообразный HCl, ковалентное молекулярное вещество, легко растворяется в воде и становится на 100% ионизованным. Однако, если газообразный HCl растворять в муравьиной кислоте HCOOH, ионизация HCl происходит только приблизительно на 30%. Главная причина столь сильного различия в степени ионизации растворенного вещества для двух указанных случаев заключается в различной полярности молекул растворителя. Влияние полярности молекул растворителя на свойства растворов обсуждается в разд. 12.3.

Количество одного компонента, которое может быть растворено в другом компоненте жидкого или твердого раствора, нередко бывает ограничено какими-либо причинами. Если молекулярные или ионные частицы, распределенные в жидком растворе, присутствуют в нем в таком количестве, что при данных конкретных условиях не происходит их дальнейшего растворения, раствор называется *насыщенным*. Например, если поместить 50 г хлорида натрия в 100 г воды, то при комнатной температуре растворится только 36 г соли. Образовавшийся раствор (к нему не причисляется нерастворившаяся соль) оказывается насыщенным. Поместив в 100 г воды при комнатной температуре меньше 36 г соли, мы получим *ненасыщенный* раствор. При нагревании смеси соли с водой до 100°C в 100 г воды произойдет растворение 39,8 г NaCl. Если теперь удалить из раствора нерастворившуюся соль и затем охладить его до комнатной температуры, избыточное количество соли не всегда выпадает в осадок; в этом случае мы имеем дело с *пересыщенным* раствором. Различие между тремя указанными здесь видами растворов может быть установлено, если поместить в каждый из них по маленькому кристаллику растворенного вещества; если такой кристаллик уменьшается в размерах, раствор является ненасыщенным; в насыщенном растворе кристаллик не изменяется, а в пересыщенном растворе кристаллик растет. Поскольку пересыщенный раствор является неустойчивым образованием, при его помешивании или встряхивании может произойти выпадение в осадок избытка растворенного вещества, которое прекратится, когда его количество в растворе уменьшится до насыщающей концентрации.

Для выражения степени насыщенности раствора иногда пользуются следующим отношением:

$$\frac{\text{Истинная концентрация} - \text{Насыщающая концентрация}}{\text{Насыщающая концентрация}} = \frac{C - C_{\text{нас}}}{C_{\text{нас}}}.$$

Для насыщенного раствора отношение $(C - C_{нас})/C_{нас}$ равно нулю; для пересыщенного раствора оно больше нуля, а для ненасыщенного раствора представляет собой отрицательную величину.

С пересыщенными растворами часто приходится иметь дело в аналитической химии. Например, при анализе на сульфат-ион SO_4^{2-} в раствор вводится осаждающий реагент – хлорид бария; при этом ожидается реакция

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4 \text{ (осадок)}.$$

В момент образования $BaSO_4$ степень пересыщения раствора может достигать 60 000, хотя для того, чтобы получить легко фильтруемый осадок, достаточно довести степень пересыщения лишь до 2000, контролируя должным образом концентрацию растворов.

12.2. Концентрация растворов

Называя раствор разбавленным или концентрированным, мы даем лишь качественное определение его концентрации. Смысл подобного определения сильно меняется в зависимости от ситуации. Например, концентрированными растворами серной кислоты принято называть такие ее растворы, в которых содержится около 98% H_2SO_4, вместе с тем в концентрированном растворе хлористоводородной кислоты всего 38% HCl. Разбавленные растворы содержат лишь небольшую долю растворенного вещества, имеющегося в концентрированных растворах. Конкретный смысл этих терминов зависит от требований, принятых в отношении того или иного раствора. Кстати сказать, в некоторых случаях насыщенный раствор может оказаться довольно разбавленным.

Гораздо больший интерес представляет количественный способ выражения концентрации растворов. Учитывая то, что количества растворенного вещества и растворителя могут измеряться в единицах массы или объема, а также в молях и что растворы представляют интерес не только для химии, но и для физики, нетрудно понять, почему существует столько различных способов описания их концентрации. Один из наиболее простых методов выражения концентрации основан на указании *процентного* состава раствора. Состав может определяться в весовых или объемных процентных долях, что делает понятными такие, например, обозначения, как 10 вес.% или 10 об.%. Чаще всего указывают состав в весовых процентах. Например, нетрудно подсчитать, что в 100 г 10 вес.%-ного раствора сахара в воде содержится 10 г сахара и 90 г воды. Для растворов спирта нередко применяется выражение состава в процентах веса к объему.

Для указания состава раствора используется также понятие *моляльности*, которое аналогично весовым процентам. *Моляльностью* (m) раствора называется число молей растворенного вещества, приходящееся на 1000 г растворителя. Например, при растворении 1 моля сахарозы в 1000 г воды получается одномоляльный (1 Мл) водный раствор сахарозы. Указанный способ выражения концентрации используется при интерпретации влияния растворенного вещества на физические свойства единицы массы растворителя. Подобные свойства, к числу которых относятся понижение давления пара, уменьшение температуры плавления и увеличение температуры кипения, а также осмотическое давление растворителя, будут подробно рассматриваться в последующих разделах данной главы.

Пример 1. Вычислим количество глюкозы, необходимое для приготовления 0,200 Мл раствора, содержащего 300 г воды.

Решение. Молекулярный вес глюкозы $C_6H_{12}O_6$ равен 180. Следовательно, растворив 180 г глюкозы в 1000 г воды, мы получили бы 1 Мл раствор. Для приготовления 0,200 Мл раствора, содержащего 300 г воды, потребуется (300 г/1000 г)·0,200 (180 г) = 10,8 г глюкозы.

Другое решение. Другой способ решения данного примера заключается в использовании алгебраического определения моляльности

$$m = \frac{\text{Число молей растворенного вещества}}{\text{Вес растворителя (кг)}}.$$

Число молей растворенного вещества равно его весу в граммах, деленному на молекулярный вес. Следовательно,

$$m = \frac{\text{Вес растворенного вещества (г)}}{\text{Мол. вес. растворенного вещества} \cdot \text{Вес растворителя (кг)}},$$

откуда

$$\text{Вес растворенного вещества (г)} = m \cdot (\text{Мол. вес растворенного вещества}) \times \text{Вес растворителя (кг)}.$$

Подставляя в последнее соотношение данные из рассматриваемого примера, находим

$$\text{Вес глюкозы (г)} = 0{,}200 \text{ Мл} \cdot (180 \text{ г/моль}) \cdot 0{,}300 \text{ кг растворителя} = 10{,}8 \text{ г глюкозы}.$$

При исследованиях химических свойств растворенных веществ удобно использовать такие единицы измерения концентрации, как молярность, формальность или нормальность раствора. Определения этих единиц измерения концен-

Таблица 12.1. *Различные способы выражения концентрации растворов*

Выражение концентрации	Обозначение: в математических формулах	Обозначение: в качестве размерности	Определение	Область применения
Процентный состав		%	Число частей растворенного вещества на 100 частей раствора (по весу, по объему, растворенное вещество по весу – раствор по объему или наоборот)	Произвольная
Молярность	M	М	Число молей на литр раствора	Химия
Формальность	F	F	Число формульных весов растворенного вещества на литр раствора	Химия
Нормальность	N	н.	Число грамм-эквивалентов растворенного вещества на литр раствора	Химия
Моляльность	m	Мл	Число молей растворенного вещества на 1000 г растворителя	Физика
Мольная доля	X		Отношение числа молей одного из компонентов раствора к полному числу молей раствора	Физика и химия

трации приведены в табл. 12.1. По существу все они основаны на указании отношения веса к объему и определяются из условия, что заданное количество растворенного вещества должно быть растворено в таком количестве растворителя, чтобы общее количество раствора достигало определенного объема. Так, *молярностью* (M) раствора называется число молей растворенного вещества, приходящееся на 1 л раствора. Например, для приготовления 2 М раствора сахарозы необходимо растворить 2 моля сахара в таком количестве воды, чтобы общий объем раствора достиг 1 л.

Пример 2. Требуется определить число литров 0,2 М раствора NaCl, которое можно приготовить из 300 г NaCl.

Решение. В 300 г NaCl содержится

$$\frac{300\ \text{г}}{58{,}5\ \text{г/моль}} = 5{,}13\ \text{моля}.$$

Так как на каждый литр 0,2 М раствора потребуется 0,2 моля растворенного вещества, из имеющегося количества NaCl можно получить 0,2 М раствор объемом

$$\frac{5{,}13\ \text{моля}}{0{,}2\ \text{моль/л}} = 25{,}65\ \text{л}.$$

Подобные задачи то и дело возникают при выполнении лабораторного практикума, когда требуется получить раствор какого-нибудь реагента. Если растворяемое вещество и растворитель имеются в наличии, из них всегда можно приготовить необходимый раствор. Например, если необходимо приготовить 300 мл 2 М раствора $CuSO_4$ и в наличии имеется $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, нетрудно вычислить молекулярный вес этой соли (250 г/моль) и взять навеску $2 \cdot (30\ \text{мл}/1000\ \text{мл}) \cdot 250\ \text{г} = 15\ \text{г}$ соли. Растворив эту навеску в воде и доведя объем раствора до 30 мл, получим необходимое количество 2 М раствора $CuSO_4$.

Допустим теперь, что требуется приготовить 0,5 М раствор HCl, а в наличии имеется только 6 М раствор HCl. Разбавив имеющийся раствор в отношении 6 М / 0,5 М, т. е. в 12 раз, получим 0,5 М раствор HCl. Если необходимо иметь всего 25 мл такого разбавленного раствора, можно взять 1/12 часть 25 мл, т. е. около 2,1 мл 6 М раствора HCl и разбавить его водой, доведя объем до 25 мл. Чтобы проверить правильность наших рассуждений, следует учесть, что произведение объема (мл) на молярность раствора дает число миллимолей растворенного вещества. Таким образом, мы убедимся, что $6\ \text{М} \cdot 2{,}1\ \text{мл} = 0{,}5\ \text{М} \cdot 25\ \text{мл}$.

Под *формальностью* (F) понимают сходное с молярностью определение концентрации, которое исключает путаницу, связанную с характером химической связи в растворенном веществе. Например, в 0,1 F (формальном) растворе NaCl содержится десятая часть формульного веса этой соли в расчете на 1 л раствора. В практическом смысле как концентрационные единицы молярность и формальность эквивалентны.

Обычно нелегко понять различие между молярностью и формальностью раствора, так как эти единицы измерения концентрации практически идентичны. Понятие *формальность* больше подходит для растворенных веществ ионного типа, количество которых измеряется скорее их формульным, чем молекулярным весом. В то же время понятие *молярность* используется в широком смысле, чтобы соблюсти молярный подход к количественным определениям, так как этот подход, как было указано в гл. 3, чрезвычайно популярен в химии.

Использование для выражения концентрации понятия *нормальность* имеет давнюю историю,

и, чтобы объяснить его, придется несколько отклониться от нашей темы и определить другое понятие, а именно *химический эквивалент* (*эквивалентный вес*, или *грамм-эквивалент*). Исторически дело обстояло так, что эквивалентные веса были определены в химии раньше, чем молекулярные веса. Поскольку в некоторых разделах химии до сих пор продолжают пользоваться понятием эквивалентного веса, мы рассмотрим его здесь.

По определению грамм-эквивалентом называется весовое количество вещества, химически эквивалентное 1 г H^+, 8 г кислорода, 35,45 г хлора или просто одному молю ($6{,}023 \cdot 10^{23}$) электронов в зависимости от того, в реакции какого типа участвует данное вещество. Нам придется сталкиваться с двумя понятиями, одним из которых является грамм-эквивалент, а другим число эквивалентов. Это совершенно аналогично тому, как пользуются понятиями молекулярный вес и число молей. Однако с молекулярными весами путаницы не возникает, поскольку налицо имеется формула химического вещества. В отличие от этого грамм-эквиваленты определяются по конкретной химической формуле, но зависят и от того, в реакции какого типа участвует данное вещество.

Рассмотрим несколько примеров, в которых определение грамм-эквивалентов будет сопоставлено с молекулярными весами; в этих примерах будут указаны и химические реакции, в которых принимает участие рассматриваемое вещество.

Формула	*Молекулярный вес*	*Грамм-эквивалент*
Для соляной кислоты в реакции нейтрализации:		
HCl	36,45 г	36,45 г
Для серной кислоты в реакции полной нейтрализации:		
H_2SO_4	98,0 г	49,0 г
Для гидроксида кальция (основание) в реакции полной нейтрализации:		
$Ca(OH)_2$	74,0 г	37,0 г
Для хлора в реакции окисления до хлорат-иона ClO_3^-:		
Cl_2	70,92 г	(70,92/10) г

(Степень окисления каждого из двух атомов хлора в молекуле Cl_2 изменяется от 0 до +5)

При использовании понятия грамм-эквивалента следует всегда указывать реакцию, в которой принимает участие рассматриваемое вещество. Скажем, $Ba(NO_3)(OH)$ может реагировать несколькими способами. В реакции, где оно выступает в роли источника ионов Ba^{2+}, например при осаждении $BaSO_4$, его грамм-эквивалент равен половине молекулярного веса. Однако если это вещество является поставщиком ионов OH^-, как в реакции нейтрализации, его грамм-эквивалент совпадает с молекулярным весом.

Приведем еще несколько примеров определения грамм-эквивалентов кислот, оснований и солей в типичных для них химических реакциях:

$$\text{грамм-эквивалент } H_2SO_4 = \frac{\text{Мол. вес } H_2SO_4}{2 \text{ эквивалент/моль}},$$

$$\text{грамм-эквивалент } NaCl = \frac{\text{Мол. вес } NaCl}{1 \text{ эквивалент/моль}},$$

$$\text{грамм-эквивалент } Al(OH)_3 = \frac{\text{Мол. вес } Al(OH)_3}{3 \text{ эквивалент/моль}},$$

$$\text{грамм-эквивалент } Al_2(SO_4)_3 = \frac{\text{Мол. вес } Al_2(SO_4)_3}{6 \text{ эквивалент/моль}}.$$

Удобство пользования понятием грамм-эквивалента становится очевидным при рассмотрении следующего уравнения реакции:

$$3H_2SO_4 + 2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$

3 моля 2 моля 1 моль 6 молей

Молярное соотношение веществ, участвующих в этой реакции, равное 3 : 2 : 1 : 6, может быть установлено лишь после окончательного определения коэффициентов ее уравнения. Однако, рассматривая ту же реакцию с использованием понятия грамм-эквивалента, мы найдем, что в ней участвуют 2 эквивалент/моль H_2SO_4, 3 эквивалент/моль $Al(OH)_3$, 6 эквивалент/моль $Al_2(SO_4)_3$ и 1 эквивалент/моль H_2O (образующейся из ионов H^+ и OH^-). Таким образом, в реакции соблюдается следующее соотношение эквивалентов:

$$3H_2SO_4 + 2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$

3 моля	2 моля	1моль	6 молей
6 экв.	6 экв.	6 экв.	6 экв.

Этот результат иллюстрирует общее правило, согласно которому при участии в химическом превращении нескольких реагентов и продуктов должно выполняться следующее соотношение:

$$\text{Число экв.}_1 = \text{Число экв.}_2 = \text{Число экв.}_3 = \ldots$$

Зная грамм-эквиваленты веществ, участвующих в реакции, можно, не определяя молярное соотношение этих веществ, вычислить их весовое соотношение.

Вернемся теперь к понятию нормальности раствора. *Нормальностью* (N) раствора называют число грамм-эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора. Например, в 1 л 0,50 н.

(нормального) раствора серной кислоты содержится половина грамм-эквивалента (четверть моля) H_2SO_4. Напомним, что грамм-эквивалент представляет собой весовое количество вещества, которое, согласно уравнению реакции, отдает, присоединяет или обобществляет авогадрово число электронов.

Пример 3. Какова молярность 0,3 н. раствора H_2SO_4 в реакции полной нейтрализации?

Решение. Учитывая, что каждая молекула H_2SO_4 в кислотно-основных процессах способна отдавать 2 протона и поэтому грамм-эквивалент H_2SO_4 равен половине ее молекулярного веса, нетрудно сообразить, что 0,3 н. раствор H_2SO_4 соответствует 0,15 М раствору H_2SO_4.

Пример 4. Чему окажется равной молярность и нормальность кислоты в реакции полной нейтрализации раствора, полученного разбавлением 1 л 2 М раствора H_2SO_4 до объема 100 л?

Решение. Разбавление раствора приводит к пропорциональному уменьшению количества растворенного вещества в единице объема растворителя. Поскольку произведение объема раствора на его молярность, равное числу молей растворенного вещества, остается при разбавлении раствора постоянной величиной, можно записать следующее соотношение между молярностями исходного и разбавленного растворов и их объемами:

$$M_0 \cdot V_0 = M_{\text{р-ра}} \cdot V_{\text{р-ра}}.$$

Отсюда следует, что $2\,\text{М} \cdot 1\ \text{л} = \text{М}_{\text{р-ра}} \cdot 100\ \text{л}$, так что $\text{М}_{\text{р-ра}} = 0{,}02$ М. После этого нетрудно определить и нормальность разбавленного раствора: 0,04 н.

Перейдем теперь к последнему из указанных в табл. 12.1 способов выражения концентрации растворов. *Мольная доля*, согласно названию, определяет ту часть полного количества молекул раствора, которая относится к растворенному веществу либо к растворителю. Если для двухкомпонентного раствора обозначить символом N_a число молей растворенного вещества, а символом N_b — число молей растворителя, то мольная доля растворенного вещества должна быть равна

$$X_a = \frac{N_a}{N_a + N_b}, \qquad (12.1)$$

а мольная доля растворителя

$$X_b = \frac{N_b}{N_a + N_b}.$$

Очевидно, $X_a + X_b = 1$, а для многокомпонентной системы должно выполняться аналогичное равенство, $\Sigma X_i = 1$. Указание концентрации растворов с помощью мольной доли применимо ко всем трем агрегатным состояниям; следует отметить, что мольная доля представляет собой безразмерную единицу измерения концентрации.

Пример 5. Какова мольная доля иода в растворе, содержащем 20 г I_2 в 500 г CCl_4?

Решение. Прежде всего определим число молей каждого из компонентов раствора

$$N_a = \frac{20\ \text{г}}{153{,}8\ \text{г/моль}} = 0{,}079\ \text{моля}$$

и

$$N_a = \frac{20\ \text{г}}{153{,}8\ \text{г/моль}} = 0{,}079\ \text{моля}$$

Пользуясь выражением (12.1), находим затем мольную долю иода

$$X_a = \frac{0{,}079\ \text{моля}}{0{,}079\ \text{моля} + 3{,}25\ \text{моля}} = 0{,}024$$

и соответственно мольную долю CCl_4, $X_b = 1 - 0{,}024 = 0{,}976$.

Для указания концентрации газовых растворов принято использовать систему, основанную на законе парциальных давлений Дальтона (см. разд. 9.6). Поскольку часть общего давления, обусловленная отдельным компонентом газового раствора, должна совпадать с приходящейся на его долю частью общего числа молекул в растворе, парциальное давление данного компонента может служить мерой его концентрации. Так, если мольная доля кислорода в газовой смеси, находящейся под давлением 10 атм, равна 0,5, то парциальное давление кислорода в этой смеси должно составлять 5 атм. Парциальные давления компонентов газовой смеси простейшим образом переводятся в их мольные доли с помощью соотношений типа (12.1).

Пример 6. Какова мольная доля CO_2 в газовой смеси N_2, O_2 и CO_2, где парциальное давление компонентов составляет 100, 200 и 350 мм рт. ст. соответственно?

Решение. Пользуясь соотношением, аналогичным (12.1), находим мольную долю CO_2 в указанном трехкомпонентном растворе

$$X_{CO_2} = \frac{350\ \text{мм рт. ст.}}{100\ \text{мм рт. ст.} + 200\ \text{мм рт. ст.} + 350\ \text{мм рт. ст.}} = 0{,}54.$$

Помимо перечисленных выше способов выражения концентрации растворов, существует также множество других.

Некоторые из них основаны на определении плотности раствора; к числу таких способов относится, например, шкала Туоделла и шкала Баума. Если, скажем, указано, что раствор H_2SO_4 имеет концентрацию 9,0 Ве по такой шкале, это означает, что его плотность равна 1,0661 г/см^3 и он приблизительно соответствует 1,09 М раствору H_2SO_4. Шкалы концентраций, основанные на измерении плотности раствора, менее употребительны, чем те, которые указаны в табл. 12.1; последние более приспособлены для химических нужд.

Иногда встречаются обозначения концентрации, основанные на специфическом применении того или иного раствора. Например, концентрация промышленно изготовляемого пероксида водорода может указывать либо процентное отношение компонентов, либо количество кислорода, выделяющееся при разложении данного раствора по реакции

$$2H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H_2O.$$

Если указано, что раствор H_2O_2 имеет «10-объемную» концентрацию, то это означает, что при его разложении получается объем O_2, в 10 раз превышающий объем исходного раствора. Данный 10-объемный раствор H_2O_2 приблизительно соответствует концентрации 3 вес.%. В косметических целях обычно используются «20-объемные» растворы H_2O_2, что отвечает ~ 7 вес.%-ным растворам.

12.3. Механизмы процессов растворения в жидких растворах

Процесс растворения одного вещества в другом может основываться на одном или нескольких механизмах. Процесс растворения металла в кислоте, по сути, представляет собой *химическое растворение*, осуществляемое в результате определенного химического превращения. Например, цинк растворяется в хлористоводородной кислоте за счет своей способности восстанавливать ионы H^+ до элементарного водорода, и поэтому цинк переходит в раствор в виде ионов Zn^{2+}. Приведем еще несколько примеров растворения твердых веществ в определенных водных реагентах в результате происходящей при этом химической реакции:

растворение алюминия в щелочном растворе:

$$2Al + 2OH^- + 2H_2O \rightarrow 2AlO_2^- + 3H_2,$$

растворение карбоната кальция в природных источниках воды:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^-,$$

растворение оксида фосфора (V) P_4O_{10} в воде:

$$P_4O_{10} + 6H_2O \rightarrow 4H_3PO_4,$$

растворение хлорида серебра в избытке хлористоводородной кислоты:

$$AgCl + Cl^- \rightarrow AgCl_2^-.$$

Химическое растворение является наиболее сильнодействующим способом растворения вещества, поскольку оно основано на протекании реакции, в результате которой это вещество превращается в химически несходные с ним продукты. Такой процесс приводит к образованию раствора, который представляет собою смесь на молекулярном или ионном уровне; отметим, что подобный процесс нелегко обратить, т.е. осуществить в противоположном направлении.

Растворимость алюминия в сильнощелочных растворах используется для изготовления бытовых средств очистки домашних канализационных устройств. Например, смесь алюминиевых стружек и карбоната натрия или гидроксида натрия является прекрасным средством очистки канализационных устройств, так как, насыпав сухую смесь в отверстие канализационной трубы и налив туда воды, мы вызываем протекание бурной реакции между ними с выделением водорода. Избыток щелочи растворяет жирную грязь в трубе, а бурно выделяющийся водород осуществляет механическую очистку труб от грязи. Следует, однако, знать, что применение подобных сухих средств очистки требует соблюдения особых мер предосторожности: поскольку при их использовании выделяется водород, они оказываются очень огнеопасными*.

В тех случаях, когда растворение одного вещества в другом не сопровождается явно выраженной химической реакцией, между растворяемым веществом и растворителем происходит такое взаимодействие, которое принято называть *сольватацией*. Сольватация – весьма широкое понятие, и поэтому, если в качестве растворителя используется вода, взаимодействие между растворяемым веществом и растворителем называют *гидратацией*. Говоря о сольватации или гидратации, имеют в виду механизм растворения, при котором осуществляется сильное взаимодействие растворителя и растворенного вещества с образованием ассоциированных групп частиц; таким частицам нередко можно приписать определенную формулу. Если растворителем является вода, образующиеся комплексы называют гидратами; в качестве примера приведем формулы некоторых двухвалентных и трехвалентных катионов, сольватированных водой: $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Cu(H_2O)_4^{2+}$, $Ni(H_2O)_6^{2+}$ и $Ce(H_2O)_9^{3+}$. Число молекул воды, ассоциированных с каким-либо ионом растворенного вещества, определяется, с одной стороны, размером этого иона, а с другой стороны — его атомным строением. Маленький ион может быть окружен лишь небольшим числом вплотную приблизившихся к нему молекул растворителя, однако большой ион, например Ce^{3+}, K^+ или Na^+, может присоединить к себе довольно много молекул растворителя. Сольва-

* Недопустимо также хранение таких порошков в сосудах с плотно закрывающимися, например завинчивающимися, крышками, так как это делает их взрывоопасными.— *Прим. перев.*

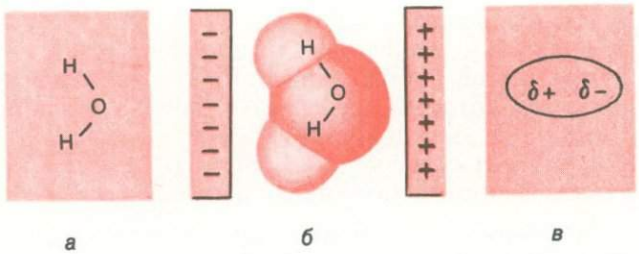


Рис. 12.1. *Дипольный характер молекул воды.*

тация многих ионов типа K^+ или Na^+ включает неопределенное число молекул растворителя, которое изменяется в зависимости от концентрации раствора.

Особенностью воды, объясняющей ее способность сольватировать ионные вещества, является большая величина диэлектрической проницаемости, которая служит мерой способности вещества ориентировать свои молекулы в электрическом поле и зависит от дипольного момента отдельных молекул (см. гл. 8). В молекуле воды (схематически изображенной на рис. 12.1,*а*) на атомах водорода имеются эффективные положительные заряды (хотя атомы вовсе не ионизованы в обычном смысле слова), а на атоме кислорода — эффективный отрицательный заряд. Поэтому молекула воды обнаруживает способность ориентироваться в электрическом поле таким образом, как это показано на рис. 12.1,*б* (где она изображена в пространстве между пластинами заряженного конденсатора). Для простоты полярную молекулу, подобную воде, можно представить в виде частицы с положительно и отрицательно заряженными концами (рис. 12.1,*в*).

Для того чтобы при плавлении кристалла KCl его ионы «высвободились» из решетки, требуется поднять температуру до 790°C. Эта температура

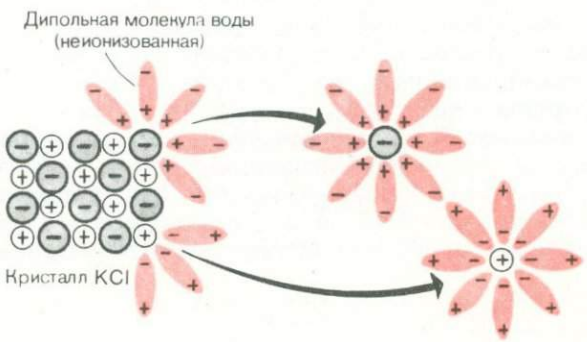


Рис. 12.2. *Растворение кристалла* KCl *в воде.*

соответствует большому количеству кинетической энергии, необходимому, чтобы ионы кристалла смогли компенсировать энергию решетки. В то же время вода достигает почти того же эффекта, разрушая кристалл KCl при комнатной температуре. Попробуем разобраться в причинах такой способности воды. При растворении соли типа KCl в воде процесс сольватации начинается с ориентации диполей молекул воды вокруг всех граней и выступов кристалла соли (рис. 12.2). Как катионы, так и анионы на поверхности кристалла постепенно гидратируются, причем энергия их гидратации оказывается больше, чем энергия решетки твердого кристалла. Поэтому гидратированные ионы на поверхности освобождаются от непосредственного окружения в кристалле соли и переходят в раствор, а процессу гидратации подвергается уже следующий, более глубокий слой катионов и анионов. Эффективность процесса растворения определяется, с одной стороны, способностью молекул воды гидратировать ионы на поверхности кристаллов соли, а с другой — естественной способностью ионов и молекул перемешиваться друг с другом (связанные с этим «дисперсионные силы» будут подробно обсуждаться в гл. 17). В гл. 9 мы познакомились с тем, как два газа диффундируют друг в друга только вследствие наличия у их молекул кинетической энергии; аналогичный процесс происходит и при перемешивании растворенных ионов с растворителем.

Растворение одних веществ в других, как правило, сопровождается заметным тепловым эффектом. Тепловая энергия, выделяемая или поглощаемая при растворении 1 моля вещества с образованием 1 л раствора, называется молярной *теплотой растворения*. Теплота растворения связана с энергией решетки ионного вещества и энергией сольватации следующим соотношением:

$$\Delta H_{\text{раств}} = U - \Delta H_{\text{сольв}}.$$

Энергия решетки и энергия сольватации в свою очередь определяются множеством сходных для них факторов. Так, способность иона к образованию сильной связи с ионами противоположного знака в кристаллической решетке обусловливает также его сильное притяжение к концам диполей растворителя, несущим заряды противоположного знака. Вследствие указанного сходства факторов, определяющих энергию кристаллической решетки и энергию сольватации вещества, теплота растворения кристалла обычно оказывается небольшой разностью между двумя большими величинами, и по этой причине ее довольно трудно предсказать.

Влияние энергии решетки и теплоты сольватации на теплоту растворения вещества интересно проследить подробнее на примере хлорида натрия. При растворении 1 моля NaCl в воде происходит поглощение 1,3 ккал тепла, что обнаруживается по небольшому понижению температуры образующегося раствора. Из разд. 10.7 нам известно, что энергия решетки NaCl равна 184 ккал/моль, т.е.

$$Na^+(г.) + Cl^-(г.) \rightarrow NaCl(кр.), \qquad U = 184 \text{ ккал/моль}.$$

Это означает, что энергия сольватации в расчете на 1 моль ионов Na^+ и 1 моль ионов Cl^- должна быть равна (184 − − 1,3) ккал, т.е. 182,7 ккал. Другими словами,

$$Na^+(г.) + Cl^-(г.) + H_2O \rightarrow Na^+(водн.) + Cl^-(водн.),$$
$$\Delta H_{\text{сольв}} = 182{,}7 \text{ ккал}.$$

Следовательно, при растворении NaCl в воде должно быть затрачено большое количество энергии, необходимое для разъединения катионов и анионов кристалла, однако в результате гидратации этих ионов выделяется почти такое же количество энергии. Результирующее изменение энергии при растворении кристалла оказывается сравнительно небольшим.

Теплота растворения различных веществ изменяется в широких пределах, так что процесс образования одних растворов может оказаться сильно экзотермическим, а других — сильно эндотермическим. В этом нетрудно убедиться при выполнении лабораторного практикума — некоторые вещества при растворении вызывают такое повышение или, наоборот, понижение температуры раствора, что сосуд становится неприятно держать в руках. Теплота растворения в некоторых случаях используется в практических целях. Допустим, например, что мы поместили в термос пересыщенный раствор какой-нибудь соли, скажем ацетата натрия. Если теперь добавить в этот раствор кристаллик той же соли, избыток растворенного вещества выпадет из раствора в осадок и произойдет высвобождение теплового эквивалента энергии эндотермического растворения ацетата натрия. Другими словами, то количество тепловой энергии, которое поглощает эта соль при растворении, выделится при ее выпадении в осадок. Попытайтесь теперь сообразить, как заставить исходное содержимое термоса не выделить, а, наоборот, поглотить при необходимости тепловую энергию!

Представьте себе затем пластмассовый мешочек с двумя отделениями, в одном из которых находится вода, а в другом — соль, поглощающая при растворении очень большое количество тепла. Если разорвать перегородку между отделениями, соль растворится в воде и мешочек превратится в средство первой помощи, способное заменить пузырь со льдом. Один из наиболее обещающих способов накопления солнечной энергии в дневное время и ее потребления в ночное время, основан на использовании теплоты растворения и противоположной ей по знаку энергии — теплоты осаждения.

Растворимость солей также связана с теплотой их растворения, и поэтому ее нельзя предсказать только на основе рассмотрения кристаллических свойств. Поэтому для качественной оценки растворимости солей используют следующие эмпирические правила:

В воде растворимы:

все ацетаты, нитраты, нитриты и хлораты;

все хлориды, бромиды и иодиды, за исключением солей серебра, свинца и одновалентной ртути, а также иодида двухвалентной ртути;

все сульфаты, за исключением сульфатов Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} и Pb^{2+};

все соли аммония, натрия, калия, рубидия и цезия с обычными анионами.

В воде нерастворимы:

все оксиды и гидроксиды, за исключением тех, в которые входят ионы щелочных металлов, аммония и щелочноземельных металлов Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+};

все карбонаты, фосфаты, арсенаты, бораты и силикаты, за исключением тех, в которые входят ионы щелочных металлов и аммония;

все сульфиды, за исключением тех, в которые входят ионы щелочных и щелочноземельных металлов, а также аммония.

Растворение многих неионных веществ, например сахара, мочевины, спирта или глицерина, в воде также объясняется сольватацией. Растворяемые вещества подобного типа состоят из полярных молекул и поэтому вступают в диполь-дипольное взаимодействие с растворителем.

Третий механизм растворения (который играет в образовании некоторых растворов первостепенное значение) обусловлен *дисперсионным эффектом*. Молекулы газов, а также некоторых жидких и даже твердых веществ связаны друг с другом настолько слабыми силами межмолекулярного взаимодействия, что они способны перемешиваться с молекулами подобных себе веществ, очень мало изменяя при этом свою энергию. Например, парафин растворяется в бензоле вовсе не потому, что между молекулами этих двух веществ возникает сколько-нибудь значительное притяжение, а потому что силы межмолекулярного взаимодействия в парафине очень слабы и молекулы бензола, со своей стороны, не препятствуют молекулам парафина распределяться между ними, так как силы межмолекулярного взаимодействия в бензоле тоже очень невелики. Вместе с тем парафин практически нерастворим в воде, потому что между молекулами воды действуют очень большие силы взаимодействия и беспорядочно движущиеся молекулы парафина не в состоянии преодолеть эти силы и раздвинуть молекулы воды, чтобы распределиться среди них.

Можно сформулировать общее правило: полярные вещества растворимы друг в друге и неполярные вещества также растворимы друг в друге. Однако, поскольку степень полярности различных веществ весьма разнообразна, как это видно по величине дипольных моментов их молекул, одни растворы образуются в основном в результате диполь-дипольных взаимодействий, в то время как в других растворах преобладают дисперсионные силы, а многие растворы относят-

ся к промежуточному типу. Различие между этими механизмами образования растворов нередко устанавливается по измерениям энергетических эффектов, определяющих растворение.

Следствием сформулированного выше общего правила взаимной растворимости полярных и неполярных веществ в себе подобных является вывод, относящийся к ионным и молекулярным веществам: при растворении ионного кристалла в растворе содержатся его ионы, а раствор, образующийся при растворении молекулярного вещества, содержит его молекулы. Например, в растворе ацетата натрия (ионное вещество) растворенным веществом преимущественно являются его ионы, а при растворении ацетата свинца (молекулярного вещества) растворенное вещество остается преимущественно в молекулярной форме. Впрочем, из этого правила имеются и некоторые исключения, к которым в основном относятся вещества, сильно взаимодействующие с растворителем. Так, растворение хлористоводородной кислоты (молекулярного вещества) в воде приводит к образованию ионного раствора, потому что сильное взаимодействие между растворенным веществом и растворителем вызывает появление из молекул HCl и H_2O ионов H_3O^+ и Cl^-

12.4. Равновесия между жидкостью и растворенными в ней газами

Растворение газа в жидкости может либо осуществляться в результате вандерваальсова притяжения между молекулами газа и жидкости, либо быть следствием химической реакции между их молекулами и сопровождаться образованием новых химических веществ. Так, кислород растворяется в воде только за счет физических дисперсионных сил, а при растворении аммиака в воде его молекулы в значительной мере сольватируются молекулами воды. Часть растворенного аммиака вступает в реакцию с водой

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-.$$

Диоксид углерода частично просто смешивается с водой, а частично реагирует с ней с образованием угольной кислоты. В данном разделе мы сосредоточим внимание на растворах, образующихся как результат физической дисперсии.

Молекулы газа, растворенного в жидкости, способны постепенно выделяться из нее. Если скорость выделения газа из жидкости уравнивается со скоростью его растворения, устанавливается равновесие, и при существующих температуре и давлении жидкость насыщается газом (рис. 12.3). Растворимость газа в жидкости прямо пропорциональна парциальному давлению данного газа над поверхностью жидкости P_2, и если выразить концентрацию газа в жидкости через его мольную долю X_2, то сформулированная закономерность сводится к *закону Генри*

$$P_2 = k_2 X_2, \qquad (12.2)$$

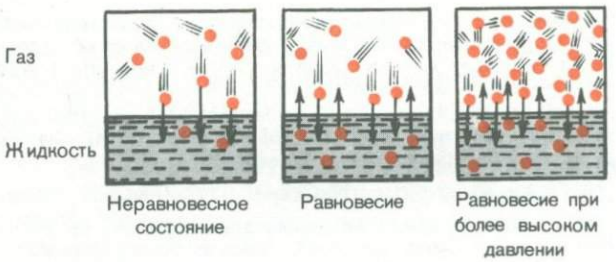


Рис. 12.3. *Растворение газа в жидкости.*

в котором постоянная k_2 является мерой растворимости газа. В табл. 12.2 приведены значения этой постоянной для растворов некоторых газов в воде. Вычислим с ее помощью, например, растворимость кислорода в воде при давлении 2 атм и 25°С. Переведя давление в миллиметры ртутного столба (2·760 мм рт. ст.) и взяв из табл. 12.2 значение $k_2 = 3{,}3 \cdot 10^7$, найдем из уравнения (12.2)

$$1520 \text{ мм рт. ст.} = 3{,}3 \cdot 10^7 \, X_2,$$

откуда

$$X_2 = \frac{1520}{3{,}3 \cdot 10^7} = 4{,}6 \cdot 10^{-5}.$$

Мольная доля кислорода в воде выражается отношением

$$X_2 = \frac{N_{O_2}}{N_{O_2} + N_{H_2O}},$$

а количество молей воды, содержащееся в 1 л, равно

$$N_{H_2O} = \frac{(1000 \text{ мл})\ (0{,}997 \text{ г/мл})}{(18{,}02 \text{ г/моль})} = 55{,}33 \text{ моля}.$$

Поскольку число молей растворенного в воде кислорода пренебрежимо мало по сравнению с числом молей воды в одном литре, можно с большой точностью считать, что

$$X_2 = \frac{N_{O_2}}{N_{H_2O}} = 4{,}6 \cdot 10^{-5} \frac{\text{молей } O_2/\text{л}}{\text{молей } H_2O/\text{л}},$$

Таблица 12.2. *Значения постоянной закона Генри для водных растворов некоторых газов при 25°С*

Газ	k_2, мм рт. ст./мольная доля
N_2	$6{,}5 \cdot 10^7$
O_2	$3{,}3 \cdot 10^7$
CO_2	$1{,}25 \cdot 10^6$
CH_4	$3{,}14 \cdot 10^7$
Ar	$2{,}4 \cdot 10^7$

откуда находим

$$N_{O_2} = 4{,}6 \cdot 10^{-5} \frac{\text{молей } O_2/\text{л}}{\text{молей } H_2O/\text{л}} \cdot 55{,}33 \frac{\text{молей } H_2O}{\text{л}} =$$

$$= 2{,}56 \cdot 10^{-3} \text{ молей } O_2/\text{л}.$$

Таким образом насыщающая концентрация кислорода в воде при указанных условиях равна $2{,}56 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Можно не сомневаться, что в обычных водоемах рыба получает достаточное количество кислорода в результате его растворения из воздуха. Но что происходит с рыбой, живущей в воде при давлении 10 атм, когда вода оказывается почти предельно насыщенной кислородом и азотом? Возможно, обилие кислорода даже доставляет рыбе удовольствие, но следует разобраться, к чему приводит одновременное с этим повышение концентрации растворенного в воде азота. Согласно закону Генри, количество N_2, растворенного в воде при 10 атм и 25°С, может достигать $6{,}4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Между окружающей средой (в данном случае водой) и тканями организма рыб, в частности жабрами, устанавливается равновесие в отношении содержания азота. Но если рыба окажется внезапно на поверхности воды, где давление падает до 1 атм, избыток азота должен будет выделиться из ее организма, чтобы последний пришел в равновесие с окружающей водой, находящейся при гораздо более низком давлении. В подобные обстоятельства попадает рыба, переплывающая высокие плотины. В результате резкого выделения избыточного азота в крови появляется большое количество газовых пузырьков, и у рыб развивается кессонная болезнь. Бурлящая вода у подножия плотины все еще может быть пересыщена азотом, и находясь в ней рыба остается в равновесии с высоким содержанием N_2. Но переплыв в спокойную воду, рыба подвергается «декомпрессии», и вследствие выделения пузырьков N_2 у нее выпучиваются глаза. Первое время, пока на высоких плотинах гидроэлектростанций не было предусмотрено специального оборудования для осторожной транспортировки рыбы, самостоятельно переплывающая плотины рыба в большом количестве погибала от выделения избыточного азота при декомпрессии.

Растворимость газов в жидкости уменьшается по мере повышения температуры; несомненно, каждому приходилось видеть, как на стенках стакана с холодной водой при его нагревании до комнатной температуры происходит выделение пузырьков воздуха. Растворимость газов в воде уменьшается также при растворении в ней каких-либо полярных или ионных веществ. Это явление объясняется сольватацией растворенных в воде веществ указанного типа. В результате сольватации часть молекул растворителя связывается, поэтому его способность к растворению молекул газа снижается. Растворитель гораздо прочнее связывается с ионными веществами, чем с молекулами газа, этим объясняется преобладание первого процесса над вторым. Частичное выделение из раствора одного растворенного в нем вещества при добавлении в раствор другого, сильно сольватируемого растворителем вещества называется *высаливанием*. Эффект высаливания используют в практических целях, например при изготовлении мыла.

Хорошую демонстрацию высаливания можно провести с помощью насыщенного раствора диоксида углерода в воде. Если добавить в раствор $NaHCO_3$ небольшое количество кислоты, в ней образуется CO_2 и избыточное количество этого газа выделяется из раствора в виде пузырьков. Добавим теперь в насыщенный раствор CO_2 щепотку NaCl. Растворение соли в воде приводит к ее сильной сольватации. Диоксид углерода вытесняется из раствора в виде маленьких пузырьков газа, что приводит к появлению сильной опалесценции раствора. Аналогичный эффект можно наблюдать, добавляя щепотку соли в стакан сельтерской воды, пива и других освежающих напитков, насыщенных углекислым газом.

При изготовлении мыла на одной из стадий технологического процесса необходимо удалить его из раствора. В этот момент в мыльный раствор добавляется хлорид натрия, и поскольку он гораздо сильнее сольватируется водой, чем мыло, последнее «высаливается» из раствора.

12.5. Жидкие двухкомпонентные растворы

В этом разделе мы остановимся на давлении паров компонентов бинарного (двухкомпонентного) раствора. В идеальном случае для жидкостей, растворимых друг в друге в любых отношениях, выполняется закон Рауля, описывающий давление паров каждого из компонентов как функцию его концентрации, выраженной в мольных долях X. Если p_a^0 – давление паров чистого компонента a, а p_b^0 – давление паров чистого компонента b, то парциальное давление паров компонента a над раствором равно $X_a p_a^0$, а парциальное давление паров компонента b над раствором равно $X_b p_b^0$. Таким образом, полное давление паров над раствором должно быть равно

$$P = p_a + p_b = X_a p_a^0 + X_b p_b^0. \qquad (12.3)$$

На рис. 12.4 показано, насколько хорошо согласуются с законом Рауля свойства растворов бензола с толуолом при любых отношениях их концентраций.

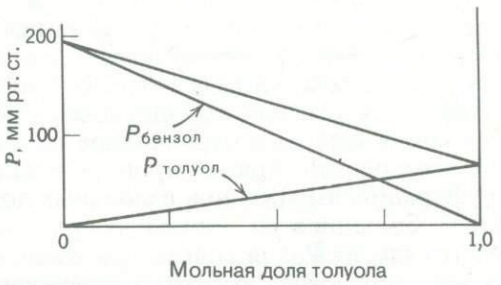


Рис. 12.4. *Диаграмма зависимости давления паров раствора бензола в толуоле от состава при 40° С. Верхняя кривая — результирующее давление.*

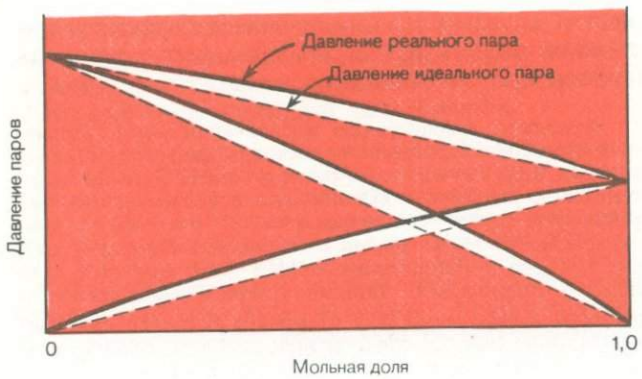


Рис. 12.5. *Двухкомпонентный жидкий раствор, обнаруживающий положительное отклонение от закона Рауля.*

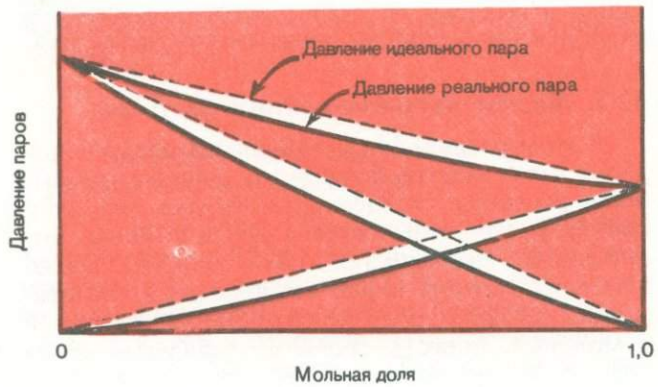


Рис. 12.6. *Двухкомпонентный жидкий раствор, обнаруживающий отрицательное отклонение от закона Рауля.*

Практически идеальные свойства растворов бензола с толуолом объясняются малыми межмолекулярными силами взаимодействия в этих веществах и в их растворах. Поскольку силы взаимодействия между молекулами бензола, между молекулами толуола, а также между молекулами бензола и толуола очень невелики, их растворы представляют собой по существу невзаимодействующие смеси. Поэтому полное давление паров над раствором бензола в толуоле оказывается равным сумме парциальных давлений каждого из компонентов, а парциальное давление каждого компонента прямо пропорционально его концентрации, выраженной в мольных долях.

Однако большинство бинарных растворов подчиняется закону Рауля только при очень низких или, наоборот, очень высоких концентрациях одного из компонентов. В промежуточной области концентраций свойства растворов отклоняются от идеальных, что указывает на наличие взаимодействия между растворенным веществом и растворителем. В некоторых случаях давление паров над раствором отклоняется в положительную сторону от предсказываемого на основании закона Рауля (рис. 12.5). В других растворах наблюдаются, наоборот, отрицательные отклонения от этого закона (рис. 12.6). Положительные отклонения от закона Рауля объясняют неодинаковой полярностью компонентов раствора либо самоассоциацией одного из компонентов, а отрицательные отклонения рассматривают как результат протекания химических реакций между компонентами раствора с образованием новых веществ.

Пар, находящийся над идеальным жидким бинарным раствором, всегда богаче тем его компонентом, который имеет большее давление паров. Это обстоятельство нетрудно понять, если учесть разницу в летучести двух компонентов раствора. Внесем изменения на рис. 12.4 так, чтобы на нем было показано не только давление паров над раствором, но и состав этих паров. На рис. 12.7 точка *A* указывает давление паров над раствором, содержащим 0,5 мол. доли 1-го компонента. Эти пары содержат, однако, больше 0,5 мол. доли 1-го компонента, в чем можно убедиться, конденсируя часть паров, находящихся в равновесии с раствором в точке *A*, и анализируя их состав. Если сконденсировать пары, соответствующие точке *A*, в жидкость, состав последней будет соответствовать точке *B*. Давление паров над полученной жидкостью указано на рис. 12.7 точкой *C*; состав этих паров определяется точкой *D*. Перечисленная совокупность точек показывает, что последовательными испарениями раствора и конденсациями его паров, или, как говорят, *фракционной перегонкой*, можно отделить одну от другой компоненты идеального бинарного раствора (см. разд. 2.3). При каждом процессе испарения будет происходить обогащение полу-

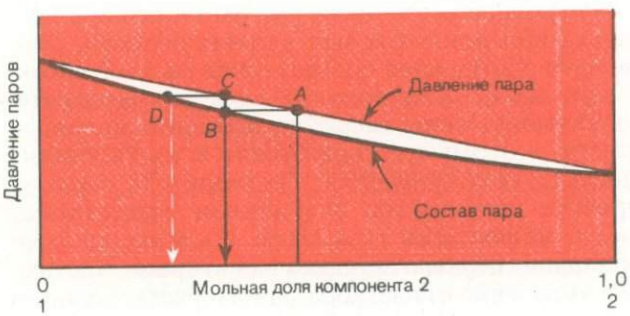


Рис. 12.7. *Состав жидкого раствора и его паров.*

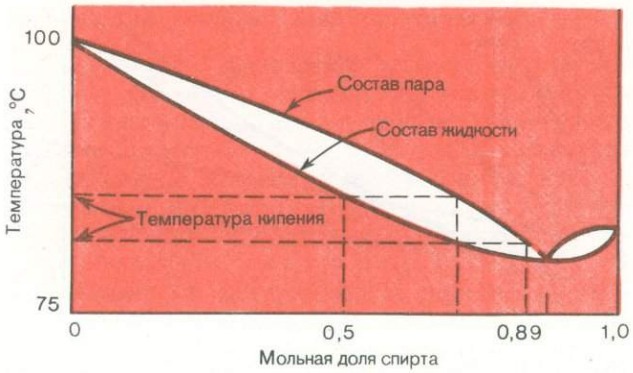


Рис. 12.8. *Зависимость температуры кипения водно-этанольного раствора от состава при давлении 1 атм.*

ченной жидкости компонентом с более высоким давлением паров, а компонент с более низким давлением паров в результате процесса дистилляции будет накапливаться в остатке раствора.

Для неидеальных бинарных растворов, давление паров которых превышает сумму давлений паров каждого из компонентов или, наоборот, не достигает этого суммарного давления, фракционная перегонка не позволяет добиться полного разделения компонентов. Например, растворы этилового спирта и воды обнаруживают положительное отклонение от закона Рауля, а растворы HCl с водой, наоборот, отрицательные отклонения от закона Рауля. Ни один из этих растворов не может быть полностью разделен обычной перегонкой.

Чтобы объяснить, почему невозможно такое разделение, удобнее перейти от диаграмм зависимости давления паров от состава раствора к диаграммам аналогичной зависимости температуры кипения раствора. Это позволяет взглянуть на обсуждаемую проблему под другим углом зрения, так как компонент раствора, имеющий более высокое давление паров, обладает более низкой температурой кипения и наоборот. Так, на рис. 12.8 видно, что максимальное давление паров водно-этанольного раствора приходится как раз на минимальную температуру кипения раствора. Раствор с содержанием этанола 0,5 мол. доли кипит приблизительно при 85°С. Однако состав паров при этой температуре не совпадает с составом раствора: пары оказываются богаче этанолом. Конденсация такого пара в жидкость происходит при температуре около 80°С, а ее пары оказываются еще больше обогащенными этанолом. Однако при концентрации этанола 0,89 мол. доли (около 95 вес.%) пары раствора имеют точно такой же состав, как и он сам, и дальнейшее разделение путем перегонки компонентов водно-этанольной смеси при таком составе оказывается невозможным.

Интересным примером двухкомпонентного жидкого раствора является вино. Обычно в вине содержится около 12% спирта, и независимо от того, каковы достоинства вина, спирт всегда испаряется из него быстрее, чем вода. Следовательно, пары над поверхностью вина содержат больший процент спирта, чем имеется в жидком вине. Внимательно рассматривая края стакана над поверхностью налитого в него вина, можно заметить на них маленькие капельки жидкости, которые постепенно собираются и стекают обратно в вино. Эти капельки, называемые *винными слезами*, появляются в результате коденсации паров, находящихся над поверхностью вина в стакане. Изучая стекание этих капелек по стенкам стакана на поверхность вина, можно прийти к выводу, что они содержат большую долю спирта, чем само вино. Поскольку спирт обладает намного меньшим поверхностным натяжением по сравнению с водой, стекающие капли, прикасаясь к поверхности вина, колеблются на ней и совершают пульсирующие движения — говорят, что они «пьют вино», прежде чем слиться с ним.

12.6. Растворы твердых веществ в жидкостях

Давление паров жидких растворов, содержащих только один летучий компонент (к таким системам относятся растворы твердых веществ в жидкостях) также подчиняются закону Рауля для летучего компонента. На рис. 12.9 показана температурная зависимость давления паров воды, а также аналогичная зависимость давления паров водного раствора нелетучего твердого вещества. Характерно, что давление паров раствора $P_{\text{р-ра}}$ при любых температурах оказывается ниже давления паров чистого растворителя P_0 при той же температуре. Соотношение между этими давлениями выражается равенством

$$P_{\text{р-ра}} = X_{H_2O} P_0, \qquad (12.4)$$

где P_0 — давление паров чистой воды.

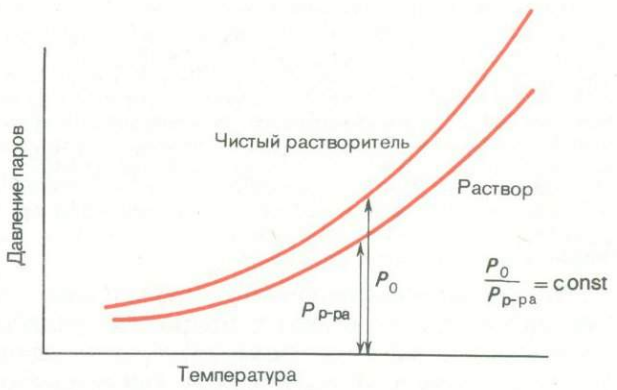


Рис. 12.9. *Давление паров над раствором и чистым растворителем.*

Растворимость большинства твердых веществ в воде увеличивается с повышением температуры, хотя имеется несколько важных исключений из этого правила. Изменение растворимости с температурой обусловлено влиянием кинетической энергии молекул растворенного вещества и растворителя, а кроме того, определяется устойчивостью сольватированных частиц и энергией кристаллической решетки. Результат одновременного действия всех перечисленных факторов можно предсказать, зная теплоту растворения: если процесс растворения вещества происходит эндотермически, то при повышении температуры его растворимость должна возрастать.

Для измерения растворимости твердого вещества в жидком растворителе часто поступают таким образом. В раствор помещают несколько большее количество растворяемого вещества, чем это необходимо для получения насыщенного раствора. Затем анализируют образец такого раствора химически или путем испарения растворителя и взвешивания остатка. Каким бы способом ни проводился анализ, растворимость твердых веществ в жидких растворителях обычно выражают в граммах на 100 г растворителя. На рис. 12.10 в графическом виде представлена зависимость растворимости ряда твердых веществ в воде от температуры.

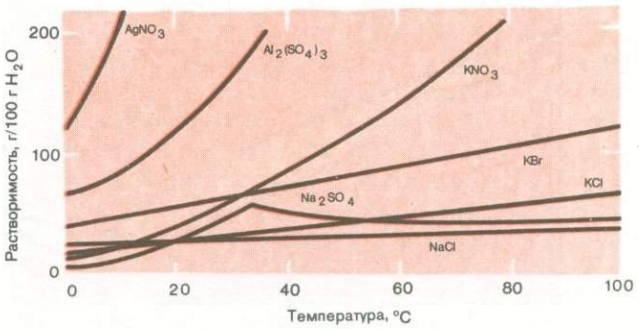


Рис. 12.10. *Растворимость различных твердых веществ в воде.*

Интересной иллюстрацией различия в растворимости солей, изображенного на рис. 12.10, являются соляные отложения, встречающиеся в природе. Например, в США, в штате Юта, имеется Большое Соленое озеро, вода которого постепенно испаряется, вследствие чего концентрация растворенных в нем солей оказывается насыщающей и избыточное количество солей отлагается в виде твердого вещества. Большой известностью пользуются соляные отложения Штасфурт, под Магдебургом в ГДР, которые подвергаются промышленной разработке. Образование штасфуртских соляных отложений объясняют существованием в этом месте в прошлые геологические эпохи большого внутреннего моря, которое, очевидно, подверглось испарению, в результате чего образовалось несколько соляных слоев, оказавшихся скрытыми под слоем песчаника. Самый нижний соляной слой, имеющий толщину около 1000 м, состоит главным образом из NaCl. Над ним располагаются слои солей магния, а затем слой KCl толщиной около 30 м. В этих залежах встречаются и некоторые двойные соли, например карналлит $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$. Расположены все эти слои в такой последовательности, как это можно было предвидеть, учитывая различную растворимость отдельных солей и ее температурную зависимость. После образования соляных отложений они были покрыты сверху слоем песчаных осаждений, предохранившим эти растворимые соли от выветривания и растворения атмосферными осадками.

Последовательными растворением и кристаллизацией твердых веществ в природных и лабораторных условиях достигается их разделение и очистка. Если два твердых вещества обладают различными температурными коэффициентами растворимости, то можно подобрать такое сочетание температур растворения и осаждения, при котором достигается разделение этих двух твердых веществ. Пусть, например, смесь KNO_3 и NaCl растворена при 90°C в таком количестве воды, что при этом получается насыщенный раствор солей. При указанной температуре растворимость данных солей в 100 г воды достигает 202 и 39 г соответственно. Если в исходной смеси содержались равные весовые доли двух солей, то растворение смеси при указанных условиях уже должно было привести к ее частичному разделению, так как значительное количество NaCl, в отличие от KNO_3, должно было остаться нерастворенным. Охладим теперь насыщенный раствор обеих солей, имеющий температуру 90°C, до температуры 20°C, при которой их растворимости становятся равными 31,6 и 36 г соответственно. При этом в осадок выпадет следующее количество солей: $202 - 31{,}6 = 170{,}4$ г KNO_3 и $39 - 36 = 3$ г NaCl. Полученный осадок, сильно обогащенный KNO_3, можно снова растворить в достаточном количестве воды, чтобы получить при 90°C насыщенный раствор, а затем опять охладить его до 20°C; в результате образуется осадок, который преимущественно состоит из KNO_3. Третья комбинация растворения при высокой температуре и осаждения при низкой температуре даст практически чистый образец KNO_3. На практике маточный раствор одной стадии может использоваться как растворитель для предыдущей стадии, что позволяет накапливать NaCl в растворителе, а KNO_3 – в виде осадка. Хотя различие температурных коэффициентов растворимости веществ, образующих другие смеси, может оказаться не столь значительным, применение к ним того же принципа разделения позволяет получить за несколько стадий аналогичные результаты.

12.7. Коллигативные свойства растворов

Некоторые физические свойства разбавленных растворов зависят от числа растворенных частиц в растворе, а не от их химического состава. Поскольку такие свойства обусловлены коллективным влиянием растворенных частиц, их принято называть *коллигативными* — от латинского colligatus, что означает собирать. К числу коллигативных свойств относятся понижение давления паров над раствором, повышение температуры кипения растворов, уменьшение температуры их замерзания и, наконец, осмотическое давление.

Нам уже известно, что существует прямая зависимость между понижением давления паров над раствором и мольной долей растворенного вещества. Влияние растворенного вещества на температуру кипения и замерзания раствора также связано с его концентрацией. Исследование температурной зависимости давления паров раствора в более широких пределах, чем это показано на рис. 12.9, обнаруживает, что температуры кипения и замерзания раствора оказываются смещенными по сравнению с чистым растворителем (рис. 12.11). На этом рисунке показана температурная зависимость паров 1 Мл раствора *молекулярного* вещества, например сахара в воде. Можно видеть, что наличие 1 моля молекулярного вещества в 1000 г воды понижает нормальную температуру замерзания на 1,86° и повышает нормальную температуру кипения на 0,51°. Как

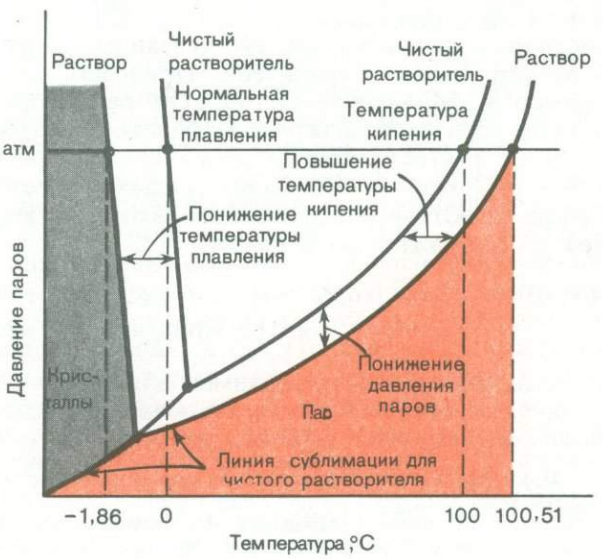


Рис. 12.11. *Изменение температур замерзания и кипения 1 Мл водного раствора. (Шкала температуры без соблюдения равномерности.)*

Таблица 12.3. *Криоскопические и эбулиоскопические константы некоторых растворителей*

Растворитель	Температура замерзания (плавления), °С	$K_{пл}$, град/m	Температура кипения, °С	$K_{кип}$, град/m
Вода	0	−1,86	100	0,51
Бензол	5,4	−5,12	80,2	2,53
Уксусная кислота	17	−3,9	118,2	2,93

мы уже упоминали, коллигативные свойства связаны с числом частиц растворенного вещества в данном количестве растворителя. Сосредоточим пока внимание на растворах молекулярных веществ, а в следующем разделе распространим рассмотрение на растворы ионных веществ.

Изменение температуры замерзания раствора, вызванное присутствием в нем растворенного вещества, можно объяснить исходя из предположения, что добавка препятствует нормальному процессу кристаллизации растворителя. Изменение температуры кипения объясняется присутствием в растворе нелетучего растворенного вещества, которое понижает давление паров растворителя. Поскольку кипение жидкости осуществляется при условии, что давление ее паров становится равным суммарному давлению над поверхностью жидкости, очевидно, давление паров раствора достигнет 1 атм при более высокой температуре, чем нормальная температура кипения чистого растворителя.

Понижение температуры замерзания $\Delta T_{пл}$ определяется выражением

$$\Delta T_{пл} = K_{пл} \cdot m, \qquad (12.5)$$

где $K_{пл}$ — криоскопическая константа растворителя (моляльная константа понижения точки замерзания), а m — моляльность раствора. Значения криоскопической константы $K_{пл}$ для некоторых растворителей указаны в табл. 12.3. В этой таблице для тех же растворителей приведены значения эбулиоскопической константы (моляльной константы повышения точки кипения), входящей в выражение, которым определяется повышение температуры кипения раствора

$$\Delta T_{кип} = K_{кип} \cdot m. \qquad (12.6)$$

Из двух описанных коллигативных свойств экспериментально удается точнее определить понижение температуры замерзания раствора. Рассмотрим два примера расчетов, связанных с определением температуры замерзания раствора.

Пример 7. Каким должно быть понижение температуры замерзания раствора, содержащего 30 г глюкозы (мол. вес 180) в 50 г воды?

Решение. Согласно уравнению (12.5), понижение температуры замерзания раствора определяется криоскопической постоянной растворителя $K_{пл}$, а также моляльностью раствора m. Напомним, что моляльность раствора представляет собой число молей растворенного вещества, приходящееся на 1000 г растворителя. Итак,

$$\Delta T_{пл} = K_{пл} \cdot m,$$

$$\Delta T_{пл} = K_{пл} \frac{\text{Вес глюкозы (г)}}{\text{Мол. вес глюкозы}} \cdot \frac{1000 \text{ г } H_2O}{\text{Вес } H_2O \text{ (г)}},$$

$$\Delta T_{пл} = \frac{-1{,}86^\circ\text{C}\,(1000 \text{ г } H_2O)}{\text{моли глюкозы}} \cdot \frac{30 \text{ г глюкозы}}{50 \text{ г } H_2O} \times$$

$$\times \frac{1 \text{ моль глюкозы}}{180 \text{ г глюкозы}} = -6{,}2^\circ\text{C}.$$

Пример 8. Навеску 2,00 г вновь полученного молекулярного соединения неизвестного молекулярного веса растворили в 10,00 г воды, что привело к понижению ее нормальной температуры замерзания на 1,22°. Каков молекулярный вес полученного соединения?

Решение. Преобразуем выражение (12.5) так, чтобы в него вошли весовые количества растворенного вещества и растворителя:

$$\Delta T_{пл} = K_{пл} \frac{\text{Вес растворенного вещества (г)} \cdot \text{Мол. вес}}{\text{Вес растворителя (кг)}}.$$

Выразим отсюда молекулярный вес растворенного вещества

$$\text{Мол. вес} = \frac{K_{пл} \cdot \text{Вес растворенного вещества (г)}}{\Delta T_{пл} \cdot \text{Вес растворителя (кг)}}.$$

Последнее выражение позволяет найти молекулярный вес вновь полученного соединения

$$\text{Мол. вес} = \frac{-1{,}86^\circ\text{C} \cdot 2 \text{ г}}{-1{,}22^\circ\text{C} \cdot 0{,}010 \text{ кг}} = 305 \text{ г/моль}.$$

Общеизвестным примером использования коллигативных свойств растворов является разбрасывание NaCl на обледеневшей дороге, что позволяет понизить температуру плавления льда. Понижение температуры плавления льда можно довести до $-21{,}1^\circ$C (при такой температуре соль и вода образуют эвтектическую смесь, содержащую 23,3% NaCl). Добавление твердой соли ко льду при более высокой температуре приводит к растворению соли в небольшом количестве воды, образующейся из льда. По мере добавления соли температура плавления льда понижается по сравнению с температурой окружающей среды и лед продолжает таять. Таким способом удаляют лед с поверхности дорог в городах, находящихся в умеренном климате. Однако этот способ нельзя использовать в местностях с очень суровым климатом, где температура зимой падает ниже -25°C, т. е. оказывается много ниже температуры, при которой соль и вода образуют жидкий раствор.

Осмос. Осмосом называется явление массопереноса растворителя через полупроницаемую мембрану (целлофановую пленку, пергаментную бумагу, мочевой пузырь животных и другие пленки, сквозь которые могут просачиваться малые молекулы, но неспособны проходить большие молекулы) из разбавленного раствора в раствор более высокой концентрации. В простейшем случае по одну сторону полупроницаемой мембраны находится чистый растворитель, а по другую — раствор (рис. 12.12). Давление, которое необходимо создать с той стороны мембраны, где находится раствор, чтобы приостановить осмос, называют *осмотическим давлением*. Осмотическое давление определяется концентрацией раствора. Для разбавленных растворов осмотическое давление Π на мембрану, отделяющую раствор от чистого растворителя, приближенно определяется *уравнением Вант-Гоффа*

$$\Pi = \frac{RT}{\bar{V}}, \qquad (12.7)$$

где $\bar{V}$ — объем раствора, в котором содержится моль растворенного вещества. Поскольку величина $\bar{V}$ обратно пропорциональна молярности раствора, т. е. числу молекул растворенного вещества в 1 л раствора, и поскольку для разбавленных растворов молярность приблизительно совпадает с моляльностью, уравнение (12.7) можно представить для разбавленных растворов также в виде $\Pi = RTm$ или $\Pi = RTM$. Уравнение Вант-Гоффа применимо только к разбавленным растворам, и поэтому все его указанные формы в равной степени ограничены. Приведем такой пример: в 1 Мл водном растворе сахара (который никоим образом нельзя рассматривать как разбавленный раствор) концентрация сахара составляет 0,83 моль/л. Согласно уравнению Вант-Гоффа, осмотическое давление в таком растворе при 25°C должно быть равно

$$\Pi = 0{,}082 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1} \cdot 298 \text{ град} \times$$
$$\times 0{,}83 \text{ моль/л} = 20{,}2 \text{ атм}$$

Однако, как мы вскоре убедимся, для правильного предсказания осмотического давления следует пользоваться более строгим уравнением.

Пока что не удается выяснить, за счет чего полупроницаемые мембраны пропускают одни компоненты раствора и удерживают другие компоненты. По-видимому, в некоторых случаях мембраны могут действовать подобно ситу, позволяя маленьким частицам (ионам и молекулам) переходить из одного раствора в другой, но удерживая большие молекулы. Однако существуют удивительные исключения, не подтверждающие подобный механизм действия мембран, когда, например, ионы K^+ проходят через полупроницаемые

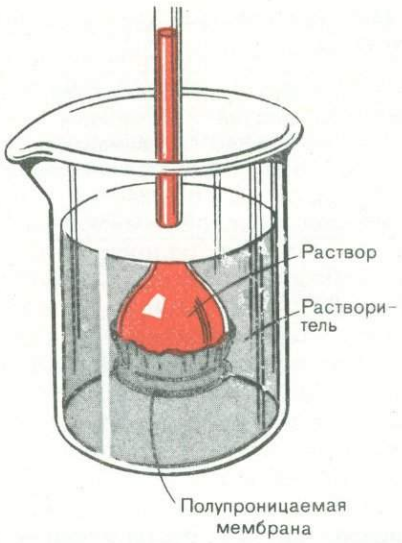


Рис. 12.12. *Демонстрация осмотического эффекта.*

мембраны, а меньшие ионы Na^+ удерживаются ими. В некоторых биологических объектах существуют мембраны, удерживающие ионы K^+, но пропускающие большие ионы Cl^-. Мембраны, образуемые белками и липидами (гл. 28), обладают очень сложным строением и в зависимости от условий способны пропускать в одних случаях жиры, а в других — различные растворимые в воде вещества.

Многие биологические процессы, протекающие в растениях и организмах животных, чрезвычайно сильно зависят от действия имеющихся в них мембран, которые делают возможным осмос и способны избирательно отсортировывать вещества, необходимые организму для протекания в нем биологических процессов, от ненужных веществ.

По существу, осмотическое давление обусловлено различием давления паров раствора и растворителя, которое и вызывает массоперенос растворителя через полупроницаемую мембрану. Для более строгого описания осмотического давления приходится ввести понятие парциального мольного объема растворителя $V_{\text{р-ля}}$. Парциальный мольный объем какого-либо компонента раствора представляет собой ту часть полного объема раствора, которая определяется данным компонентом. Полный объем раствора отнюдь не всегда можно представить в виде суммы парциальных объемов его отдельных компонентов, однако для разбавленных растворов можно приближенно считать, что $V_{\text{р-ля}}$ представляет собой объем, занимаемый 1 молем растворителя, независимо от природы раствора. Следовательно, для разбавленных водных растворов $V_{\text{р-ля}}$ всегда равен 18,09 мл. Полагая давление паров чистого растворителя равным $P_{\text{р-ля}}$, а давление паров раствора $P_{\text{р-ра}}$, можно пользоваться для определения осмотического давления уравнением

$$\Pi = \frac{RT}{V_{\text{р-ля}}} 2{,}303 \lg \frac{P_{\text{р-ля}}}{P_{\text{р-ра}}}. \qquad (12.8)$$

Вывод уравнения (12.8) несколько выходит за рамки понятий, рассматриваемых в данной главе. Это уравнение связывает осмотическое давление с движущей силой осмотического процесса (о движущих силах см. в гл. 17), которая определяется стоящим в правой части равенства множителем $\lg(P_{\text{р-ля}}/P_{\text{р-ра}})$. В процессе осмоса массоперенос растворителя через мембрану вызывает появление давления и сопровождается изменением концентрации растворов, находящихся по обе стороны от мембраны. При выводе уравнения (12.8) необходимо учитывать все эти факторы. Нетрудно заметить, что это уравнение после некоторых преобразований приводится к виду, сильно напоминающему уравнение (11.2).

В качестве примера применения уравнения (12.8) вычислим осмотическое давление 1,0 Мл раствора сахара в воде. При 25°С давление паров воды равно 23,75 мм рт. ст., давление паров 1,0 М раствора сахара 23,33 мм рт. ст. и парциальный мольный объем воды можно положить равным 18,02 г/0,9971 г/мл = 18,09 мл/моль. Следовательно, 1,0 Мл раствор сахара в воде, отделенный от воды полупроницаемой мембраной, должен создавать осмотическое давление

$$\Pi = \frac{0{,}082 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{град}^{-1} \cdot 298 \text{ град}}{0{,}01809 \text{ л}} 2{,}303 \lg \frac{23{,}75}{23{,}33} =$$

$$= 24{,}2 \text{ атм}.$$

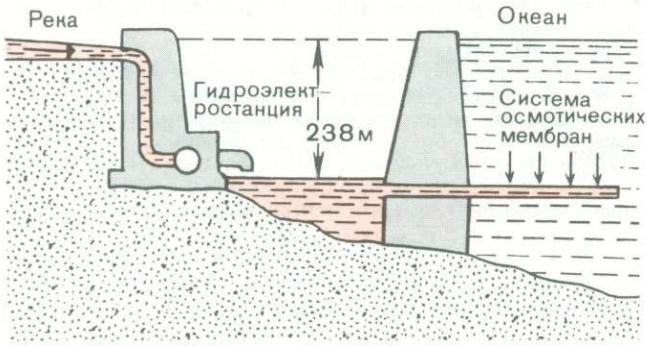
Экспериментально наблюдаемое осмотическое давление для указанного раствора сахара составляет около 26,6 атм, так что оно лучше предсказывается уравнением (12.8), чем уравнением Вант-Гоффа.

Механизм осмоса и причины, вызывающие появление осмотического давления, еще не поняты окончательно. Мы уже упоминали о том, что мембраны могут действовать подобно мельчайшему ситу либо совокупности капиллярных трубок; не исключено также, что в некоторых случаях они оказываются избирательными растворителями для одного из компонентов раствора, однако, вообще говоря, осмос считается физическим процессом. Большую роль в изучении явления осмоса играет термодинамический подход, однако ознакомление с ним выходит за пределы целей настоящей книги.

Осмотическое давление, действующее на полупроницаемую мембрану, установленную между морской и пресной водой, должно достигать 23 атм. Это означает, что за счет осмотического давления мог бы удерживаться столб морской воды высотой около 238 м. Если бы удалось создать полупроницаемые мембраны, подходящие для практического использования такого эффекта, это открыло бы возможность вырабатывать большое количество электроэнергии, устанавливая гидроэлектростанции в устье пресных рек, впадающих в моря и океаны. Ниже описана принципиальная схема

действия подобных «осмотических» гидроэлектростанций.

Для того чтобы не позволить пресной речной воде смешиваться с соленой морской водой, следует преградить реку плотиной, уходящей на глубину не менее 238 м. На некотором расстоянии от этой плотины, ближе к морю, надо воздвигнуть вторую такую же плотину.



Пространство между этими плотинами будет служить отстойником, падая в который речная вода должна вырабатывать электрическую энергию. По-видимому, ни один инженер не пройдет мимо возможности использовать энергию речной воды, падающей с высоты 238 м! Чтобы избавиться от воды, накапливающейся на дне отстойника, понадобится сложная система полупроницаемых мембран, которая позволит пресной воде диффундировать в морскую воду. Осмотическое давление, обеспечиваемое такими мембранами, должно быть достаточным, чтобы поддерживать уровень пресной воды в отстойнике на 238 м ниже уровня моря.

12.8. Коллигативные свойства ионных растворов

Из предыдущего раздела известно, что присутствие в растворе молекулярных веществ сказывается на некоторых его физических свойствах. Введение в раствор ионных веществ также влияет на температуры замерзания и кипения раствора и вызывает появление осмотического давления, однако в данном случае имеется некоторая особенность. Следует учесть, что при растворении 1 моля NaCl в растворе появляются 2 моля ионов, а ионы каждого типа оказывают независимое действие на раствор, обусловливая его коллигативные свойства, подобно молекулам растворенных молекулярных веществ. Поэтому следует ожидать, что в разбавленных водных растворах NaCl и $MgCl_2$ коллигативные свойства должны проявляться соответственно вдвое и втрое сильнее, чем, например, у раствора сахара в воде. Экспериментальные данные о зависимости температуры замерзания водных растворов NaCl от их моляльности для сравнительно небольших концентраций, приведенные в табл. 12.4, подтверждают этот вывод.

Обнаружение указанной особенности коллигативных свойств ионных растворов привело

Таблица 12.4. *Температура замерзания водных растворов* NaCl

Концентрация раствора, Мл	Температура замерзания (плавления), °С	Температура замерзания, вычисленная в предположении 100%-ной ионизации, °С	Кажущаяся степень ионизации, %
0	0,00	−0,00	—
0,1	−0,36	−0,372	93
0,2	−0,71	−0,744	91
0,3	−1,05	−1,118	88
0,4	−1,39	−1,49	87
0,6	−2,05	−2,23	84
0,8	−2,69	−2,98	82
1,0	−3,38	−3,72	81

первых исследователей этого явления, в частности Аррениуса, к представлению об ионизации веществ при растворении (см. гл. 15). Поскольку соли, кислоты и основания способны понижать температуру замерзания растворов сильнее, чем молекулярные вещества, отсюда можно было сделать вывод, что перечисленные вещества диссоциированы в растворе и их ионы оказывают независимое действие на температуру его замерзания.

Однако при более внимательном рассмотрении данных табл. 12.4 можно заметить, что влияние NaCl на температуру замерзания раствора, особенно при более высоких концентрациях, оказывается таким, как будто соль в растворе не полностью ионизована. Действительно, в 1 Мл растворе NaCl, казалось бы, должно произойти понижение температуры замерзания до −3,72°С, если считать, что все ионы действуют независимо друг от друга. На самом же деле температура замерзания 1 Мл раствора NaCl оказывается равной всего −3,38°С. На первый взгляд, приходится предположить, что хлорид натрия ионизован в растворе только на 80%. Однако дальнейшее изучение других солей, например MgCl, $MgSO_4$ и $Al_2(SO_4)_3$, привело к выводу, что все эти соли в водном растворе на самом деле ионизованы на 100%, а отклонения свойств их растворов от идеальных объясняются совершенно иными факторами. Оказалось, что, чем больше заряд на ионах данного вещества, тем больше создается впечатление, что соль ионизована менее чем на 100%. Более того, чем выше концентрация данной соли в растворе, тем сильнее она должна быть ассоциирована. Указанные отклонения от свойств ионизованных на 100% растворов объясняются притяжением между находящимися в них ионами.

Поэтому на температуру замерзания 1 Мл раствора NaCl оказывают воздействие не $2 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23}$ иона, так как притяжение между соседними ионами Na^+ и Cl^- препятствует их полностью независимому действию. Аномальное воздействие ионных веществ на коллигативные свойства растворов становится все более и более выраженным при больших ионных зарядах и высоких концентрациях растворенного вещества в растворе.

Существует несколько способов описания этих отклонений от идеальной 100%-ной ионизации. Одним из них является использование коэффициента *i* Вант-Гоффа, соответствующего кажущейся диссоциации растворенного вещества, которое находится в растворе определенной концентрации. В табл. 12.5 приведены значения коэффициента *i* Вант-Гоффа для некоторых растворов; для идеальной полностью ионизованной соли его значение равно 2. По существу коэффициент Вант-Гоффа указывает эффективное число ионных или молекулярных частиц, образующихся из единицы молекулярного количества растворенного вещества; этим эффективным числом растворенных частиц и определяются осмотические свойства раствора, изменение его температур кипения и замерзания, а также другие свойства. Уксусная кислота CH_3COOH и сероводород H_2S в растворе очень мало диссоциированы на ионы (см. гл. 15), и поэтому коэффициент *i* Вант-Гоффа для них лишь немного превышает единицу.

Для описания эффективной концентрации ионов в растворе используется также понятие *активности**. Отношение активности иона к его моляльной концентрации называется *коэффициентом активности*. Коэффициент активности для очень разбавленных растворов приближается к единице; этот коэффициент приходится измерять для каждого растворенного вещества при всевозможных концентрациях. Например, для NaCl коэффициент активности в 0,1 Мл растворе равен 0,778, а в 1,0 Мл растворе только 0,657. Значения коэффициента активности позволяют судить о природе раствора. Зная, например, что коэффициент активности для 1,0 Мл раствора LiI 0,910, а для 1,0 Мл раствора CsI он равен 0,533, можно сделать вывод, что в растворе LiI ионы намного более независимы друг от друга, чем в растворе CsI такой же концентрации.

Таблица 12.5. *Значения коэффициента i Вант-Гоффа для некоторых растворов*

Раствор	Коэффициент *i* Вант-Гоффа
0,5 Мл MX (идеальный)	2,00
0,50 Мл KCl	1,80
1,00 Мл H_2SO_4	1,47
1,00 Мл $HC_2H_3O_2$	1,004
1,00 Мл H_2S	1,00025

* Подробнее об активности см. разд. 15.2.— *Прим. перев.*

12.9. Распределение растворенного вещества между двумя фазами

Если вещество растворимо в двух несмешивающихся друг с другом жидкостях, как, например, растительное масло и вода, оно распределяется между ними. Обычно такое вещество в одной из этих жидкостей растворимо намного лучше, чем в другой. На этом принципе основаны методы экстракции (извлечения) или разделения смесей. Начнем с рассмотрения простого примера, когда растворенное вещество распределено между водой и несмешивающейся с ней органической жидкостью — тетрахлоридом углерода.

Если поместить в сосуд со смесью воды и тетрахлорида углерода несколько кристалликов иода и некоторое время встряхивать сосуд, часть иода растворится в воде, а часть — в тетрахлориде углерода. Постепенно в распределении иода между двумя жидкостями установится равновесие, и, если после этого проанализировать оба раствора, обнаружится, что концентрация иода в CCl_4 в 85 раз превышает концентрацию иода в воде. Другими словами,

$$K_{12} = \frac{m_{CCl_4}}{m_{H_2O}} = 85,$$

где концентрации растворов выражены их моляльностями. В табл. 12.6 приведены подобные константы распределения растворенных веществ между двумя несмешивающимися растворителями для нескольких систем.

На описанном явлении основан один из способов разделения смесей; со смесями часто приходится встречаться при изучении биологических систем и продуктов ядерных реакций. Пару несмешивающихся жидкостей, используемых как селективные растворители определенных компонентов смеси, встряхивают вместе с этой смесью; затем двум растворам дают возможность отстояться и разделиться на слои. После этого каждый слой подвергают повторной экстракции с помощью дополнительного растворителя. Так, например, можно разделить смесь $UO_2(NO_3)_2$ и NaCl, применяя в качестве растворителей бутиловый спирт и воду; соль уранила обладает боль-

Таблица 12.6. *Коэффициенты распределения некоторых веществ в двухкомпонентных системах несмешивающихся жидкостей при 25°C*

Растворимое вещество	Система растворителей		$K = m_1/m_2$
	1	2	
I_2	CCl_4	H_2O	85
I_2	CS_2	H_2O	400
Br_2	$CHBr_3$	H_2O	68

шей растворимостью в спирте, а NaCl — в воде. Для растворения смеси солей в этих растворителях последние поочередно пропускают в противоположных направлениях над твердой смесью, помещенной в разделительную колонку. Этот способ, называемый *противоточной экстракцией*, позволяет очень эффективно разделять сложные смеси.

Остановимся также на распределении растворенного вещества между жидкой и твердой фазами, с которым приходится сталкиваться при изучении так называемого ионного обмена. Для осуществления этого процесса применяются специальные твердые вещества с очень большим молекулярным весом, нерастворимые в предполагаемых растворителях. На поверхности такого твердого вещества более или менее равномерно распределены электрические центры. Эти центры удерживают около себя простые ионы с зарядами противоположного знака, так что весь агломерат в целом оказывается электрически нейтральным. Простые ионы могут замещаться на поверхности твердого вещества другими ионами или, как говорят, обмениваться с ними. Если на поверхности твердого вещества распределены отрицательно заряженные центры, обменивающимися на них ионами оказываются катионы (в этом случае вещество называется катионообменником), в противном случае происходит обмен анионами (и вещество называется анионообменником).

Использование ионообменника можно проиллюстрировать на примере процесса умягчения воды. В жесткой воде содержатся растворенные ионы типа Ca^{2+}, которые переводят в осадок анионы мыла и образуют многие нерастворимые соли, что приводит к появлению нерастворимого осадка на стенках сосудов. Процесс умягчения воды заключается в удалении из нее подобных катионов. Если обозначить символом R^- нерастворимый катионообменник, то, когда он насыщен ионами Na^+, его можно условно описать формулой Na^+R^-. Тогда реакция обмена с раствором, содержащим ионы Ca^{2+}, описывается следующим уравнением:

$$2Na^+R^- + Ca^{2+} \rightarrow Ca^{2+}(R^-)_2 + 2Na^+.$$

Таким образом, жесткая вода умягчается в результате замещения ионов Ca^{2+} ионами Na^+, неспособными осаждать анионы мыла.

Если требуется удалить из воды все содержащиеся в ней ионные частицы, используется комбинированный анионокатионообменник. В этом случае катионообменник предварительно заряжается ионами H^+, а анионообменник заряжается ионами OH^-. В результате обмена с этими ионами все катионы и анионы удаляются из воды. Этот процесс можно проиллюстрировать на примере раствора хлорида натрия

$$Na^+ + Cl^- + H^+R^- \rightarrow Na^+R^- + H^+ + Cl^-,$$
$$H^+ + Cl^- + R^+OH^- \rightarrow R^+Cl^- + H_2O.$$

Пропущенная через ионообменник жидкость — элюат — оказывается деионизованной. На рис. 12.13 изображена схема установки для деионизации воды.

В разд. 30.4 описано применение ионообменников для опреснения морской воды. Процесс ионного обмена играет чрезвычайно важную роль в механизме снабжения растений питательными веществами из почвы. Чаще всего растения нуждаются в таких минеральных веществах, в состав которых входят ионы K^+, Ca^{2+} и Mg^{2+}; эти ионы попадают в растения из входящего в состав почвы глинозема (см. разд. 21.2) в процессе ионного обмена. Обычно в обмен на минеральный катион растения отдают ион H^+, что приводит к повышению кислотности почвы.

Минеральные вещества, необходимые для роста растений, включают азот, фосфор, серу, калий, кальций и магний и обычно накапливаются в почве как продукты ес-

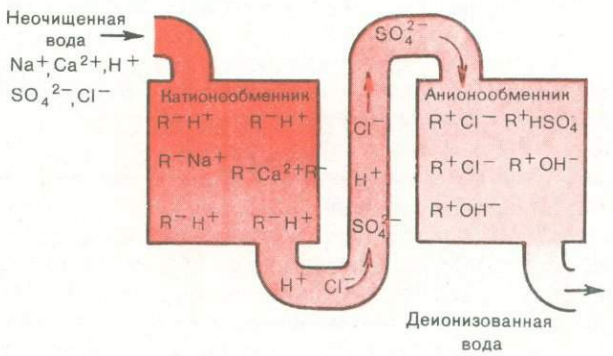


Рис. 12.13. *Схема действия ионообменного устройства для умягчения воды.*

тественного процесса выветривания и разрушения почвообразующих минералов. Во многих почвах недостает тех или иных минералов, однако в целинных почвах должны присутствовать все питательные вещества, необходимые для нормального роста растений.

На обрабатываемых почвах происходит постепенное уменьшение минеральных составляющих, поглощаемых растениями (в качестве примера укажем, что в состав люцерны входит 10% минеральных веществ). Чтобы ежегодно можно было собирать с земли обильные урожаи, следует систематически вносить в почву минеральные удобрения, потребляемые растениями; естественный процесс выветривания, благодаря которому минеральные вещества попадают в почву, происходит гораздо медленее, чем удаление из почвы этих веществ растениями. Недостающие минеральные вещества могут быть внесены в почву в виде химических удобрений или так называемых органических удобрений.

Растениям безразлично, каким образом вносится в почву моль K^+ или других минеральных питательных веществ. Рост растений регулируется минеральным составом почвы, а не источником минеральных солей. Как бы то ни было, при выращивании обычных культур на стандартных почвах в США для внесения удобрений приходится расходовать около 175 долл. на гектар. При использовании органических удобрений их количество в среднем должно в 10 раз превышать эквивалентное количество химических удобрений. Ясно, что при современных темпах прироста населения земного шара нельзя рассчитывать на одни лишь органические удобрения.

Упражнения

А

12.1. Как называется раствор сахара в воде, если при добавлении в него небольшого кристаллика сахара этот кристаллик: а) не подвергается изменениям, б) уменьшается в размерах, в) увеличивается в размерах?

12.2. Какой из способов выражения концентрации раствора — указание процентного состава, моляльности, молярности или мольной доли компонентов — не зависит от температуры в той области ее изменения, где не происходит фазовых превращений раствора?

12.3. Какой из способов выражения концентрации раствора — указание процентного состава, моляльности, молярности или мольной доли компонентов — лучше всего подходит для: а) определения степени завершенности химических реакций, протекающих в растворе; б) наблюдения за влиянием растворенного вещества на коллигативные свойства растворителя, в) исследования реакций с участием газов?

12.4. Перечислите все стадии приготовления 0,5 л водного раствора NaCl, содержащего 10 вес.% соли.

Б

12.5. Раствор серной кислоты содержит 50% H_2SO_4 и имеет плотность 1,40 г/мл. Выразите его концентрацию в мольных долях, а также путем указания молярности, нормальности и моляльности.

12.6. Сколько граммов растворенного вещества требуется для приготовления каждого из перечисленных ниже водных растворов?
а) 500 мл 0,5 М раствора мочевины $CO(NH_2)_2$.
б) 500 мл 1,5 н. раствора H_3PO_4.
в) 1 л 2 F раствора $CaBr_2$.
г) 2 Мл раствора глюкозы, приготовленного из 800 г H_2O.
д) 1 кг 5%-ного раствора глюкозы.

12.7. Сколько молей растворенного вещества содержится в каждом из следующих водных растворов?
а) 2 л 2 М раствора H_2SO_4.
б) 100 мл 0,1 F раствора NaOH.
в) 2 Мл раствор, полученный из 1000 г H_2O.
г) 50 мл 2 н. раствора H_3PO_4.
д) 250 мл 0,4 н. раствора $BaCl_2$.

12.8. Покажите, что произведение нормальности раствора на его объем в литрах равно числу эквивалентов растворенного вещества, содержащихся в растворе.

12.9. Какова нормальность каждого из перечисленных ниже кислотных или основных растворов?
а) 2 М раствор H_3PO_4.
б) 2 л 18 М раствора H_2SO_4, разбавленные до 100 л.
в) 150 мл 12 М раствора HCl, разбавленные до 2 л.
г) 500 мл раствора, содержащего 12 г KOH.
д) 25 мл раствора, содержащего 0,02 г H_2SO_4.

12.10. Воздух содержит 78 вес.% азота, 20 вес.% кислорода и 1 вес.% аргона. Вычислите растворимость трех указанных газов в воде при 25°С и давлении 1 атм.

12.11. При 30°С давление насыщенных паров бензола равно 118 мм рт. ст., а давление насыщенных паров толуола — 36 мм рт. ст. Чему равно давление паров над раствором бензола с толуолом, в котором мольная доля бензола при 30°С составляет 0,40?

12.12. Изобразите приблизительный вид диаграммы зависимости давления паров от состава двухкомпонентного жидкого раствора для смеси ацетона с хлороформом, обнаруживающей отрицательное отклонение от закона Рауля.

12.13. Добавление 1,5 г углевода, извлеченного из овсяных отрубей, к 5 г воды понижает ее температуру замерзания до −3,72° С. Чему равен молекулярный вес этого углевода?

12.14. Вычислите осмотическое давление на мембрану, отделяющую воду от насыщенного раствора глюкозы $C_6H_{12}O_6$ (82 г глюкозы на 100 г воды) при 18°С, если принять, что указанная система обладает идеальными свойствами?

12.15. Красные кровяные шарики быстро набухают в чистой воде в результате происходящего при этом осмоса, однако они не набухают и не сморщиваются в 0,7 вес.%-ном водном растворе NaCl. Полагая диссоциацию соли полной, вычислите осмотическое давление в красном кровяном шарике, помещенном в чистую воду при температуре 27°С.

12.16. 2 г I_2 долго встряхивали в смеси 100 г CCl_4 и 100 г H_2O. Сколько I_2 содержится в слое воды, образовавшемся после отстаивания смеси? Допустим, что этот слой воды встряхивают затем со свежей порцией из 100 г CCl_4. Сколько I_2 останется после этого в слое воды?

12.17. Вычислите молекулярный вес вещества, 100 г которого в 1 л водного раствора обусловливают появление осмотического давления 7,5 атм при 25°С?

12.18. По данным приложения VII постройте график зависимости логарифма давления паров от величины, обратной абсолютной температуре. С помощью этого графика определите давление внутри бака для кипячения воды при температуре 130°С.

В

12.19. Какие из веществ, перечисленных ниже в левой колонке, должны обладать заметной растворимостью в веществах, помещенных в правой колонке? В каждом конкретном случае укажите механизм процесса растворения.

Na_2SO_4(сульфат натрия)	H_2O (вода)
CH_3OH (метиловый спирт)	C_2H_5OH (этиловый спирт)
$C_6H_{12}O_6$ (глюкоза)	C_6H_6 (бензол)
C_8H_{18} (октан)	CH_3Br (метилбромид)

12.20. Зная, что плотность 10 вес.%-ного раствора NaCl равна 1,071 г/мл, определите его: а) молярность, б) моляльность, в) температуру замерзания в предположении, что эффективная ионизация соли достигает 80%.

12.21. Считая, что к метанол-этанольным растворам применим закон Рауля, вычислите мольную долю компонентов раствора, содержащего 100 г метанола (CH_3OH) и 100 г этанола (C_2H_5OH), а также давление и состав его паров; при 50°C давление паров над каждым из спиртов в отдельности составляет 406 и 222 мм рт. ст. соответственно.

12.22. Пользуясь справочными данными, подберите для смеси дигидрата ацетата кальция с бромидом аммония условия процесса разделения, основанного на различии их растворимости при разных температурах.

12.23. Определите температуру замерзания 40 вес.%-ного раствора метанола (CH_3OH) в воде.

12.24. Растворение 1 г полимера, имеющего эмпирическую формулу $(C_2H_4)_n$, в 5 г бензола понижает температуру замерзания бензола на 0,44° С. Определите значение числа n в формуле полимера.

12.25. Если предположить, что подъем воды вверх по стеблям растений происходит только за счет осмоса, то какая моляльная концентрация раствора в корневой системе потребовалась бы для подъема воды на верхушку 60-метрового дерева? Предположим, что температура равна 27°C и что почвенная вода идеально чиста и давление ее паров равно 26 мм рт. ст.

12.26. Обменная емкость типичного катионообменника составляет 400 миллиэквивалентов на 100 г веса обменника. Допустим, что в бытовом умягчителе воды содержится 50 кг такого ионообменного вещества. Сколько литров воды, содержащей 200 частей Ca^{2+} на миллион частей воды, можно умягчить с помощью такого ионообменника, прежде чем потребуется перезарядить его?

12.27. Концентрацию растворов пероксида водорода часто выражают, указывая объем кислорода, который выделяется ею при разложении по реакции

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2.$$

Укажите молярность «20-объемного» раствора пероксида водорода, имея в виду, что 1 литр такого раствора при разложении выделяет 20 литров кислорода (при нормальных условиях). Определите процентный состав (по весу) указанного раствора.

12.28. Какой объем кислорода (при нормальных условиях) высвободится при разложении 100 г 3 вес.%-ного раствора H_2O_2 по реакции, указанной в задаче 12.27?

12.29. Сравните достоинства и недостатки использования в качестве антифриза (жидкости, предотвращающей замерзание) в системе автомобильного охлаждения следующих веществ: метилового спирта (CH_3OH), этилового спирта (C_2H_5OH) или этиленгликоля [$C_2H_4(OH)_2$].

Список литературы

1. *Chave K. E.*, «Chemical Reactions and the Composition of Sea Water», J. Chem. Educ., **48** (3), 148–150(1971). Состав морской воды и химические реакции, протекающие в ней. Морская вода рассматривается как сложный раствор, питаемый речной водой, которая также является раствором.
2. *Gill. J. B.* «Is Ammonia Like Water?», J. Chem. Educ., **47** (9), 619–623 (1970). Сопоставление свойств жидкого аммиака и воды в качестве растворителей, которые во многих случаях действуют сходным образом, но детально еще не изучены.

13. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЯ

В этой главе будут рассмотрены два фундаментальных свойства химических реакций: скорость их протекания и способность многих химических реакций достигать состояния равновесия. Количественные исследования этих двух свойств позволяют вывести несколько важных закономерностей и на этой основе понять, что происходит при протекании реакций.

Химическая кинетика занимается поисками ответа на вопрос о том, насколько быстро (или, наоборот, медленно) протекают различные реакции. Для экспериментального исследования этих проблем измеряется время, в течение которого в реакционной системе осуществляется какое-либо изменение. Количественные измерения степени такого изменения и промежутка времени, за которое оно осуществляется, позволяют определить скорость химического процесса. Подобным же образом мы измеряем изменение положения движущегося предмета за некоторый промежуток времени. Если, например, автомобиль перемещается на 1 км за 3 мин, то его средняя скорость полагается равной 1 км/3 мин, или 20 км/ч. Аналогично при исследовании химической реакции может быть установлено, что 0,2 моля реагента подвергаются превращению за 10 мин. На этом основании делают вывод, что в рассматриваемый промежуток времени средняя скорость реакции равна 0,2 моля/10 мин.

На основе таких измерений скорости химической реакции можно получить некоторое представление о том, какими взаимодействиями между молекулами обусловлено ее протекание. Обычный способ записи уравнений химических реакций по существу почти не дает возможности судить о том, как молекулы реагируют друг с другом. Даже для наиболее простых реакций, как, например,

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O,$$

отнюдь не очевиден конкретный *механизм* реакции, т. е. способ взаимодействия между молекулами водорода и кислорода, приводящий к образованию молекул воды. Количественные исследования скорости данной реакции приводят к выводу, что образование воды из смеси газообразных водорода и кислорода осуществляется в результате процесса, состоящего по меньшей мере из восьми стадий. Некоторые из этих стадий протекают очень быстро, другие, наоборот, медленно. Выяснить все эти стадии позволяют исследования кинетики протекания реакций. Занимаясь кинетикой, мы обнаружим, что химические реакции не так просты, как можно было бы предположить, если судить по их стехиометрическим уравнениям.

Усвоив представление о скорости протекания реакций, мы обратимся затем к понятию о химическом равновесии. Допустим, например, что смесь азота и водорода превращается в аммиак согласно уравнению

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3.$$

По мере образования аммиак в свою очередь начинает разлагаться на азот и водород

$$2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2.$$

Таким образом, обнаруживается, что первая реакция обратима, другими словами, ее продукты могут снова превращаться в исходные реагенты. Это позволяет реакционной системе достичь состояния равновесия, при котором скорость прямой реакции совпадает со скоростью обратной реакции.

К выводу законов химического равновесия можно прийти различными путями. Мы будем следовать историческому пути развития кинетики: сначала изучим проблемы, связанные со скоростью и механизмами протекания реакций, а затем уже рассмотрим представления о химическом равновесии.

Начнем с обсуждения некоторых общих свойств химических реакций.

13.1. Особенности протекания химических реакций

Знакомясь с различными реакциями в ходе выполнения лабораторного практикума, вы, наверное, уже убедились, что одни из них проте-

кают быстро, а другие — медленно. Например, нейтрализация кислоты основанием происходит сразу же после того, как мы смешаем их в одном сосуде. Точно так же при смешивании раствора Ag^+ с раствором Cl^- буквально на глазах происходит выпадение в осадок хлорида серебра AgCl. Другие реакции, например сгорание бензина, протекают быстрее или медленнее в зависимости от того, каким образом осуществляется контакт между реагентами. Если смешать пары бензина с воздухом, то скорость их сгорания настолько велика, что при этом происходит взрыв, но, если поджечь небольшое количество жидкого бензина, он будет гореть довольно медленно.

Нам известны и такие химические реакции, которые протекают очень медленно; например, так происходит окисление (ржавление) железа и переваривание пищи. Примерами других широко известных медленно протекающих реакций являются сбраживание сахара в спирт и фотосинтез. Каковы же причины, обусловливающие столь большое различие в скорости химических реакций?

Обычно процессы, включающие взаимодействия между ионами, осуществляются с очень большой скоростью. Современные исследования скоростей подобных реакций показывают, что они протекают за промежутки времени, измеряемые в миллисекундах и даже в микросекундах. Одной из проблем экспериментального исследования таких реакций является необходимость достаточно быстрого перемешивания двух реагентов. В том, что реакции между ионами протекают столь быстро, нет ничего удивительного, так как простые ионные частицы, например Ag^+ и Cl^-, несут на себе электрические заряды, обладающие ненаправленным действием. Иными словами, электрическое поле, создаваемое вокруг каждого иона, действует равномерно во всех направлениях, и поэтому кулоновские силы притяжения между двумя простыми ионами с зарядами противоположного знака не зависят от ориентации этих ионов. По этой причине сближающиеся ионы с зарядами противоположного знака способны притягиваться и вступать в реакцию друг с другом без какой-либо предварительной взаимной ориентации.

В отличие от этого реакции между ковалентно связанными молекулами или группами атомов обычно протекают гораздо медленнее. Это обусловлено двумя важными причинами. Во-первых, в ходе реакции между такими частицами должен произойти разрыв одной или нескольких ковалентных связей, а для этого сталкивающиеся молекулы должны обладать достаточной энергией. Во-вторых, для разрыва направленных ковалентных связей сталкивающиеся молекулы должны иметь подходящую взаимную ориентацию. Доля столкновений, действительно приводящих к химической реакции, оказывается небольшой, и реакция протекает медленно, потому что многие столкновения оказываются недостаточно энергичными для разрыва связей, а другие достаточно энергичные столкновения осуществляются с неподходящей ориентацией. Итак, для того чтобы произошла реакция, реагенты должны не только сталкиваться с достаточной энергией, но также обладать правильной взаимной ориентацией.

Чтобы пояснить необходимость правильной взаимной ориентации для реагентов с ковалентными связями, рассмотрим в качестве примера реакцию между диоксидом углерода и водой.

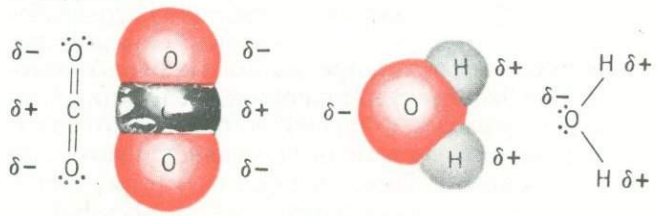


Схема I

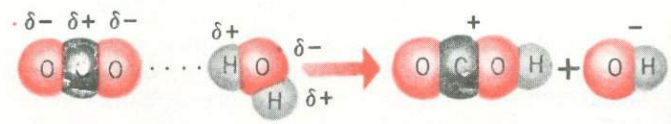


Схема II

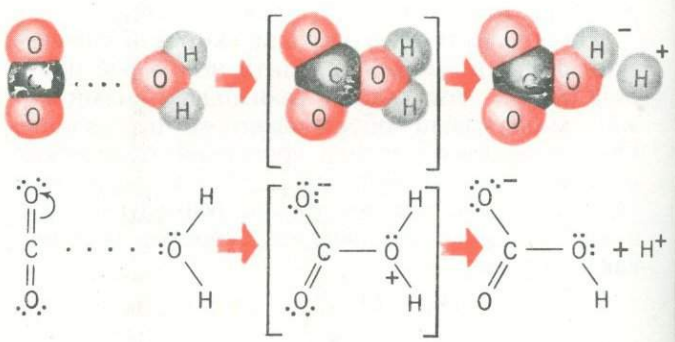


Схема III

Ранее мы уже указывали, что молекула воды очень полярна (см. гл. 8). Молекула CO_2 в целом неполярна, но обе ее связи характеризуются опре-

деленной полярностью, так как кислород и углерод имеют неодинаковую электроотрицательность (см. схему I). Постараемся мысленно представить по крайней мере два различных способа столкновений между молекулами указанных реагентов. Если один из положительно заряженных атомов водорода молекулы воды столкнется с одним из атомов кислорода молекулы диоксида углерода, следует ожидать, что при этом образуются ионы $O\overset{+}{C}OH$ и OH^- (схема II).

Другой вариант столкновений между этими молекулами заключается в том, что атом кислорода молекулы воды соударяется с атомом углерода молекулы CO_2. При таком столкновении должна была бы образоваться молекула H_2CO_3, которая затем может диссоциировать на HCO_3^- и H^+ (схема III). Какое из этих двух столкновений более вероятно? Экспериментально установлено, что CO_2 и H_2O образуют раствор с небольшой кислотностью, и по этой причине следует считать, что схема III дает более правильную картину столкновений, приводящих к реакции, чем схема II.

Выше мы уже упоминали о том, что скорость сгорания бензина очень сильно зависит от его физического состояния. Обычно реакции протекают намного быстрее в тех случаях, когда оба реагента находятся в одинаковой фазе. Если вся реакционная система состоит только из одной фазы, как это имеет место, например, при горении метана

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O,$$

то реакцию принято называть *гомогенной*. При наличии в реакционной системе нескольких фаз, как, например, при растворении цинка в кислоте

$$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2,$$

реакция называется *гетерогенной*. При гетерогенных реакциях химическое превращение осуществляется на поверхности раздела фаз. В указанной выше реакции кислота реагирует с цинком только на его поверхности. Следовательно, увеличение площади поверхности, например, путем предварительного растирания цинка в порошок должно привести и действительно приводит к значительному повышению скорости реакции.

В данной главе мы будем рассматривать главным образом гомогенные реакции, однако позже, в гл. 15, мы встретимся и с гетерогенными реакциями. Основные положения химической кинетики и законы равновесия в равной мере относятся к обоим типам химических реакций.

13.2. Факторы, влияющие на скорость реакций

Для экспериментального исследования скоростей реакций необходимо располагать средством тщательного измерения температуры (термостат с термометром), надежным устройством измерения времени (часы), а также иметь возможность следить за концентрацией реагентов и продуктов реакции через определенные промежутки времени в ходе реакции. Наиболее трудным оказывается выполнение третьего условия, и нередко от химика требуется большая изобретательность. Обычно в этих целях наблюдают за изменением какого-либо свойства, присущего только тому из компонентов реакционной системы, который выбран для исследования. К числу таких свойств относятся окраска, показатель преломления, плотность, электропроводность и т. д. Если хотя бы одним из компонентов реакционной системы является газ, наблюдение за его объемом (или изменением давления) позволяет судить об изменениях концентраций.

Экспериментальные исследования показывают, что на скорость химических реакций оказывают влияние лишь несколько факторов. Чаще всего приходится иметь дело со следующими четырьмя факторами, от которых зависит скорость реакции: *концентрацией реагентов, температурой, физическим состоянием реагентов и наличием катализаторов*. Рассмотрим сначала эти факторы на качественном уровне, чтобы затем перейти к их более детальному обсуждению в следующих разделах главы.

Как правило, увеличение концентрации (или давления) реагентов приводит к повышению скорости реакций. Как мы вскоре убедимся, эта закономерность принадлежит к числу основных в химической кинетике. Концентрации могут быть выражены самыми различными способами; в частности, для реакций в растворах их принято выражать молярностью последних. Концентрации газов указывают в молях на литр или выражают с помощью парциальных давлений.

Обычно повышение температуры реагентов также приводит к возрастанию скорости реакции. Важные количественные закономерности, связывающие температуру и скорость реакции, выводятся в разд. 13.5. Эти закономерности позволяют вскрыть механизм протекания реакций.

Физическое состояние реагентов играет особо важную роль для гетерогенных реакций, где решающее значение имеет площадь поверхности раздела между реагирующими фазами. Например, скорость горения дерева очень сильно зависит от того, что именно горит — полено или та-

кое измельченное дерево, как щепки, стружки, опилки или дровяная пыль.

Катализаторами называются вещества, влияющие на скорость химических реакций. Их роль еще не вполне выяснена, но эти вещества, обычно вводимые в реакционную систему в очень небольших количествах и остающиеся после протекания реакции неизменившимися, способны чрезвычайно эффективно изменять скорость реакций. Например, самопроизвольное разложение пероксида водорода происходит очень медленно, но добавление ничтожного количества диоксида марганца ускоряет реакцию почти до взрыва. Пары спирта в смеси с воздухом (кислородом) реагируют настолько медленно, что этого почти не удается заметить, а присутствие платины настолько ускоряет реакцию, что платина разогревается до красного каления.

Все катализаторы можно подразделить на два типа — *гомогенные и гетерогенные*. Примером гомогенного катализатора является диоксид азота NO_2, присутствие которого сильно ускоряет окисление S(IV) в S(VI) в процессе получения серной кислоты (описанном в разд. 20.7). С многочисленными примерами гомогенных катализаторов можно встретиться при изучении органических реакций, где катализатором часто служит просто протон или гидрид-ион. Очень часто в роли катализаторов выступают ионы металлов, такие, как Fe(II) или Fe(III). Иногда катализатором оказывается сам продукт реакции. В таких случаях мы имеем дело с автокатализом. Например, скорость восстановления азотной кислоты возрастает в присутствии азотистой кислоты, которая может быть одним из продуктов этой реакции.

Гетерогенный катализ происходит на границе раздела фаз — обычно на поверхности между твердой и жидкой или твердой и газовой фазами. В этом случае роль катализатора заключается в том, что он обеспечивает наличие активных центров, способствующих протеканию реакции (см. разд. 29.3). Например, крекинг нефти и выделение из его продуктов чистого бензина осуществляются в огромных масштабах с помощью твердых катализаторов (в качестве которых, как правило, используют вещества, напоминающие обычную глину; см. разд. 21.2); эти катализаторы многократно регенерируют и вновь используют в промышленных установках.

Некоторые из наиболее эффективных твердых катализаторов имеют очень большую поверхность вследствие высокой пористости или потому, что они состоят из мельчайших частичек. Катализаторы, обычно используемые для крекинга нефти, могут обладать настолько развитой поверхностью, что ее площадь достигает 700 $м^2$ / г. Если бы можно было выпрямить поверхность 1 кг такого катализатора в один сплошной слой, на нем смогли бы разместиться 150 футбольных полей. Вот на какой поверхности твердого катализатора протекают химические реакции!

Поры никелевого катализатора (никель на кизельгуре), используемого для гидрирования растительного масла, имеют радиус всего 25 А, и суммарный объем пор в 1 г этого катализатора составляет около 0,75 $см^3$. Если уложить в один непрерывный ряд все поры, имеющиеся в 1 г такого катализатора, то получится цилиндр, длина которого окажется равной расстоянию между Землей и Венерой, когда они находятся ближе всего друг к другу (около 40 млн. км).

13.3. Кинетика химических реакций

Мы уже перечислили некоторые факторы, влияющие на скорость химических реакций. Теперь обсудим подробнее влияние одного из этих факторов — концентрации реагентов — на скорость реакций. В результате исследования большого числа химических реакций было установлено общее правило: скорость химической реакции пропорциональна концентрации участвующих в ней реагентов. По мере того как мы будем углубляться в изучение кинетики, обнаружится, что это правило может быть сформулировано в более общей форме, но вместе с тем должно подчиняться некоторым ограничениям, однако в данный момент мы можем полагаться на него.

Рассмотрим гипотетическую реакцию между двумя веществами (А и В). Будем исходить из предположения, что вещества А и В реагируют друг с другом самым простым образом — в результате прямого взаимодействия, при котором одна молекула А реагирует с одной молекулой В. Если удвоить концентрацию реагента А, например, повысить ее от 1 М до 2 М, то скорость реакции, согласно сформулированному выше правилу, также должна возрасти вдвое. Аналогично, удваивая концентрацию реагента В, мы вызовем увеличение скорости реакции вдвое. В действительности существует множество химических реакций, которые вполне отвечают этому гипотетическому примеру.

Обратимся теперь к подробному рассмотрению того, что происходит в процессе реакции с индивидуальными молекулами реагентов А и В. Чтобы молекулы А и В прореагировали друг с другом, они должны войти в контакт, т. е. столкнуться, подобно тому как это было описано в разд. 13.1 при обсуждении молекул CO_2 и H_2O. Рассмотрением столкновений молекул при реакциях занимается *теория столкновений*, которая позволяет разобраться в механизме протекания химических реакций.

В соответствии с теорией столкновений скорость протекания реакции определяется двумя факторами: 1) числом столкновений между молекулами реагентов (атомами или ионами) в единицу времени, 2) долей столкновений, которые эффективно приводят к химическому превращению. Роль первого из этих факторов довольно очевидна: чем больше концентрация реагентов, тем больше вероятность столкновений между реагирующими молекулами. Но на самом деле далеко не все столкновения между молекулами приводят к образованию продуктов. Доля эффективных столкновений определяется природой реагентов

и их температурой. И все же первейшим условием осуществления реакции является столкновение между молекулами A и B. Полагая, что в единице объема находится по одной молекуле A и B, можно определить вероятность столкновения между ними за некоторый промежуток времени. Помещая в этот же объем реакционной смеси еще одну молекулу A, мы тем самым вдвое увеличиваем вероятность столкновений между A и B за тот же промежуток времени. Дальнейшее увеличение числа молекул A во взятом объеме должно привести к пропорциональному возрастанию вероятности столкновений между молекулами A и B. Если теперь увеличивать во взятом объеме число молекул B, то мы убедимся, что вероятность столкновений между молекулами A и B будет возрастать пропорционально произведению числа молекул A на число молекул B. На рис. 13.1 схематически изображены различные возможности столкновений между молекулами A и B. Если взять шесть молекул A и три молекулы B, то столкновения между ними могут осуществляться в результате 18 различных комбинаций, а это число равно произведению числа реагирующих молекул каждого сорта.

С помощью теории столкновений рассмотрение простейшей реакции между гипотетическими молекулами A и B можно распространить на реальные химические реакции, в которых одновременно принимает участие большое число молекул. Но вместо того чтобы пользоваться данными об истинном числе молекул в единице объема, теория столкновений прибегает к единицам измерения концентрации, которые были введены в гл. 12. Таким образом, концентрации компонентов реакционной смеси могут быть выражены в молях на литр (молярность) или представлены парциальными давлениями. Для обозначения концентраций реагентов или продуктов реакции принято использовать квадратные скобки: например, [A] означает число молей вещества A в 1 л раствора. Если вещество A представляет собой газ, для указания его концентрации обычно используется символ P_A, означающий парциальное давление газа A.

Возвращаясь к реакции между молекулами A и B, попытаемся вывести уравнение, выражающее соотношение между скоростью реакции и концентрациями реагентов. Поскольку мы уже знаем, что скорость реакции определяется числом возможных столкновений между молекулами A и B, можно записать, что

$$\text{Скорость реакции} = k\cdot[\text{A}]\cdot[\text{B}]$$

или

$$\text{Скорость} = k[\text{A}][\text{B}]. \qquad (13.1)$$

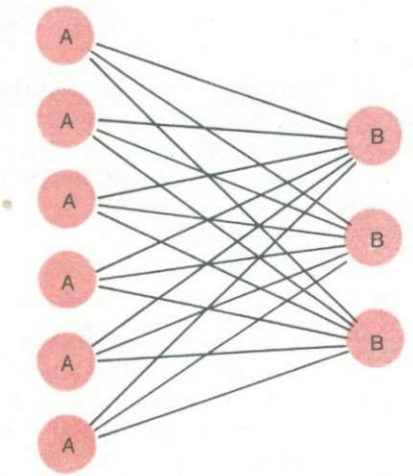


Рис. 13.1. *Схема различных возможностей столкновений. (Число возможных столкновений определяется произведением числа молекул A на число молекул B в заданном объеме.)*

Произведение [A][B] указывает число возможных столкновений между молекулами A и B в течение заданного промежутка времени. Математически это выражение аналогично правилу, согласно которому площадь прямоугольника равна произведению его длины на ширину. Если бы мы измеряли длину и ширину прямоугольника в сантиметрах, а хотели выразить вычисленную с их помощью площадь в квадратных метрах, то следовало бы ввести в математическую запись указанного правила постоянную k, учитывающую соотношение между 1 $см^2$ и 1 $м^2$, т. е. записать

$$\text{Площадь} = k\cdot\text{Длина}\cdot\text{Ширина}.$$

Подобно этому входящая в уравнение (13.1) постоянная k, иногда называемая просто коэффициентом пропорциональности, позволяет учесть различие между единицами измерения скорости и концентрации. В теории столкновений коэффициент k указывает также долю столкновений, которые приводят к осуществлению реакции.

При рассмотрении простейшей химической реакции между молекулами A и B можно считать вероятность столкновения между A и B пропорциональной произведению числа молекул A на число молекул B. Представление о том, что вероятность некоторого события зависит от произведения определяющих его независимых факторов, имеет строгое математическое обоснование. Выше был приведен пример с прямоугольником; площадь прямоугольника пропорциональна его длине, а также ширине, следовательно, она пропорциональна произведению его длины на ширину. Однако единицы измерения скорости химических реакций не столь очевидным образом связаны с числом столкновений между молекулами реагентов и, следовательно, их концентрациями.

и поэтому в уравнение, устанавливающее взаимосвязь между ними, приходится вводить соответствующий коэффициент пропорциональности.

Попробуем теперь распространить описанный выше подход теории столкновений на более сложную реакцию, которая осуществляется в результате одновременных столкновений между двумя молекулами A с одной молекулой B. Такое одновременное столкновение трех частиц описывается уравнением

$$2A + B \rightarrow \text{Продукты}.$$

Будем исходить из предположения, что в единице объема содержатся две молекулы A и одна молекула B. В этом случае возможно одно тройное столкновение в течение некоторого интервала времени. Добавив в рассматриваемый объем третью молекулу A, мы создаем возможность для трех различных тройных столкновений указанного типа, поскольку мыслимы три разные комбинации столкновений, в которых участвуют по две молекулы A из числа трех имеющихся молекул этого сорта. При наличии в рассматриваемом объеме четырех молекул A становятся возможными шесть таких комбинаций, а пять молекул A дают 10 возможных комбинаций и т. д. В табл. 13.1 показано, к чему приводят такие возможности для реакции $2A + B$ при различном числе молекул A и B.

Когда число молекул n (см. табл. 13.1) становится очень большим, как это имеет место в химических реакциях, выражение $n(n-1)$ очень приближается к величине n^2, а знаменатель 2! можно включить в коэффициент пропорциональности k, что приводит к следующему выражению для скорости реакции:

$$\text{Скорость} = k[A]^2[B].$$

Это выражение показывает, что скорость реакции пропорциональна квадрату концентрации молекул A и вместе с тем пропорциональна первой степени концентрации молекул B.

Таблица 13.1. *Число возможных столкновений в реакции* $2A + B$

Число молекул A	Число молекул B	Число возможных столкновений
2	1	1
3	1	3
4	1	6
5	1	10
6	1	15
n	1	$\frac{n(n-1)}{2!}$
n	2	$\frac{n(n-1)}{2!} \cdot 2$

В общем случае скорость химической реакции, описываемой уравнением, левая часть которого имеет вид $aA + bB + cC + \ldots$, равна

$$\text{Скорость} = k[A]^a[B]^b[C]^c. \qquad (13.2)$$

Таким образом, скорость реакции пропорциональна произведению молярных концентраций всех реагентов, каждая из которых возведена в степень, равную коэффициенту при соответствующем реагенте в уравнении реакции. Это утверждение называется *законом действия масс*.

Применение теории столкновений к реальным химическим реакциям встречается с некоторыми трудностями, поскольку реальные реакции часто гораздо более сложны, чем те простейшие случаи, на рассмотрении которых основывается вывод закона действия масс. Представим себе, что реакция

$$2A + B \rightarrow \text{Продукты}$$

осуществляется в две стадии. Например, ее первая стадия может представлять собой реакцию

$$A + B \rightarrow AB \text{ (медленная стадия)},$$

а вторая — реакцию

$$AB + A \rightarrow \text{Продукты (быстрая стадия)}.$$

Если первая из этих двух стадий протекает медленно, а вторая — сравнительно быстро, то наблюдаемая скорость реакции по существу должна совпадать со скоростью первой стадии. В таком случае первую стадию сложной реакции называют *скоростьопределяющей стадией*. Если рассматриваемая реакция действительно имеет такой механизм, как мы предположили, следует ожидать, что скорость этой реакции должна быть пропорциональна первой степени концентрации реагента A, а не квадрату этой концентрации.

Рассмотренный пример показывает, что при изучении скоростей реакций следует постоянно иметь в виду следующее правило: *теорию столкновений далеко не всегда можно применять к стехиометрическому уравнению химической реакции*. Например, наблюдаемая скорость реакции

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

не согласуется со скоростью, предсказываемой выражением

$$\text{Скорость} = k[H_2]^2[O_2].$$

Однако подобное расхождение теории и эксперимента вовсе не должно служить поводом для разочарования в теории. Напротив, сопоставле-

ние данных теории столкновений с экспериментальными данными позволяет указать возможный механизм протекания реакции и обнаружить скоростьопределяющую стадию химического превращения. Правда, и после этого химику приходится примириться с тем, что скоростьопределяющая стадия реакции может не существовать в действительности, а являться лишь частью возможного и приемлемого механизма реакции. В следующих разделах этой главы мы познакомимся с механизмами некоторых реакций, которые были установлены подобным путем.

Интересно, что закон действия масс был сформулирован еще в 1864 и 1867 гг. Гульдбергом и Вааге. В их первой работе было выдвинуто представление о стадиях реакций (которые не следует путать с механизмами реакций, ставшими известными только в наше время). Во второй работе Гульдберга и Вааге их идея получила дальнейшее развитие и было показано, что скорость реакции пропорциональна произведению концентраций «действующих масс», откуда и возникло название *закон действия масс*.

13.4. Порядок реакции

Для определения порядка химической реакции нужно прежде всего установить математическое выражение, с которым согласуются экспериментальные данные о скорости протекания исследуемой реакции. После того как получено такое выражение, порядок реакции считается равным порядку соответствующего математического уравнения. Например, $x = y + c$ представляет собой уравнение первого порядка; $x^2 = y + a$ является уравнением второго порядка, а уравнение $a = x^2 y$ имеет третий порядок. Если удается определить порядок химической реакции, это открывает возможность установления вероятного механизма реакции. Интересно отметить, что использование довольно простого экспериментального оборудования — часов, термостата с термометром и какого-либо устройства, позволяющего регистрировать изменения концентрации одного из компонентов реакции в процессе ее протекания,— дает возможность судить о том, каким образом осуществляется взаимодействие между индивидуальными молекулами.

Перейдем теперь к выводу математических уравнений, позволяющих установить порядок реакции. Обратимся к рассмотренной выше простейшей гипотетической химической реакции и предположим, что в ней происходит превращение молекулы вещества А в молекулу вещества В. Другими словами, предположим, что рассматривается реакция, уравнение которой имеет вид

$$\text{A (реагент)} \rightarrow \text{B (продукт)}.$$

Допустим, что мы в состоянии наблюдать за этой реакцией, регистрируя в различные моменты времени изменение концентраций А или В. Если, например, вещество А имеет темно-красный цвет, а вещество В бесцветно, то, пользуясь колориметром, можно измерять имеющееся в наличии количество вещества А, следя за тем, как темно-красный цвет реакционной смеси постепенно переходит в умеренно красный цвет, затем в розовый и т. д. Таким образом, нам удастся измерить скорость исчезновения вещества А по мере его превращения в вещество В. Согласно уравнению (13.1), скорость рассматриваемой реакции пропорциональна исходной концентрации вещества А; вместе с тем скорость реакции можно также описывать изменением концентрации вещества А в течение некоторого промежутка времени. Приравнивая друг к другу соответствующие выражения, описывающие скорость протекания реакции, получим следующее уравнение:

$$\text{Скорость реакции} = k[\text{A}] = \frac{-(\text{Изменение } [\text{A}])}{\text{Промежуток времени}}. \qquad (13.3)$$

Отрицательный знак здесь необходим потому, что изменение $[\text{A}]$ отрицательно, поскольку в ходе реакции $[\text{A}]$ уменьшается, а скорость должна быть величиной положительной.

В математических выражениях, включающих изменения каких-либо величин, подобные изменения указываются символом дельта Δ. С использованием такого символа уравнение (13.3) можно переписать так:

$$\text{Скорость} = k[\text{A}] = \frac{-\Delta[\text{A}]}{\Delta t}. \qquad (13.4)$$

Из полученного уравнения следует, что рассматриваемая реакция имеет первый порядок, поскольку концентрация вещества А входит в член $k[\text{A}]$ в первой степени. Если бы указанный член имел вид $k[\text{A}]^2$, то реакция имела второй порядок. Разумеется, мы все время предполагаем, что математическое уравнение для скорости реакции согласуется с экспериментальными данными о ее протекании.

Как объяснить реакцию первого порядка, основываясь на теории столкновений? Вступающая в реакцию молекула может получить в результате столкновения энергию, необходимую для ее разложения или внутренней перестройки связей, и при этом образуются новые продукты. Частица, с которой сталкивается молекула, не реагирует с ней, и все же молекула нуждается в столкновении, чтобы приобрести за счет него энергию, требуемую для осуществления реакции.

Вернемся к гипотетической реакции A → B. Оказывается, скорость этой реакции можно выразить не только с помощью уравнения (13.4), но и другим способом. Дело в том, что, кроме уменьшения концентрации реагентов, скорость реакции определяется также увеличением концентрации продуктов. В зависимости от конкретного характера реакции ее скорость выражают либо через концентрации реагентов, либо через концентрации продуктов. Если, например, реагент обладает окраской, а продукт бесцветен, то экспериментально удобнее следить за уменьшением окраски реакционной смеси, рассматривая его как меру изменения концентрации реагента. Если же, например, реагент является твердым веществом, а продукт — газом, то проще всего измерять объем образующегося при реакции газа, рассматривая его как меру осуществления реакции. Если оказывается более удобным измерять количество продукта, образующегося при протекании реакции, то вместо уравнения (13.4) следует пользоваться уравнением

$$\text{Скорость реакции} = k[\text{A}] = \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t}.$$

Таким образом, скорость реакции может быть определена как скорость появления продукта, а не как скорость исчезновения реагента.

Для удобства применения уравнения (13.4) запишем его в форме

$$\frac{-\Delta[\text{A}]}{[\text{A}]} = k\Delta t.$$

Дальнейшее преобразование этого выражения позволяет придать ему гораздо более удобный вид для исследования экспериментальных данных о протекании химической реакции. Полагая исходную концентрацию вещества A равной $[\text{A}]_0$, а его концентрацию спустя время t после начала реакции равной $[\text{A}]$, получаем следующее уравнение:

$$2{,}303 \lg\frac{[\text{A}]_0}{[\text{A}]} = kt. \qquad (13.5)$$

Вывод уравнения (13.5) основан на использовании дифференциального и интегрального исчисления. Сначала перепишем уравнение (13.4) в дифференциальной форме, заменяя символ Δ символом дифференциала:

$$k[\text{A}] = \frac{-d[\text{A}]}{dt}.$$

Затем несколько изменим это уравнение, представив его в виде

$$\frac{-d[\text{A}]}{[\text{A}]} = kdt.$$

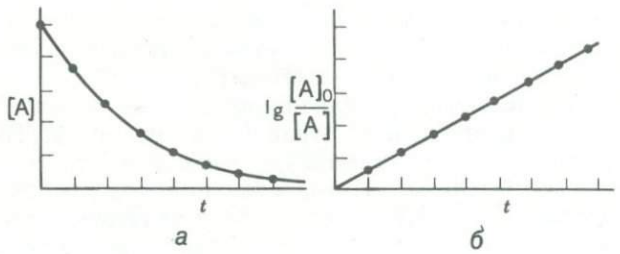


Рис. 13.2. *Графики реакции первого порядка.*

Теперь следует проинтегрировать это уравнение в пределах от $t = 0$ до $t = t$. Учитывая, что интеграл $dx/x = \ln x$ и что в момент времени $t = 0$ исходная концентрация $[\text{A}] = [\text{A}]_0$, а в момент времени t она равна $[\text{A}]$, получим

$$\ln\frac{[\text{A}]_0}{[\text{A}]} = kt.$$

После этого, чтобы получить уравнение (13.5), остается только перейти от натурального логарифма к десятичному (умножив последний на 2,303).

Покажем теперь, как следует пользоваться уравнением (13.5), выведенным для реакции первого порядка, при выяснении истинного порядка исследуемой реакции. Экспериментальные данные о протекании реакции можно представить в виде обычного графика (рис. 13.2,*а*). Однако правильнее поступить так: построить график зависимости величины $\lg[\text{A}]_0/[\text{A}]$ от времени и проверить, является ли такой график прямой линией, как это показано на рис. 13.2,*б* для реакции первого порядка, описываемой уравнением (13.5). Если построенный по экспериментальным данным график оказывается не прямолинейным, то исследуемая реакция не является реакцией первого порядка. Только в том случае, когда график прямолинеен, можно сделать вывод, что исследуемая реакция имеет первый порядок. Наклон прямолинейного графика позволяет определить величину k, называемую *константой скорости* реакции (или удельной скоростью).

Под *скоростью* понимают изменение какой-либо измеряемой величины в зависимости от времени. Например, изменение линейного смещения или положения предмета в зависимости от времени называется скоростью его движения. Если предмет движется вдоль оси x с постоянной скоростью, то она определяется выражением

$$\text{Скорость} = \frac{dx}{dt}.$$

Символ d называется дифференциалом. Выражение dx означает небольшое изменение величины x, а dt — небольшой промежуток времени. Выражение dx/dt представляет собой математическую запись изменения величины x в течение промежутка времени dt. Если предмет движется равномерно и перемещается на 40 км в направлении x в течение 1 ч, то его скорость dx/dt равна 40 км/ч.

Точно так же, если концентрация вещества А за каждую минуту изменяется на 0,1 моля, то скорость реакции $d[A]/dt$ равна 0,1 моля/мин. В выражение для скорости реакции необходимо вводить знак, соответствующий конкретной ситуации. Если концентрация [А] возрастает, то величине $d[A]$ соответствует положительный знак, если же [А] убывает, то величина $d[A]$ отрицательна и в выражение для скорости должен быть введен знак минус. В химических реакциях скорость уменьшения количества реагентов оказывается отрицательной.

Какие сведения дает порядок реакции о ее механизме? Порядок реакции однозначно указывает на сложность ее скоростьопределяющей стадии. В соответствии с теорией столкновений в реакцию первого порядка одновременно может вступать всего одна молекула. Однако разложение N_2O_5, например, происходит согласно стехиометрическому уравнению

$$2N_2O_5 \rightarrow 2N_2O_4 + O_2.$$

Тем не менее экспериментальные данные о протекании этой реакции описываются уравнением (13.5) и дают прямолинейный график, подобный показанному на рис. 13.2,*б*. Следовательно, эта реакция имеет первый порядок, несмотря на то что согласно ее стехиометрическому уравнению для соблюдения баланса масс требуются две молекулы N_2O_5.

Установив, что реакция разложения N_2O_5 имеет первый порядок, можно сделать определенные выводы о ее механизме. Механизм любой газовой реакции первого порядка должен быть независим от того, с какой частицей сталкивается реагирующая молекула при межмолекулярных столкновениях. Это, парадоксальное на первый взгляд, утверждение становится понятным, если вспомнить, что молекулы газа обладают самыми разнообразными скоростями (см. разд. 9.4), так как в результате столкновений между ними устанавливается определенное распределение молекул по скорости. В каждый момент времени молекула может приобрести в результате столкновений намного большую кинетическую энергию, чем средняя энергия, и этого будет достаточно, чтобы такая молекула стала возбужденной или активированной. В результате очередного столкновения возбужденная молекула может распасться, но может и потерять энергию (деактивироваться) и остаться непрореагировавшей. Скорость распада радиоактивных изотопов также подчиняется уравнению первого порядка, и это показывает, что распад радиоактивного атома происходит совершенно независимо от других атомов.

В реакциях *второго порядка*, согласно теории столкновений, должны происходить столкновения двух реагирующих молекул. Скорость реакции второго порядка типа $2A \rightarrow B$ может описываться уравнением

$$\text{Скорость реакции} = k[A]^2 = \frac{-(\text{Изменение } [A])}{\text{Промежуток времени}}. \quad (13.6)$$

Это выражение становится гораздо более удобным для практического использования, если представить его в дифференциальной форме, а затем проинтегрировать подобно тому, как это было сделано при выводе уравнения (13.5):

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt. \quad (13.7)$$

В этом случае, точно так же как и в случае уравнения (13.5), $[A]_0$ – исходная концентрация вещества А в момент времени $t = 0$, а $[A]$ – концентрация по прошествии времени t. График зависимости концентрации вещества А от времени для реакции второго порядка, изображенный на рис. 13.3,*а*, напоминает график реакции первого порядка, показанный на рис. 13.2,*а*. Для интерпретации экспериментальных данных гораздо удобнее воспользоваться графиком зависимости от времени величины $1/[A]$, как это следует из уравнения (13.7) и как показано на рис. 13.3,*б*. Если экспериментальные данные о протекании реакции представить указанным образом в графической форме и при этом окажется, что полученный график представляет собой прямую линию, это можно рассматривать как доказательство второго порядка реакции.

Примером реакции второго порядка является разложение нитрозилхлорида по уравнению

$$2NOCl \rightarrow 2NO + Cl_2.$$

При выполнении лабораторного практикума приходится часто встречаться и с другими реакциями второго порядка; к их числу относятся, например, превращение цианата аммония в мочевину

$$NH_4^+ + CNO^- \rightarrow CO(NH_2)_2,$$

гидролиз этилацетата

$$C_2H_5OOCCH_3 + H_2O \rightarrow C_2H_5OH + HOOCCH_3,$$

разложение озона

$$2O_3 \rightarrow 3O_2$$

и присоединение водорода к этилену

$$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6.$$

В качестве примера рассмотрим экспериментальные данные о скорости реакции превращения ацетальдегида в метан и моноксид углерода при 518°С. Реакция протекает в газо-

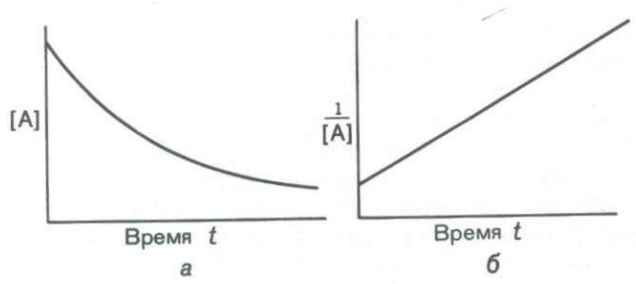


Рис. 13.3. *Графики реакции второго порядка.*

вой фазе согласно уравнению

$$CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO,$$

и, так как в результате происходит увеличение числа молекул, за ходом реакции можно наблюдать, измеряя давление реакционной смеси при постоянном объеме. Экспериментальные данные о протекании этой реакции приведены в табл. 13.2. Исходное давление в системе 363 мм рт. ст.; по прошествии 42 с давление достигло 396 мм рт. ст. В таблице указаны давления в системе по прошествии каждого последующего промежутка времени от начала реакции до очередного наблюдения. Повышение давления ΔP представляет собой меру количества разложившегося ацетальдегида, как это видно из уравнения реакции и следующей таблицы, составленной в целях пояснения:

	Давление, мм рт. ст.			
	P	P_{CH_3CHO}	P_{CH_4}	P_{CO}
Начало реакции	363	363	0	0
Через 42 с	396	330	33	33
Через 105 с	437	289	74	74

Количество ацетальдегида [A], остающееся по прошествии каждого следующего промежутка времени, равно исходному давлению минус ΔP, как это показано в табл. 13.2. Пользуясь имеющимися данными, попытаемся проверить, является ли исследуемая реакция реакцией первого порядка. Для этого следует построить график зависимости величины $\lg [A]_0/[A]$ от времени. Нетрудно убедиться, что при этом не получится линейного графика и, следовательно, обсуждаемая реакция не относится к реакциям первого порядка.

Проверим теперь, не согласуются ли экспериментальные данные с уравнением скорости для реакции второго порядка. Для этого следует построить график зависимости величины $1/[A]$ от времени (рис. 13.4). Как показывает полученный график, реакция разложения ацетальдегида, вопреки ее стехиометрическому уравнению, является реакцией второго порядка, и, следовательно, ее механизм должен быть таким, что для разложения ацетальдегида требуется соударение двух молекул именно ацетальдегида, а не просто соударение молекулы ацетальдегида с любой другой молекулой.

Таблица 13.2 . *Экспериментальные данные для разложения ацетальдегида при 518°C*

Время, с	Давление, мм рт. ст.	ΔP, мм рт. ст.	[A], мм рт. ст.	$10^3/[A]$
0	363	0	363 ($[A]_0$)	2,76
42	396	33	330	3,03
105	437	74	289	3,46
242	497	134	229	4,37
480	557	194	169	5,92
840	607	244	119	8,4

Уравнения скорости для реакций первого и второго порядка имеют вид уравнения прямой линии, которое в общей форме записывается так $y = mx + b$. Например, график на рис. 13.3, *б* описывается уравнением

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \quad \text{или} \quad \frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}.$$

Сравнивая последнее уравнение с уравнением прямой линии, можно видеть из рис. 13.3, *б*, что константа скорости k определяется наклоном прямой линии графика, а величина $1/[A]_0$ – отрезком оси y, отсекаемым на ней линией графика. Аналогичное сопоставление с уравнением прямой линии можно провести и для уравнения скорости реакции первого порядка, график которого представлен на рис. 13.2, *б*.

Мы убедились, что определение порядка реакции по экспериментальным данным о ее протекании позволяет установить механизм взаимодействия молекул в ходе реакции. Несмотря на то что такие данные получают с помощью измерений, проводимых над огромным числом молекул, их интерпретация с использованием представлений о порядке реакции позволяет делать выводы о возможных стадиях, из которых слагается реакция. В последнем разделе настоящей главы будет

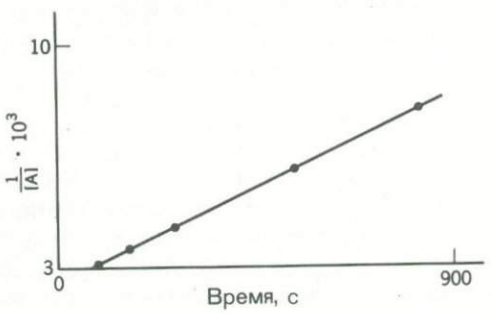


Рис. 13.4. *График скорости разложения ацетальдегида.*

подробно обсуждаться возможность исследования механизмов реакций подобным способом.

Помимо реакций первого и второго порядка, известны и реакции более высокого порядка, однако они встречаются гораздо реже, так как для их осуществления должны происходить одновременные столкновения трех или большего числа молекул. Подобные столкновения, являющиеся очень сложными процессами, почти исключаются теорией столкновений, так как они имеют чрезвычайно малую вероятность. Для сравнения укажем, что одновременное столкновение трех бильярдных шаров случается увидеть крайне редко. Интересно, что существуют и реакции первого порядка, скорость которых не зависит от концентрации реагентов. Однако, поскольку реакции первого и второго порядка встречаются на практике чаще всего, мы ограничимся в данной книге их рассмотрением.

После того как мы научились определять порядок реакции по экспериментальным данным о ее протекании, будет нелишне узнать, что существует много химических реакций, которые не начинаются до тех пор, пока реакционная смесь не получит некоторую энергию. Прежде чем перейти к детальному изучению кинетики реакций, следует ознакомиться с понятием энергии активации.

13.5. Энергия активации и катализаторы

В начале этой главы мы указывали, что на скорость химической реакции оказывает влияние температура. Согласно общепринятому правилу, повышение температуры на 10°C приводит к возрастанию скорости реакции приблизительно в два раза; приближенный характер этого правила объясняется тем, что влияние температуры на скорость реакции зависит от величины энергии активации данной реакции.

Энергией активации называется минимальная энергия, которая необходима молекуле (или паре молекул в реакции второго порядка), чтобы вступить в реакцию. Другими словами, считается, что любой реакции, для осуществления которой требуется сначала ввести в реакционную систему некоторую энергию, присущ активационный барьер. Например, для выпечки хлеба необходимо затратить тепловую энергию, для зажигания спички ее предварительно нагревают посредством трения, а для зажигания смеси бензина с воздухом в автомобильном двигателе используется энергия искры.

Энергию активации можно рассматривать как некую пороговую энергию, которую должны приобрести молекулы реагентов, чтобы преодолеть определенный энергетический барьер. В обычных условиях только часть молекул реагентов обладает достаточной энергией, чтобы преодолеть энергетический барьер. По мере возрастания температуры все большая часть молекул реагентов приобретает достаточную энергию, чтобы преодолеть энергетический барьер активации, и вследствие этого происходит увеличение скорости реакции. Из гл. 9 мы знаем, что молекулы газа имеют определенное распределение по скоростям, которое описывается законом Максвелла [см. уравнение (9.16)]. Согласно этому распределению, существуют молекулы с очень высокими скоростями, которые обладают наибольшим запасом кинетической энергии, и, видимо, именно эти молекулы обладают достаточной энергией, чтобы преодолеть энергетический барьер активации. Повысив температуру газа, мы тем самым сместим распределение его молекул по скоростям в сторону больших энергий, и при

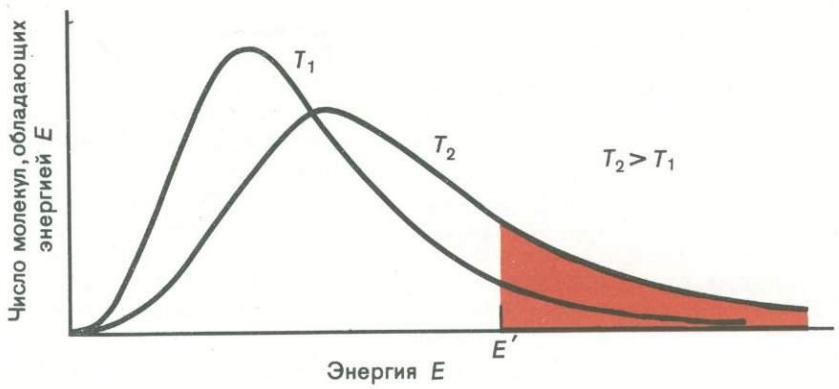


Рис. 13.5. *Распределение молекул по энергии при двух различных температурах.*

этом существенно увеличится доля молекул с высокими энергиями, способных вступать в реакцию.

На рис. 13.5 показаны кривые распределения молекул по кинетической энергии при двух различных температурах. Ясно видно, что при более высокой температуре T_2 большая часть молекул имеет энергию, превосходящую условно выбранную энергию E', которую можно назвать *энергетическим барьером активации*. Таким образом, в зависимости от того, каков в действительности энергетический барьер активации конкретной химической реакции, при повышении температуры должно произойти то или иное возрастание скорости реакции, поскольку при этом увеличивается доля молекул реагентов, способных вступать в реакцию.

Отметим, что со скоростью поступательного движения молекул связана только часть ее полной кинетической энергии. Температура оказывает влияние и на другие формы энергии движения молекул — на энергию молекулярных колебаний и энергию их вращения. Однако для простоты рассуждений можно пренебречь этими формами энергии, хотя не следует забывать, что они также влияют на скорость реакции, так как в понятие энергии активации входят все формы молекулярной энергии. На качественном уровне учет кинетической энергии, связанной только с поступательным движением молекул, вполне позволяет объяснить влияние температуры на скорость реакции.

Количественная закономерность, описывающая влияние температуры на скорость реакции, выражается уравнением Аррениуса; к сожалению, его вывод основан на более глубоком теоретическом подходе по сравнению с используемым в данной книге. Входящая в уравнение Аррениуса константа скорости реакции k, которая уже была определена при обсуждении уравнения (13.4), связана с экспоненциальным выражением $e^{-E_a/RT}$. Символ e означает основание натуральных логарифмов, R — универсальная газовая постоянная, T — температура в шкале Кельвина, а E_a — энергия активации, которая обычно предполагается постоянной величиной, не зависящей от температуры, подобно величине E', указанной на рис. 13.5. Одна из форм записи уравнения Аррениуса имеет вид

$$k = Ae^{-E_a/RT}. \qquad (13.8)$$

Коэффициент пропорциональности A, входящий в уравнение (13.8), иногда называется частотным множителем; он указывает долю числа столкновений между молекулами, которая оканчивается реакцией. На первый взгляд экспоненциальное выражение $e^{-E_a/RT}$ кажется несколько сложным для восприятия, однако если вспомнить, что $e^{-x} = 1/e^x$, то нетрудно понять, что это выражение имеет смысл доли молекул, обладающих достаточной энергией E_a, чтобы вступить в реакцию. Чем больше величина E_a, тем меньше скорость реакции. Если же энергия активации E_a остается постоянной, а температура повышается, то указанная доля молекул, определяемая выражением $e^{-E_a/RT}$, становится больше.

Вывод уравнения Аррениуса основан на использовании выражения Вант-Гоффа для температурной зависимости константы равновесия (см. разд. 17.9). Аррениус обратил внимание на то, что, поскольку между константой равновесия и константой скорости существует закономерная связь, можно записать параллельное уравнение для константы скорости реакции и энергии активации

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}.$$

Это дифференциальное уравнение затем интегрируют в предположении, что энергия активации E_a не зависит от температуры. Для этого его предварительно преобразуют к такому виду:

$$d\ln k = \frac{E_a}{R}\left(\frac{dT}{T^2}\right),$$

после чего его интегрирование дает

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A,$$

где A представляет собой постоянную интегрирования. Преобразование полученного уравнения к экспоненциальному виду (его потенцирование) позволяет получить уравнение Аррениуса в той форме, в какой оно приведено выше [см. уравнение (13.8)]:

$$k = Ae^{-E_a/RT}.$$

Догадка Аррениуса подтвердилась наилучшим образом, после того как его уравнение было успешно и многократно проверено по экспериментальным данным о кинетике протекания различных химических реакций. На этом примере мы еще раз убеждаемся в пользе строгого теоретического подхода к проблеме, позволяющей лучше понять природу химических реакций.

Интепретация смысла энергии активации E_a, входящей в уравнение Аррениуса, позволяет лучше представить механизм протекания реакций. Вообще говоря, следует ожидать, что в процессе химической реакции происходит разрыв одной или нескольких старых связей и образование новых связей. Для того чтобы положить начало этой последовательности событий, по-видимому, необходима определенная энергия. Более того, следует ожидать, что необходимость в большей энергии должна приводить к меньшей скорости реакции; это ясно видно из уравнения Аррениуса. При большом значении E_a простейший способ

ускорить реакцию заключается в повышении температуры.

Изменение температуры всегда вызывает изменение константы скорости химической реакции. Однако некоторые превращения, например радиоактивный распад атомов, подчиняющиеся уравнению реакции первого порядка, не зависят от изменений температуры, которые могут быть созданы в лабораторных условиях. Очевидно, в этом случае изменения величины $\ln k$ слишком малы, чтобы можно было заметить влияние температуры на константу скорости радиоактивного распада. Следовательно, уравнение (13.8) практически неприменимо к радиоактивному распаду.

Интересно представить, что должно произойти, если бы удалось понизить энергию активации E_a до нуля. Что предсказывает уравнение Аррениуса в этом случае?

Чтобы познакомиться с тем, как применяется понятие энергии активации к конкретным химическим реакциям, рассмотрим реакцию между водородом и иодом с образованием иодида водорода. Эта реакция отнюдь не так проста, как это может показаться на первый взгляд, и на ее примере очень наглядно иллюстрируется та роль, которую играет энергия активации в химической реакции. В реакцию способны вступать только те молекулы, которые обладают достаточной энергией, чтобы преодолеть активационный барьер. Реакция между H_2 и I_2 осуществляется через два активационных барьера. Первый и более высокий из этих барьеров составляет 35,5 ккал/моль; он связан с первой стадией реакции

$$I_2 \rightarrow 2I.$$

После того как эта стадия пройдена, реакция преодолевает второй барьер высотой 5,3 ккал/моль, который связан со стадией

$$2I + H_2 \rightarrow 2HI.$$

Следовательно, общий активационный барьер реакции равен 40,8 ккал/моль (рис. 13.6). Столкновения молекул, имеющих меньшую энергию, чем указанные выше барьеры, не приводят к химической реакции. Однако не следует думать, будто в реакцию сможет вступить лишь небольшая часть молекул H_2 и I_2, имеющая достаточную для этого энергию. Постоянное перераспределение энергии между молекулами реагентов и продуктов приводит к непрерывному обновлению доли молекул с большой энергией, в результате чего и поддерживается реакция. Среднее число молекул с высокой энергией, существующих в газовой смеси в течение определенного промежутка времени, зависит только от температуры.

В момент столкновения частиц H_2 и 2I возникает промежуточное образование, иногда называемое *активированным комплексом* (на рис. 13.6 этому соответствует точка *A*). Активированный

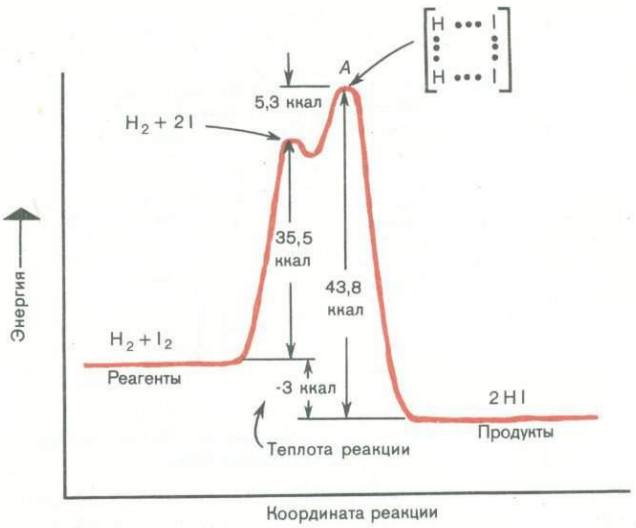


Рис. 13.6. *Диаграмма потенциальной энергии для реакции* $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$.

комплекс способен превратиться в продукты реакции, но может и распасться на исходные реагенты. Если он превращается в продукты, то при этом выделяется энергия 43,8 ккал/моль, откуда видно, что результирующий тепловой эффект реакции равен 3 ккал/моль.

Обратная реакция в полном виде описывается уравнением

$$2HI \rightarrow I_2 + H_2$$

и представляет собой реакцию второго порядка с энергетическим барьером активации 43,8 ккал/моль. Эта реакция состоит в образовании H_2 и двух атомов I, которые затем соединяются в молекулу I_2. Каждая стадия обратной реакции представляет собой обращение соответствующей стадии прямой реакции. Обратная реакция протекает с большим трудом, чем прямая реакция, поскольку энергетический барьер активации обратной реакции молекулами приходится преодолевать целиком на первой стадии, и он оказывается выше обоих барьеров, через которые осуществляется прямая реакция.

Одна из причин, позволяющих катализаторам изменять скорость реакции, заключается в том, что катализатор создает новый путь протекания реакции, характеризующийся более низким барьером активации. Хотя механизм действия твердых катализаторов исследован еще недостаточно полно, можно полагать, что молекулы реагентов «прилипают», или, как говорят, адсорбируются, на поверхности катализатора, что позволяет им затем легче превращаться в активированный комплекс. Платина, изменяющая путь



Рис. 13.7. *Влияние катализатора на снижение барьера активации.*

протекания многих реакций, снижает энергию активации реакции $H_2 + I_2$ приблизительно до 26 ккал/моль, т. е. почти на 15 ккал/моль, но одновременно снижает на такую же величину и энергию активации обратной реакции. Результат действия подобного катализатора схематически изображен на рис. 13.7.

13.6. Механизм реакции

Одним из больших достижений изучения химической кинетики является возможность выявления вероятного механизма протекания реакции. Если установлено, что экспериментальные данные для конкретной реакции согласуются с уравнением (13.5) либо (13.7), то это указывает, что реакция осуществляется просто в результате разложения молекул или в результате бимолекулярных столкновений. Механизмы реакций этих двух типов уже обсуждались в разд. 13.4, где было указано, что механизмом разложения N_2O_5 является простой мономолекулярный процесс, а разложение HI на H_2 и I_2 связано со столкновением двух молекул HI, которое при благоприятных условиях приводит к образованию молекул H_2 и I_2, и, таким образом, представляет собой бимолекулярный процесс.

Однако многие реакции, которые на первый взгляд должны были бы иметь столь же простой механизм, как в указанных выше двух случаях, на самом деле не согласуются ни с уравнением (13.5), ни с уравнением (13.7). Экспериментальные данные для таких реакций показывают, что они имеют нецелочисленный порядок. Например, реакция между водородом и бромом описывается кинетическим уравнением порядка $^3/_2$, причем зависимость константы скорости этой реакции от $[H_2]$ имеет первый порядок, а ее зависимость от $[Br_2]$ имеет порядок $^1/_2$.

$$\text{Скорость } k = [H_2][Br_2]^{1/2}.$$

Экспериментальные данные о кинетике протекания реакций нецелочисленного порядка описываются более сложными математическими уравнениями, чем уравнения (13.5) и (13.7), и поэтому не приводятся в этой книге. Вместо их рассмотрения мы хотели бы сосредоточить внимание на том, что реакция между водородом и бромом, как оказалось, протекает в несколько стадий, чего никак нельзя предположить, судя по простому виду ее стехиометрического уравнения

$$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr.$$

Очевидно, в данном случае мы имеем дело с целой последовательностью реакций, и нам следует ознакомиться с соображениями, на которых основывается принятый в настоящее время механизм этой реакции.

Исследование экспериментальных данных о кинетике протекания реакции $H_2 — Br_2$, как было указано выше, приводит к выводу о том, что она имеет первый порядок по водороду и половинный порядок по брому. Поскольку скорость этой реакции зависит от исходной концентрации Br_2, взятой в степени $\frac{1}{2}$, и поскольку половина молекулы Br_2 представляет собой просто атом брома, можно предположить, что первой стадией исследуемой реакции является образование атомов брома из молекул брома:

1. $Br_2 \rightarrow Br\cdot + Br\cdot$

По-видимому, эта первая стадия реакции должна протекать сравнительно быстро, так как она вряд ли могла бы оказаться скоростьопределяющей стадией. Появление атомов брома в процессе протекания реакции действительно подтверждается спектральным анализом. Следующей и, очевидно, скоростьопределяющей стадией реакции является процесс

2. $Br\cdot + H_2 \rightarrow HBr + H\cdot$

Это предположение подтверждает то, что, согласно экспериментальным данным о кинетике протекания реакции $H_2 + Br_2$, она имеет порядок $\frac{3}{2}$. Важно отметить, что вторая стадия реакции

приводит к образованию не только молекулы продукта, но также атома водорода, который далее вступает в быстро протекающую реакцию

3. $H\cdot + Br_2 \rightarrow HBr + Br\cdot$

Стадия 1 называется стадией зарождения цепи, а стадии 2 и 3 — стадиями развития цепи, так как на каждой из них происходит образование продукта ($H\cdot$ или $Br\cdot$), который играет роль реагента на другой из этих двух стадий. Описанные стадии развития цепи продолжают протекать до тех пор, пока в наличии имеются непрореагировавшие вещества или пока не разовьются какие-либо побочные реакции. Свободные атомы, образующиеся на этих стадиях, способны вступать и в другие реакции, что делает возможными еще две стадии. Например, два атома брома могут прореагировать друг с другом:

4. $Br\cdot + Br\cdot \rightarrow Br_2$

Аналогично два атома водорода могут соединиться в молекулу:

5. $H\cdot + H\cdot \rightarrow H_2$

Кроме того, возможна еще и такая стадия реакции:

6. $H\cdot + HBr \rightarrow H_2 + Br\cdot$

Стадии 4 и 5 приводят к обрыву цепи реакций, а стадия 6 называется ингибирующей (тормозящей), поскольку она не развивает цепную реакцию, но и не обрывает ее. При описании механизма рассмотренной цепной реакции мы пренебрегли некоторыми его менее значительными деталями, чтобы яснее проиллюстрировать взаимосвязь между порядком реакции и ее механизмом.

Таким образом, механизм реакции представляет собой не что иное, как правдоподобное объяснение кинетических данных о ее протекании, потому что существует всего один способ, обычно характеризующийся максимальной простотой, который позволяет объяснить кинетику реакции, ее продукты и все остальные экспериментальные данные об изучаемой реакции.

Реакция между водородом и кислородом имеет еще более сложный механизм, чем описанная выше реакция $H_2 + Br_2$. Химический анализ реакционной смеси приходится дополнять спектральным анализом, поскольку многие из промежуточных продуктов оказываются чрезвычайно неустойчивыми и обладают весьма малой продолжительностью существования. Механизм реакции между водородом и кислородом включает не только зарождение и развитие цепей, но также и образование побочных ветвей цепи (стадии 4 и 5), что делает его более сложным. Основные стадии этой реакции перечислены ниже:

1. $H_2 + O_2 \rightarrow \cdot HO_2 + H\cdot$
2. $H_2 + \cdot HO_2 \rightarrow OH\cdot + H_2O$
3. $OH\cdot + H_2 \rightarrow H\cdot + H_2O$
4. $O_2 + H\cdot \rightarrow OH\cdot + O\cdot$
5. $H_2 + O\cdot \rightarrow OH\cdot + H\cdot$
6. $\cdot HO_2$ + Стенка сосуда $\rightarrow$ Обрыв цепи
7. $H\cdot$ + Стенка сосуда $\rightarrow$ Обрыв цепи
8. $OH\cdot$ + Стенка сосуда $\rightarrow$ Обрыв цепи

Следует отметить, что в реакции водорода с кислородом не происходит тройных молекулярных столкновений и все стадии осуществляются в результате простых, бимолекулярных столкновений, т. е. являются реакциями второго порядка. Интересно также и то, что обрыв цепной реакции происходит только на стенках сосуда. По этой причине не следует забывать, что сосуд — неотъемлемая часть реакционной системы и что вещество, из которого он изготовлен, может оказывать большое влияние на протекание реакции.

Установлено, что реакция сгорания метана в пламени

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

включает по меньшей мере восемь стадий. Чтобы исследовать механизм столь сложной реакции, пришлось проанализировать различные части пламени и сопоставить результаты такого анализа с кинетическими данными о протекании реакции. При этом оказалось, например, что в нижней части пламени присутствуют радикалы $CH_3\cdot$. Их образование можно объяснить, если предположить, что механизм реакции включает существование такой стадии:

$$CH_4 + OH\cdot \rightarrow H_2O + CH_3\cdot.$$

Один из способов исследования механизмов реакций заключается в исследовании поведения двух пучков газовых молекул, которые пересекаются друг с другом под углом 90° в вакуумной камере. В месте пересечения пучков происходят столкновения молекул, и некоторые столкновения приводят к химическим реакциям. Например, если пучок атомов K пересекается с пучком молекул Br_2, можно исследовать механизм реакции

$$2K + Br_2 \rightarrow 2KBr.$$

Оказывается, что на первой стадии этой реакции при довольно большом расстоянии между реагирующими частицами (7 Å) происходит переход электрона от атома K к молекуле Br_2

$$K + Br_2 \rightarrow K^+ + Br_2^-.$$

После этого ион Br_2^- распадается на Br^- и Br, а окончательная стадия реакции протекает очень просто:

$$K^+ + Br^- \rightarrow KBr.$$

Поскольку молекула Br_2 получает электрон от атома K в тот момент, когда они находятся еще на довольно большом расстоянии друг от друга, такой эффект получил название «гарпунной» модели переноса электрона.

Некоторые реакции могут начинаться в результате того, что реагенты получают необходимую энергию активации в форме излучения; в тех случаях, когда инициатором реакции является

свет, говорят, что протекает *фотохимический процесс*. Для инициирования подобных химических реакций по крайней мере один из реагентов должен обладать способностью поглощать свет. Примерами фотохимических процессов являются фотосинтез, обесцвечивание (выцветание) красок на солнечном свету или светокопирование чертежей в конструкторских бюро.

Реакция водорода с хлором также включает фотохимическую стадию. В темноте при комнатной температуре смесь этих двух газов может оставаться непрореагировавшей сколь угодно долгое время, но, как только на нее попадает ультрафиолетовое излучение, происходит реакция взрывного характера. Из гл. 2 мы знаем, что энергия светового кванта связана с его частотой соотношением $E = h\nu$. Хлор, представляющий собой газ желто-зеленого цвета, способен поглощать достаточное количество энергии ультрафиолетового излучения, чтобы возникла первая стадия цепной реакции

1. $Cl_2 + h\nu \rightarrow 2Cl\cdot$

Следующие стадии обеспечивают поддержание цепной реакции:

2. $Cl\cdot + H_2 \rightarrow HCl + H\cdot$
3. $H\cdot + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl\cdot$

а обрыв цепи может происходить в результате одной из двух таких стадий:

4. $Cl\cdot + \text{Стенка сосуда} \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2$
5. $Cl\cdot + Cl\cdot + M \rightarrow Cl_2 + M$

В последнем уравнении символ M означает некоторую третью частицу, способную поглотить энергию, высвобождающуюся при образовании связи Cl – Cl. Этой частицей может быть молекула HCl или молекула Cl_2.

Энергия активации и механизм реакции оказывают решающее влияние на скорость химических реакций. Например, несмотря на то что в энергетическом отношении реакция между H_2 и O_2 вполне возможна, смесь этих газов при комнатной температуре не прореагирует за всю нашу жизнь. Необходима искра или другой источник, энергии которого достаточно, чтобы преодолеть барьер активации на первой стадии этой реакции, механизм которой подробно описан выше. До сих пор строят дома из дерева, несмотря на то что дерево и кислород воздуха способны быстро реагировать друг с другом, если они получат достаточную энергию для преодоления барьера активации этой реакции. По этой же причине бензин в баке автомобиля безопасен до тех пор, пока его смесь с кислородом не получит энергии активации, необходимой для протекания реакции горения.

При определенном механизме реакции сахар и кислород соединяются со взрывом, однако биохимический механизм реакции между сахаром и кислородом позволяет ее энергии выделяться небольшими порциями на многочисленных стадиях, которые протекают за довольно большие промежутки времени (подробнее об этом см. в гл. 28). Таким образом, в зависимости от механизма реакции сахар может служить либо порохом, либо пищей.

13.7. Обратимость и равновесие в химических реакциях

Мы уже познакомились со свойством обратимости некоторых химических реакций. На примере реакции между водородом и иодом мы убедились, что эти два вещества могут выступать в химической реакции в качестве реагентов или продуктов в зависимости от того, как проводится реакция. В смеси H_2, I_2 и HI одновременно протекают как прямая, так и обратная реакция. Поскольку каждая из них непрерывно поставляет реагенты для реакции противоположного направления, ни одна из этих реакций не прекращается, так что вся система в целом имеет динамический характер.

Динамический характер обратимых реакций становится более очевидным при рассмотрении констант скорости для прямого и обратного процессов. Примечательно, что законы химического равновесия были установлены сначала в результате осмысливания причин, влияющих на скорость реакций, а не путем непосредственного изучения равновесий. Впоследствии оказалось возможным установить количественную зависимость между свойствами равновесий и энергетикой реакций. Эти вопросы рассматриваются в рамках химической термодинамики, которой посвящена гл. 17.

Попытаемся установить взаимосвязь между свойствами химического равновесия и выражениями для скорости реакций применительно к простому случаю — реакции общего вида

$$A + B \rightleftarrows C + D,$$

которая как в прямом, так и в обратном направлении протекает в одну стадию. Скорости прямого и обратного процессов должны описывать-

ся следующими кинетическими уравнениями:

$$\text{Скорость прямой реакции} = k_1[\text{A}][\text{B}],$$

$$\text{Скорость обратной реакции} = k_2[\text{C}][\text{D}].$$

Когда система достигает состояния динамического равновесия, при котором скорости прямой и обратной реакции уравниваются, должно выполняться следующее равенство:

$$k_1[\text{A}][\text{B}] = k_2[\text{C}][\text{D}].$$

Преобразуя последнее равенство таким образом, чтобы при этом соблюдалось условное требование — записывать концентрации продуктов реакции в числителе дроби, а концентрации реагентов — в ее знаменателе, получим

$$\frac{[\text{C}][\text{D}]}{[\text{A}][\text{B}]} = \frac{k_1}{k_2} = K. \qquad (13.9)$$

Этим выражением определяется константа равновесия K простого обратимого процесса; она равна соотношению скоростей прямой и обратной реакций. Хотя существуют и другие способы вычисления константы равновесия K, ее численное значение можно определить непосредственно из констант скоростей соответствующих реакций. Учитывая то обстоятельство, что влияние температуры на константы скорости прямой и обратной реакций может быть неодинаковым, нетрудно понять, почему константа равновесия зависит от температуры. Важно обратить внимание на то, что константа равновесия K определяется соотношением констант скорости прямой и обратной реакций независимо от того, протекает ли реакция в одну стадию или ее механизм включает последовательность нескольких стадий. Действительно, предположим, что реакция между реагентами A и B, приводящая к образованию продуктов C и D, протекает с образованием двух промежуточных веществ, E и F, т.е. состоит из двух стадий:

$$1.\ \text{A} + \text{B} \rightleftarrows \text{E} + \text{F}$$

$$2.\ \text{E} + \text{F} \rightleftarrows \text{C} + \text{D}$$

Если вся реакция в целом обратима, то обратимыми должны быть все ее стадии. Когда реакция достигает состояния равновесия, то же самое можно утверждать и в отношении каждой ее стадии. Запишем скорости прямых и обратных реакций для каждой стадии:

$$\text{Скорость прямой реакции } 1 = k_1[\text{A}][\text{B}],$$

$$\text{Скорость обратной реакции } 1 = k_2[\text{E}][\text{F}],$$

$$\text{Скорость прямой реакции } 2 = k_3[\text{E}][\text{F}],$$

$$\text{Скорость обратной реакции } 2 = k_4[\text{C}][\text{D}].$$

Для состояния равновесия, относящегося к первой стадии, имеем

$$k_1[\text{A}][\text{B}] = k_2[\text{E}][\text{F}],$$

откуда

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{E}][\text{F}]}{[\text{A}][\text{B}]}. \qquad (13.10)$$

Для состояния равновесия, относящегося ко второй стадии, имеем

$$k_3[\text{E}][\text{F}] = k_4[\text{C}][\text{D}],$$

откуда

$$\frac{k_3}{k_4} = \frac{[\text{C}][\text{D}]}{[\text{E}][\text{F}]}. \qquad (13.11)$$

Умножая теперь равенство (13.10) на равенство (13.11), получим

$$\frac{k_1 k_3}{k_2 k_4} = \frac{[\text{E}][\text{F}][\text{C}][\text{D}]}{[\text{A}][\text{B}][\text{E}][\text{F}]} = \frac{[\text{C}][\text{D}]}{[\text{A}][\text{B}]} = K.$$

Таким образом, мы видим, что константа равновесия не зависит от пути реакции, а определяется только концентрациями исходных реагентов и окончательных продуктов. Она может выражаться через отношение двух или нескольких констант скорости.

До сих пор мы рассматривали только такие случаи, когда все коэффициенты в стехиометрическом уравнении реакции равны единице. Обсудим теперь более общий случай, когда реакция описывается уравнением, скажем, такого вида:

$$2\text{A} + \text{B} \rightleftarrows \text{C} + 3\text{D}.$$

По существу, в записанной форме это уравнение представляет собой не что иное, как сокращенную запись следующего уравнения:

$$\text{A} + \text{A} + \text{B} \rightleftarrows + \text{C} + \text{D} + \text{D} + \text{D}.$$

Из последнего уравнения легко получить выражение для константы равновесия

$$K = \frac{[\text{C}][\text{D}][\text{D}][\text{D}]}{[\text{A}][\text{A}][\text{B}]} = \frac{[\text{C}][\text{D}]^3}{[\text{A}]^2[\text{B}]}.$$

Нетрудно понять, что в более общем случае уравнению реакции

$$a\text{A} + b\text{B} + \ldots \rightleftarrows c\text{C} + d\text{D} + \ldots$$

должно отвечать такое выражение для константы равновесия:

$$K = \frac{[\text{C}]^c[\text{D}]^d \ldots}{[\text{A}]^a[\text{B}]^b \ldots}. \qquad (13.12)$$

Равенство (13.12) представляет собой выражение для константы равновесия произвольной реакции, и его совсем не обязательно понимать в том смысле, что оно должно быть связано со скоростями реакций. Напомним, что скорость реакций и порядок реакций представляют собой экспериментально устанавливаемые величины, и они могут не иметь ничего общего со стехиометрическим уравнением реакции, на котором основано выражение для константы равновесия.

Правомерность представлений о константе равновесия и о возможности ее нахождения с помощью стехиометрического уравнения реакции была впервые проиллюстрирована данными Макса Боденштейна, опубликованными в 1897 г. Боденштейн определял концентрации компонентов реакции $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$, находящейся в состоянии равновесия при 440 °С, и затем вычислял с их помощью значение константы равновесия, пользуясь выражением

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}.$$

Полученные им результаты представлены в следующей таблице:

$[H_2]$, моль/л	$[I_2]$, моль/л	$[HI]$, моль/л	K
3,17	8,06	34,72	47,2
0,91	33,3	39,01	50,3
2,06	13,4	36,98	49,5

Неосмотрительное применение закона действия масс (сформулированного в разд. 13.3) к определению констант равновесий в некоторых случаях может приводить к заметным ошибкам, связанным с отклонением свойств исследуемых систем от идеальных. Как известно, закон действия масс основан на представлениях о молярных концентрациях или парциальных давлениях, и в разбавленных растворах или при низких давлениях описанный здесь способ вычисления констант равновесия через концентрации продуктов и реагентов оказывается достаточно точным. Однако более строгий подход к выводу выражений для констант равновесия должен учитывать необходимость введения поправочных членов, называемых *коэффициентами активности*; их значения зависят от температуры и концентрации. Например, активная или эффективная концентрация какого-либо компонента реакции представляет собой произведение молярной концентрации этого компонента на коэффициент активности

$$a = \gamma M.$$

При условии, что M приближается к нулю, коэффициент активности стремится к единице, т. е.

$$\lim_{M \to 0} \gamma = 1.$$

Более удобное определение коэффициентов активности и способ их нахождения будут обсуждаться на основе термодинамического подхода, рассматриваемого в гл. 17.

Рассмотрим обратимую реакцию

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3.$$

Выражение для константы равновесия этой реакции, полученное непосредственно из ее стехиометрического уравнения, имеет вид

$$K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}.$$

При 300 °С и давлении 300 атм значение константы равновесия K приблизительно равно 9. Если реакция начинается при наличии 1 моля N_2 и 3 молей H_2 в единице объема, то концентрации этих веществ в результате протекания прямой

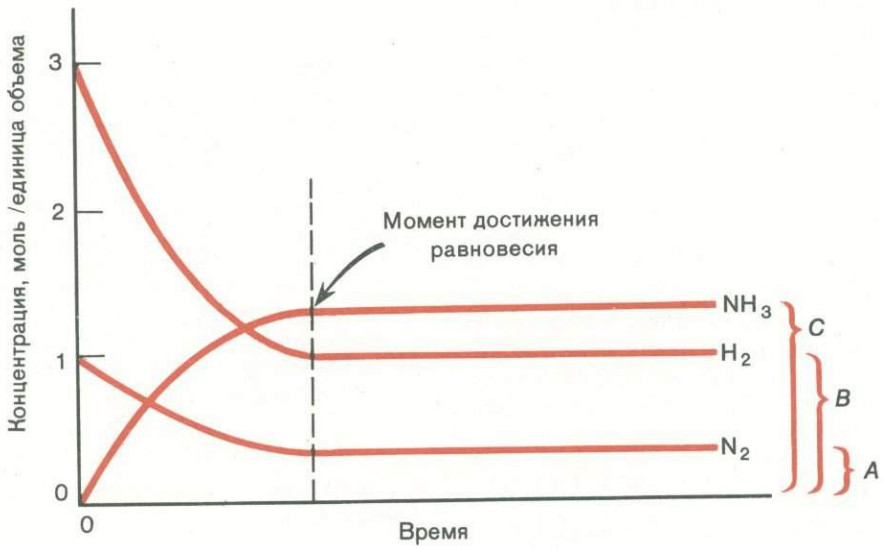


Рис. 13.8. *Изменение концентраций реагентов и продуктов в реакции синтеза аммиака по мере достижения равновесия.*

реакции постепенно уменьшаются (рис. 13.8) независимо от того, протекает она в одну или несколько стадий. В начальный момент скорость обратной реакции равна нулю, но по мере того, как все большее и большее количество азота и водорода соединяется между собой с образованием аммиака, скорость обратной реакции постепенно возрастает. Однако изменение скоростей прямой и обратной реакций происходит не бесконечно долго, и по прошествии некоторого времени они уравниваются. В состоянии равновесия в единице объема реакционной смеси присутствует 0,3 моля N_2, 0,9 моля H_2 и 1,4 моля NH_3. Хотя при равновесии скорости прямой и обратной реакций уравниваются, это не означает, что в системе находятся равные количества реагентов и продуктов. Величина константы равновесия K показывает, насколько продвинулась реакция, достигнув состояния равновесия. Если K имеет большую численную величину, это показывает, что реакция протекает в значительной мере в том направлении, которое указывается записью ее уравнения, а если численная величина K мала (меньше единицы), реакция продвигается вперед лишь очень незначительно, после чего достигается равновесие, т. е. уравниваются скорости прямой и обратной реакций.

13.8. Гетерогенные равновесия

До сих пор мы ограничивались обсуждением только гомогенных равновесий. Аналогичный подход применим также и к гетерогенным равновесиям, однако в этом случае дело несколько упрощается. Если в процессе химического превращения участвуют две или несколько фаз, в выражении для константы равновесия следует учитывать только те из них, в которых происходят изменения концентраций реагентов. Рассмотрим в качестве примера обратимую реакцию горения углерода

$$C(\text{тв.}) + O_2\,(\text{г.}) \rightleftarrows CO_2(\text{г.})$$

и запишем для нее обычным образом выражение для константы равновесия

$$K_{\text{равн}} = \frac{[CO_2]}{[C]\,[O_2]}.$$

Следует учесть, что в данном случае концентрация твердого углерода при постоянной температуре не является переменной величиной; она определяется только плотностью углерода. Следовательно, можно включить величину [C(тв.)] в константу равновесия, записав выражение для нее в следующей форме:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[CO_2]}{[O_2]} = \frac{P_{CO_2}}{P_{O_2}}.$$

Приведем еще несколько примеров. Для реакции

$$S(\text{тв.}) + O_2\,(\text{г.}) \rightleftarrows SO_2(\text{г.})$$

имеем

$$K_{\text{равн}} = \frac{[SO_2]}{[O_2]},$$

а для реакции

$$CaCO_3\,(\text{тв.}) \rightleftarrows CaO(\text{тв.}) + CO_2(\text{г.})$$

константа равновесия принимает особенно простой вид:

$$K_{\text{равн}} = [CO_2].$$

Если для получения оксида кальция CaO используется природное сырье, состоящее преимущественно из $CaCO_3$ (например, известняк, мергель, мрамор или мел), то CaO принято называть известью. Гетерогенное равновесие в реакции

$$CaCO_3(\text{тв.}) \rightleftarrows CaO(\text{тв.}) + CO_2(\text{г.}),$$

которая проводится в специальных печах для обжига извести, сильно смещено вправо за счет быстрого удаления образующегося CO_2 потоком горячего воздуха. При добавлении воды к извести (гашение) образуется $Ca(OH)_2$ (см. разд. 14.3), известная всем гашеная известь, которую применяют в строительных и штукатурных работах.

Обычно при записи выражения $K_{\text{равн}}$ для гетерогенных равновесий компоненты реакции, концентрации которых остаются неизменными, включаются в константу равновесия в качестве постоянных. Это относится к чистым жидкостям и твердым веществам. В выражение для константы равновесия в явном виде входят лишь те компоненты реакции, концентрация которых переменна.

Гетерогенные реакции, в которых принимает участие твердая фаза, обычно ограничены поверхностью или границей раздела между твердой фазой и другой фазой или фазами. Вопрос об учете концентрации твердой фазы в константе равновесия исследован экспериментально на примере большого числа гетерогенных реакций. Практически во всех случаях в широком диапазоне температур и концентраций твердая фаза оказывает постоянное действие на равновесие и поэтому может быть включена в рассмотрение равновесной системы как постоянная, а не переменная величина. Например, реакция

$$NH_3\,(\text{г.}) + HCl(\text{г.}) \rightleftarrows NH_4Cl(\text{тв.})$$

описывается константой равновесия

$$K = \frac{1}{P_{NH_3} P_{HCl}}.$$

Это исключает необходимость введения концентрации твердого NH_4Cl в выражение для константы равновесия.

13.9. Принцип Ле Шателье и химическое равновесие

Влияние, оказываемое на равновесную систему каким-либо внешним воздействием, например изменением концентрации, давления или температуры, можно предсказать, пользуясь *принципом Ле Шателье*:

если находящаяся в равновесии система подвергается внешнему воздействию, равновесие смещается в таком направлении, которое способствует ослаблению этого воздействия или противодействует ему.

Примером практического использования принципа Ле Шателье является способ применения так называемых «нюхательных солей». В смеси какой-либо соли аммония, например NH_4Cl, и какого-либо основания, например $Ca(OH)_2$, происходит выделение аммиака по реакции

$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O.$$

Если смесь находится в закрытой бутылочке, реакция приходит к равновесию, как только давление аммиака достигает определенной величины. После того как мы откроем бутылочку, аммиак высвободится из нее и реагенты смогут продолжить образование новой порции NH_3.

При изменении концентрации компонентов равновесной системы величина константы равновесия $K_{равн}$ остается неизменной, однако само равновесие смещается, так как при этом создаются более благоприятные условия для протекания прямой или обратной реакции. Например, добавление кислорода к равновесной системе, в которой идет реакция

$$2CO_2(г.) \rightleftarrows 2CO(г.) + O_2(г.),$$

мгновенно оказывает благоприятное воздействие на протекание обратной реакции. После того как снова будет достигнуто равновесие, концентрации CO_2 и O_2 повысятся, а концентрация CO понизится, но отношение $[CO]^2[O_2]/[CO_2]^2$ и, следовательно, $K_{равн}$ останутся точно такими же, как перед добавлением в систему избыточного количества кислорода.

Рассмотрим равновесную реакцию

$$SO_2(г.) + NO_2(г.) \rightleftarrows NO(г.) + SO_3(г.),$$

для которой

$$K_{равн} = \frac{[NO][SO_3]}{[SO_2][NO_2]}.$$

Допустим, что равновесная смесь газов при температуре T содержит 0,2 моль/л SO_3, 0,4 моль/л NO, 0,1 моль/л NO_2 и 0,2 моль/л SO_2. При данной температуре

$$K_{равн} = \frac{0{,}4 \cdot 0{,}2}{0{,}2 \cdot 0{,}1} = 4.$$

Предположим теперь, что в сосуд, содержащий эту систему, вводится дополнительно 0,3 моль/л NO_2. Если бы при этом не произошло никаких изменений концентраций остальных компонентов системы и ее температуры, то можно было бы подсчитать, что

$$\frac{0{,}4 \cdot 0{,}2}{0{,}2 \cdot (0{,}1 + 0{,}3)} = 1.$$

Поскольку константа равновесия при фиксированной температуре остается постоянной, очевидно, что концентрации NO и SO_3 должны повыситься, а концентрации SO_2 и NO_2, наоборот, понизиться, чтобы $K_{равн}$ сохранила свое значение, равное 4 при данной температуре. Допустим, что смещение реакции вправо привело к образованию x молей NO. Новые равновесные концентрации можно определить, пользуясь уравнением реакции

$$\begin{array}{ccccc} SO_2(г.) + & NO_2(г.) & \rightleftarrows & NO(г.) + & SO_3(г.) \\ 0{,}2 - x & 0{,}1 + 0{,}3 - x & & 0{,}4 + x & 0{,}2 + x \end{array}$$

и условием, что

$$K_{равн} = \frac{(0{,}4 + x)(0{,}2 + x)}{(0{,}2 - x)(0{,}4 - x)} = 4.$$

Это условие приводит к квадратному уравнению относительно x, решение которого дает $x = 0{,}088$. Таким образом, новые равновесные концентрации оказываются следующими: $[NO] = 0{,}488$ моль/л, $[SO_3] = 0{,}288$ моль/л, $[SO_2] = 0{,}112$ моль/л и $[NO_2] = 0{,}312$ моль/л. Новое равновесие характеризуется возросшими концентрациями NO и SO_3; равновесие сместилось так, чтобы противодействовать изменению, вызванному внешним воздействием.

Если в результате реакции в газовой фазе происходит изменение числа молекул, то изменение давления реакционной смеси должно вызывать смещение положения равновесия. Например, для реакции

$$N_2O_4(г.) \rightleftarrows 2NO_2(г.)$$

увеличение давления смещает положение равновесия влево, поскольку протекание реакции вправо приводит к увеличению числа молекул в реакционной системе. Полагая, что константа равновесия рассматриваемой реакции $K_{равн} = 1$, допустим, что в реакционном сосуде объемом 1 л находится 6 молей N_2O_4. При указанных условиях исходное и равновесное состояния системы

характеризуются следующими данными:

Исходное состояние	Равновесное состояние	Степень превращения N_2O_4 в NO_2, %
$[N_2O_4] = 6$ моль/л	$[N_2O_4] = 4{,}900$ моль/л	18,3
$[NO_2] = 0$ моль/л	$[NO_2] = 2{,}205$ моль/л	
	Суммарное число молей 7,105	$K_{равн} = \frac{(2{,}205)^2}{4{,}900} = 1$

Равновесные концентрации N_2O_4 и NO_2 можно найти, полагая $[N_2O_4] = 6 - x$ и $[NO_2] = 2x$. Напомним, что каждый моль N_2O_4, вступающий в реакцию, приводит к образованию 2 молей NO_2. Поскольку $K_{равн} = 1$, должно выполняться соотношение $(2x)^2/(6 - x) = 1$, откуда $x = 1{,}1$ моль/л.

Допустим теперь, что в тот же самый сосуд вначале помещено 12 молей N_2O_4. Производя указанным выше образом необходимые вычисления, получим

Исходное состояние	Равновесное состояние	Степень превращения N_2O_4 в NO_2, %
$[N_2O_4] = 12$ моль/л	$[N_2O_4] = 10{,}400$ моль/л	13,2
$[NO_2] = 0$ моль/л	$[NO_2] = 3{,}222$ моль/л	
	Сумарное число молей 13,622	$K_{равн} = \frac{(3{,}222)^2}{10{,}400} = 1$

Таким образом, мы видим, что увеличение давления почти в два раза (изменение суммарной концентрации от 7,105 до 13,622 моль/л) приводит к уменьшению выхода NO_2 почти на одну треть, в то время как величина $K_{равн}$ остается постоянной.

Повышение температуры смещает равновесие в сторону получения продуктов, образующихся по эндотермической реакции. Поэтому оно приводит к изменению величины $K_{равн}$. Например, константа равновесия для реакции

$$H_2 + Cl \rightleftarrows 2HCl$$

изменяется в зависимости от температуры следующим образом:

Температура, K	$K_{равн}$
300	$3{,}2 \cdot 10^{16}$
600	$2{,}5 \cdot 10^{8}$
900	$5{,}5 \cdot 10^{5}$

Следовательно, повышение температуры смещает равновесие влево, как это видно по уменьшению величины $K_{равн}$, и на этом основании можно сделать вывод, что прямая реакция — экзотермическая. Отметим, что повышение температуры приводит к возрастанию скорости как прямой, так и обратной реакций независимо от того, является ли результирующим эффектом выделение или поглощение тепла. Однако возрастание скорости эндотермической реакции оказывается значительно большим, так что при высоких температурах создаются более высокие равновесные концентрации продуктов, образующихся в результате эндотермического процесса. При понижении температуры справедливы обратные рассуждения.

Здесь уместно отметить, что введение в равновесную смесь катализатора не изменяет равновесных концентраций реагентов и продуктов. Следует напомнить, что катализатор в равной мере снижает энергию активации как для прямой, так и для обратной реакции (см. рис. 13.7). Катализатор лишь уменьшает время, необходимое для достижения равновесия в исходной системе с заданными концентрациями реагентов и продуктов, но не оказывает никакого влияния на возникающие в результате равновесные концентрации.

Принцип Ле Шателье очень наглядно иллюстрируется зависимостью выхода аммиака в процессе Габера от температуры и давления. Равновесная реакция экзотермична в прямом направлении и протекает с уменьшением числа молекул в газовой фазе. Следовательно, наибольший выход аммиака может быть получен при низких температурах и высоких давлениях.

Выход аммиака в реакции $N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$ *при различном давлении*

Температура, °C	Выход, %				
	200 атм	400 атм	600 атм	800 атм	1000 атм
200	90	96	97	98	99
300	64	76	82	88	92
400	39	55	65	73	80
500	20	32	43	51	57
600	8	16	24	28	32
700	4	9	12	15	16

Может показаться, что идеальными условиями для синтеза аммиака являются 200°C и 1000 атм, но для достижения равновесия при такой низкой температуре требуется настолько большое время, что приходится несколько пожертвовать выходом ради повышения скорости реакции. В промышленности процесс получения аммиака проводится при 450°C с использованием в качестве катализатора оксида железа.

Упражнения

А

13.1. Укажите, какие факторы влияют на скорость химических реакций.

13.2. Сформулируйте принцип Ле Шателье применительно к химическому равновесию.

13.3. Перечислите факторы, влияющие на химическое равновесие, к действию которых обычно применяется принцип Ле Шателье. Поясните, почему они не полностью совпадают со всеми факторами, перечисленными вами при ответе на вопрос 13.1.

13.4. Укажите, каким образом на основе теории столкновений выводится выражение для скорости реакций при кинетическом исследовании химических реакций.

13.5. В чем заключается главное различие между химическими реакциями первого и второго порядка?

13.6. Приведите пример химической реакции, для которой была бы желательна сравнительно высокая энергия активации. В каких случаях желательно иметь сравнительно низкую энергию активации?

13.7. Выделите среди перечисленных ниже реакций группу быстрых и группу медленных реакций, исходя из того, какие химические связи затрагиваются в конкретном превращении.

а) $C + O_2 \rightarrow CO_2$,
б) $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$,
в) $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$,
г) $OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$,
д) $Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow PbCrO_4$,
е) $H^+ + OOCCH_3^- \rightarrow HOOCCH_3$.

13.8. Рассмотрите следующее равновесие:

$$\text{Теплота} + 2SO_2(\text{г.}) + O_2(\text{г.}) \rightleftarrows 2SO_3(\text{г.}).$$

Укажите, увеличится, уменьшится или останется неизменной равновесная концентрация SO_3, если после того, как в системе установится равновесие, на нее будет оказано следующее воздействие: а) повышение температуры; б) введение катализатора; в) введение в сосуд дополнительного количества O_2; г) введение в сосуд дополнительно количества SO_3; д) сжатие системы до меньшего объема.

13.9. Укажите, к каким последствиям должно привести повышение давления в следующих равновесных системах:

а) $2SO_2(\text{г.}) + O_2(\text{г.}) \rightleftarrows 2SO_3(\text{г.})$,
б) $H_2(\text{г.}) + I_2(\text{г.}) \rightleftarrows 2HI(\text{г.})$,
в) $3O_2(\text{г.}) \rightleftarrows 2O_3(\text{г.})$,
г) $2PbS(\text{тв.}) + 3O_2(\text{г.}) \rightleftarrows 2PbO(\text{тв.}) + 2SO_2(\text{г.})$,
д) $HCl(\text{г.}) + H_2O(\text{ж.}) \rightleftarrows H_3O^+(\text{водн.}) + Cl^-(\text{водн.})$.

13.10. Каким образом влияет повышение температуры на следующие равновесия:

а) $H_2(\text{г.}) + Br_2(\text{г.}) \rightleftarrows 2HBr(\text{г.}) + 16800$ кал,
б) $C(\text{алмаз}) \rightleftarrows C(\text{графит}) + 900$ кал,
в) $CO_2(\text{г.}) + 2SO_3(\text{г.}) \rightleftarrows CS_2(\text{г.}) + 4O_2(\text{г.}) - 265\,000$ кал.
г) $C(\text{тв.}) + 2S(\text{тв.}) \rightleftarrows CS_2(\text{г.}) + 30\,600$ кал.

13.11. Пользуясь принципом Ле Шателье, объясните, почему лед при $-1^\circ C$ можно превратить в воду при той же температуре, если увеличить давление на лед.

Б

13.12. Рассмотрите гипотетическую реакцию, скоростьопределяющей стадией которои является процесс $A + 2B \rightarrow C + D$, и укажите, к каким изменениям скорости реакции должно привести: а) увеличение вдвое концентрации вещества А; б) увеличение вдвое концентрации вещества В.

13.13. Экспериментально установлено, что скорость образования вещества С по реакции

$$2A(\text{г.}) + B(\text{г.}) \rightarrow C(\text{г.})$$

не зависит от концентрации В и возрастает в четыре раза при увеличении вдвое концентрации вещества А.
а) Запишите выражение для скорости данной реакции.
б) Исходя из того, что начальная скорость образования С равна $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л в 1 мин при исходных концентрациях А и В 0,2 и 0,3 моль/л соответственно, определите константу скорости рассматриваемой реакции.
в) Чему должна быть равна начальная скорость реакции, если исходные концентрации А и В равны 0,3 и 0,5 моль/л соответственно?

13.14. Экспериментально установлено, что скорость химической реакции между веществами А и В изменяется в зависимости от исходных концентраций следующим образом:

[А], моль/л	[В], моль/л	Начальная скорость образования продукта, моль · л$^{-1}$ · мин$^{-1}$
1	1	$2 \cdot 10^{-3}$
2	1	$4 \cdot 10^{-3}$
1	2	$4 \cdot 10^{-3}$

а) Запишите выражение для скорости рассматриваемой реакции, основываясь на данных о ее зависимости от концентраций реагентов.
б) Вычислите константу скорости данной реакции.

13.15. Постройте по данным табл. 13.2 график скорости разложения ацетальдегида в координатах $\lg[A]_0/[A]$ – время и покажите, что данная реакция не является реакцией первого порядка.

13.16. Составьте выражения для константы равновесия следующих гомогенных реакций и укажите, в каких единицах будет измеряться $K_{\text{равн}}$ в каждом случае:

а) $N_2(\text{г.}) + 3H_2(\text{г.}) \rightleftarrows 2NH_3(\text{г.})$,
б) $2SO_2(\text{г.}) + O_2(\text{г.}) \rightleftarrows 2SO_3(\text{г.})$,
в) $NO_2(\text{г.}) + SO_2(\text{г.}) \rightleftarrows NO(\text{г.}) + SO_3(\text{г.})$,
г) $2NO_2(\text{г.}) \rightleftarrows N_2O_4(\text{г.})$,
д) $2H_2(\text{г.}) + O_2(\text{г.}) \rightleftarrows 2H_2O(\text{г.})$.

13.17. Пользуясь данными, приведенными на рис. 13.8 для реакции синтеза аммиака, проверьте, действительно ли $K_{\text{равн}} = 9$ при $300^\circ C$ и 300 атм.

13.18. Вычислите константу равновесия $K_{\text{равн}}$ для реакции

$$PCl_3 + Cl_2 \rightleftarrows PCl_5$$

исходя из того, что при равновесии парциальные давления равны 0,2 атм для PCl_3, 0,1 атм для Cl_2 и 1,2 атм для PCl_5. Температуру примите равной $0^\circ C$. В каких единицах выражается константа равновесия?

13.19. Запишите выражения для константы равновесия каждой из следующих гетерогенных реакций и укажите, в каких единицах измеряется константа равновесия в каждом случае.

а) $P_4(\text{тв.}) + 3O_2(\text{г.}) \rightleftarrows P_4O_6(\text{г.})$,
б) $2Mg(\text{тв.}) + O_2(\text{г.}) \rightleftarrows 2MgO(\text{тв.})$,
в) $NH_3(\text{г.}) + H_2O(\text{ж.}) \rightleftarrows NH_4^+(\text{водн.}) + OH^-(\text{водн.})$.

13.20. Три моля NO_2 поместили в сосуд объемом 1 л, после чего там установилось равновесие в результате протекания реакции

$$2NO_2(\text{г.}) \rightleftarrows N_2O_4(\text{г.})$$

с константой равновесия $K_{\text{равн}} = 7{,}15$. Сколько молей NO_2 находится в равновесной системе?

13.21. При определенной температуре 2 моля $COCl_2$ в сосуде объемом 1 л диссоциировали на 50% с образованием CO и Cl_2 по реакции

$$COCl_2(\text{г.}) \rightleftarrows CO(\text{г.}) + Cl(\text{г.}).$$

Сколько $COCl_2$ следует поместить в сосуд объемом 1 л, чтобы при той же температуре продиссоциировало 25% всего количества $COCl_2$?

13.22. В реакционный сосуд поместили HCHO, доведя его концентрацию до 1 моль/л, и затем нагрели до температуры $500^\circ C$, после чего в системе установилось следующее равновесие:

$$HCHO(\text{г.}) \rightleftarrows H_2(\text{г.}) + CO(\text{г.}).$$

Установлено, что при указанной температуре в сосуде содержится 0,20 моль/л H_2. Вычислите по этим данным константу равновесия.

13.23. Константа равновесия реакции

$$CO(г.) + H_2O(г.) \leftrightarrows CO_2(г.) + H_2(г.)$$

при некоторой температуре равна 4,0. Допустим, что в исходном состоянии в системе присутствовали только CO и H_2O, концентрация каждого компонента 1 моль/л; вычислите равновесную концентрацию H_2 при указанной температуре.

13.24. Установленно, что равновесная смесь

$$SO_2(г.) + NO_2(г.) \rightleftarrows SO_3(г.) + NO(г.)$$

содержит 0,6 моля SO_2, 0,2 моля NO_2, 0,8 моля SO_3 и 0,3 моля NO в каждом литре объёма. Сколько молей NO_2 на 1 л объема следует добавить в сосуд, чтобы концентрация NO увеличилась до 0,5 моль/л?

B

13.25. Проанализируйте приведенные ниже данные относительно каталитического превращения N-хлорацетанилида в *n*-хлорацетанилид, построив графики скорости, соответствующие реакциям первого и второго порядка. Каков порядок рассматриваемой реакции?

Время, мин	Концентрация непрореагировавшего N-хлорацетанилида [A], моль/л
0	0,0245
15	0,0181
30	0,0133
45	0,0097
60	0,0071
75	0,0052

13.26. При исследовании реакции $2A(г.) \rightarrow A_2(г.)$ установлено, что в ходе процесса давление в системе изменяется следующим образом:

Время, мин	Давление, мм рт. ст.
0	632
10	590
20	555
30	530
40	512
50	497
60	484
70	471

Определите по этим данным порядок реакции и ее константу скорости.

13.27. Записав уравнение (13.8) для двух различных температур, можно получить выражение, которое связывает две соответствующие константы скорости, но из которого исключена постоянная интегрирования

$$2{,}303 \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2}.$$

Вычислите соотношение k_2/k_1 при температурах 20 и 30°C для реакции, характеризующейся энергией активации $E_a = 20$ ккал/моль. Сравните полученный результат с данными рис. 13.5 и с приведенным в тексте данной главы эмпирическим правилом, согласно которому повышение температуры на 10° должно приводить к увеличению скорости реакции вдвое.

13.28. При 2000°C водяной пар на 1% разлагается на водород и кислород. Вычислите константу равновесия $K_{равн}$ этой обратимой реакции, считая, что исходная концентрация водяного пара равна 1 моль/л.

13.29. В сосуде объемом 1 л при равновесии содержится 0,1 моля H_2, 0,2 моля I_2 и 0,6 моля HI, между которыми происходит реакция $H_2 + I_2 \leftrightarrows 2HI$. Вычислите константу равновесия $K_{равн}$ этой реакции. Допустим теперь, что в сосуд дополнительно введено еще 1,0 моля H_2. Чему окажется равной результирующая концентрация HI?

13.30. В равновесной смеси $H_2 + I_2 \leftrightarrows 2HI$ (все вещества – газы) содержится 3 моль/л H_2, 2 моль/л I_2 и 2 моль/л HI. Сколько молей I_2 на 1 л объема следует дополнительно ввести в сосуд при постоянной температуре, чтобы одна десятая часть добавленного количества I_2 прореагировала с образованием HI?

13.31. Допустим, что экзотермическая реакция

$$N_2(г.) + 3H_2(г.) \rightleftarrows 2NH_3(г.)$$

при заданных температуре и давлении находится в равновесном состоянии. Как сместится равновесие в системе при повышении температуры, если ее объем будет оставаться неизменным? Для ответа на этот вопрос необходимо сделать некоторые предположения.

Список литературы

1. *Denbigh K.*, Chemical Equilibrium, Cambridge University Press, New York, 1971. Химическое равновесие.
2. *Langford C. H.*, Basic Chemical Equilibrium, Addison-Wesley Publishing Co., Reading, Mass., 1973. Теория химического равновесия и методика его расчетов.
3. *Hamond G. S., Stephenson L.M., Vesley G. F.*, "Chemical Gears", J. Chem. Educ., **50** (8), 529 (1973). Иллюстрация взаимосвязи между химическими превращениями и их электромеханическими моделями.
4. *Degn H.*, "Oscillating Chemical Reactions", J. Chem. Educ., **49** (5), 303—306 (1972). Осциллирующие химические реакции; визуальное наблюдение попеременного изменения направления химических реакций.
5. *Perkins R. S.*, "Rate Laws for Elementary Chemical Reaction", J. Chem. Educ. **51** (4), 254 (1974). Краткий перечень правил установления кинетических уравнений элементарных реакций.
6. *Chesick J. P.*, "Water and Nitrogen Dioxides in the Stratosphere Ozone Shield", J. Chem. Educ., **49** (11), 722–725 (1972). Реакции в верхних слоях атмосферы, приводящие к образованию озона, и роль H_2O и NO в механизме их протекания; связь с загрязнением атмосферы.

14. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Чтобы применить законы химического равновесия к кислотам, основаниям и другим ионным веществам, как это будет сделано в гл. 15, следует прежде всего познакомиться с некоторыми широко распространенными типами химических соединений и тем, как они реагируют друг с другом. Несмотря на то что число химических соединений чрезвычайно велико, а число комбинаций, в которых они могут взаимодействовать друг с другом, гораздо больше этого, к счастью, существует всего несколько широко распространенных типов соединений, что значительно облегчает их изучение.

Например, все кислоты обладают общими химическими свойствами, хотя между некоторыми из них существуют довольно большие различия. Сходными свойствами также обладают все вещества, входящие в группы оснований, солей и оксидов. Более того, наука располагает определенными представлениями, позволяющими сопоставлять между собой эти группы химических веществ, как это будет показано на примере кислот и оснований. Установлены важные соотношения между оксидами и кислотами, между оксидами и основаниями, а также между оксидами и солями.

Кроме того, существуют определенные соответствия между группами химических веществ, реакции между которыми включают процессы окисления и восстановления. Окислительно-восстановительные реакции сопровождаются изменениями степеней окисления атомов в молекулах. Когда мы познакомимся с тем, каковы важнейшие процессы, протекающие в ходе таких реакций, мы убедимся, что все окислительно-восстановительные реакции имеют много общих свойств.

Не следует забывать о том, какой смысл вкладывается в химические уравнения. Химическое уравнение представляет собой запись реальной химической реакции, которая наблюдалась в лаборатории. Но если мы просто составили стехиометрически правильное уравнение какой-либо реакции, то это еще не означает, что такая реакция действительно осуществима.

14.1. Представления о кислотах и основаниях

Понятия «кислоты» и «основания» применяются по отношению к двум группам соединений, обладающих совокупностью диаметрально противоположных свойств. Конкретные определения этих понятий могут видоизменяться в зависимости от структурных свойств соединений или от того, на какие их химические свойства желательно обратить основное внимание. Одни из таких определений оказываются более ограниченными по сравнению с другими и вследствие этого обладают меньшей областью применимости. Вместе с тем, чем менее ограничены применяемые определения, тем шире сходство между свойствами веществ, к которым они применяются. В различных ситуациях возникает необходимость использования то одних, то других представлений о кислотах и основаниях. Мы рассмотрим здесь четыре чаще всего встречающиеся системы определений.

Определения Аррениуса (1884). Согласно представлениям Аррениуса, кислота определяется как вещество, высвобождающее в водном растворе протон H^+, а основание — как вещество, высвобождающее в водном растворе ионы гидроксида OH^-. Существуют и такие вещества, которые в зависимости от условий дают в водном растворе ионы H^+ или OH^-; они называются *амфотерными*. Реакция нейтрализации между кислотой и основанием приводит к образованию соли и воды

$$\underset{\text{кислота}}{HA} + \underset{\text{основание}}{BOH} \rightarrow \underset{\text{соль}}{BA} + \underset{\text{вода}}{H_2O}$$

Определения Аррениуса явились первой научной системой представлений о кислотах и основаниях, которая до сих пор лежит в основе химической номенклатуры этих соединений. Ограниченность определений Аррениуса состоит в том, что они связаны лишь с одним растворителем – водой, в то время как существует множество реакций, подобных указанной выше, которые протекают в неводных растворителях

или вообще в отсутствие растворителя. Кроме того, известны многие вещества, не высвобождающие в водном растворе ионы гидроксида, но тем не менее обладающие основными свойствами. И все же достоинства определений Аррениуса заключаются в возможности построения на их основе номенклатуры кислот и оснований, а также в том, что они позволяют правильно описывать многие реакции нейтрализации в водных растворах.

Сванте Август Аррениус (1859-1927) родился в Швеции и получил университетское образование в Упсале. По окончании университета в 1884 г. он написал докторскую диссертацию, посвященную электролитической теории диссоциации, которая получила низкую оценку у ученого совета факультета. Это было большим ударом для Аррениуса, так как не позволяло ему остаться при университете.

Аррениус разослал копии своей диссертации в другие университеты, и Оствальд в Риге, а также Вант-Гофф в Амстердаме высоко оценили ее. Оствальд навестил Аррениуса и предложил ему должность в своем университете. Эта поддержка и полученное экспериментальное подтверждение теории Аррениуса изменили отношение к нему на родине. Аррениус был приглашен читать лекции по физической химии в Упсальском университете. Верный своей стране, он отклонил также предложения из Грессена и Берлина и в конце концов стал президентом Физико-химического института Нобелевского комитета. Аррениус развернул большую программу исследований в области физической химии. Его интересы охватывали столь далекие друг от друга проблемы, как шаровые молнии, влияние атмосферного CO_2 на ледники, космическая физика и теория иммунитета к различным заболеваниям.

Аррениус женился на своей самой способной ученице, Софии Рудбек, которая стала его ассистентом в лаборатории.

Определения, связанные с растворителем. Распространение классических представлений Аррениуса о кислотах и основаниях на более общий случай иногда называется «системой определений, связанных с растворителем». В этой системе под кислотой понимают вещество, способное к образованию катиона, характерного для данного растворителя, а под основанием — вещество, способное к образованию аниона, характерного для данного растворителя. Например, поскольку в воде существуют ионы H_3O^+ и OH^-, способность к образованию этих ионов в водном растворе позволяет классифицировать вещества на аррениусовы кислоты и основания.

Помимо воды, существует множество других растворителей, к которым применима система определений, связанная с растворителем. Одним из наиболее широко исследованных растворителей, используемым в химии кислотно-основных явлений, является аммиак, который во многих отношениях поразительно сходен с водой. Жидкий аммиак является хорошим растворителем для многих солей и благоприятствует ионизации слабых электролитов почти так же хорошо, как вода; многие образуемые им аммиакаты обладают даже большей устойчивостью, чем образуемые водой гидраты.

В жидком аммиаке осуществляется автоионизация, подобно тому как это происходит в воде:

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-,$$

$$NH_3 + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + NH_2^-.$$

Поэтому в жидком аммиаке происходят многие реакции нейтрализации, весьма сходные с теми, которые протекают в водных растворах. Например, KOH представляет собой основание в водной системе, а KNH_2 – основание в аммиачной системе. Оба эти вещества реагируют с $AgNO_3$ с образованием сходных продуктов, оксида и амида

$$2KOH + 2AgNO_3 \rightarrow Ag_2O + 2KNO_3 + H_2O(\text{в воде})$$

и

$$KNH_2 + AgNO_3 \rightarrow AgNH_2 + KNO_3(\text{в жидком аммиаке}).$$

Среди других растворителей, способных к автоионизации, укажем уксусную и серную кислоты. Эти и другие растворители, в которых могут протекать реакции кислотно-основного типа, приведены в табл. 14.1.

Определения Бренстеда — Лаури (1923). Согласно этой системе представлений, кислота определяется как вещество, способное высвобождать протоны (донор протонов), а основание — как вещество, способное соединяться с протонами (акцептор протонов). Таким образом, реакция нейтрализации сводится к переносу протонов от кислоты к основанию, а соли представляют собой не что иное, как агрегаты ионов, образуемых в некоторых реакциях нейтрализации (правда, не во всех).

Теряя протон, кислота превращается в основание, поскольку в результате обратной реакции образовавшееся вещество может присоединить протон. Аналогичным образом основание, присоединившее протон, становится кислотой. Указанная взаимосвязь между кислотами и основаниями может быть выражена соответствующими

Таблица 14.1. *Автоионизация некоторых растворителей*

$H_2O + H_2O$	$\rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$
$NH_3 + NH_3$	$\rightleftarrows NH_4^+ + NH_2^-$
$HC_2H_3O_2 + HC_2H_3O_2$	$\rightleftarrows H_2C_2H_3O_2^+ + C_2H_3O_2^-$
$H_2SO_4 + H_2SO_4$	$\rightleftarrows H_3SO_4^+ + HSO_4^-$

уравнениями, сумма которых представляет собой уравнение реакции нейтрализации:

$$\text{Кислота}_1 \rightleftarrows H^+ + \text{Основание}_1 \quad (14.1)$$

$$\text{Основание}_2 + H^+ \rightleftarrows \text{Кислота}_2 \quad (14.2)$$

$$\text{Кислота}_1 + \text{Основание}_2 \rightleftarrows \text{Кислота}_2 + \text{Основание}_1 \quad (14.3)$$

Мы видим, что *реакция нейтрализации может рассматриваться как процесс, в котором между двумя основаниями осуществляется конкуренция за обладание протонами.* Кислота и основание, входящие в уравнение (14.1) [или в уравнение (14.2)], называются сопряженными друг другу или, как говорят, образуют *сопряженную пару.* Это означает, что кислота образует сопряженное ей основание, теряя протон, а основание образует сопряженную ему кислоту, присоединяя протон. В уравнении (14.3) вещества с одинаковым индексом образуют сопряженные пары кислот и оснований. Проиллюстрируем эти представления еще несколькими примерами:

	Кислота$_1$		Основание$_2$		Кислота$_2$		Основание$_1$
1.	H_3O^+	+	OH^-	$\rightleftarrows$	H_2O	+	H_2O
2.	HCl	+	H_2O	$\rightleftarrows$	H_3O^+	+	Cl^-
3.	H_2O	+	NH_3	$\rightleftarrows$	NH_4^+	+	OH^-
4.	H_2O	+	CO_3^{2-}	$\rightleftarrows$	HCO_3^-	+	OH^-
5.	H_2O	+	HCO_3^-	$\rightleftarrows$	H_2CO_3	+	OH^-

Первое из этих уравнений можно рассматривать как реакцию нейтрализации в соответствии как с представлениями Аррениуса, так и с представлениями Бренстеда – Лаури, но поскольку теория Аррениуса ограничивается единственным основанием OH^-, она не охватывает остальных реакций. Интересно обратить внимание на то, что во второй из указанных реакций вода выступает в качестве основания, а в третьей – в качестве кислоты. Согласно представлениям Бренстеда – Лаури, вода, как и многие другие вещества, способные не только отдавать, но и присоединять к себе протоны, обладает амфотерными свойствами. В присутствии более сильных оснований (например, NH_3) она ведет себя как кислота, а в присутствии более сильных кислот (например, HCl) вода проявляет свойства основания. В каждом из указанных выше случаев положение равновесия зависит от относительной протонодонорной способности двух участвующих в реакции кислот (или от относительной протоно-акцепторной способности двух оснований). Так, уравнение 2 описывает реакцию, равновесие которой сильно смещено вправо, поскольку HCl — значительно лучший донор протонов, чем H_3O^+ (а Cl^- — намного худший акцептор протонов, чем H_2O). Отметим, что основание, сопряженное сильной кислоте, является слабым. Так, Cl^-, основание, сопряженное сильной кислоте HCl, — слабый акцептор протонов. И наоборот, основание, сопряженное слабой кислоте, является сильным. Слабой кислоте H_2O отвечает сильное сопряженное основание OH^-.

Изложенные соображения позволяют установить шкалу относительной силы кислот и оснований. Относительная сила кислот для доноров протонов измеряется степенью завершенности их реакций с каким-либо общим основанием в состоянии равновесия. Аналогичным образом определяется относительная сила оснований для акцепторов протонов. В табл. 14.2 приведены некоторые часто встречающиеся вещества, которые расположены в порядке убывания силы кислотности. Поскольку со слабой кислотой сопряжено сильное основание и, наоборот, образующиеся в указанных реакциях основания располагаются в обратном порядке по силе основности.

В рамках системы определений Бренстеда — Лаури вещество рассматривается как кислота или основание в зависимости от того, в какие реакции оно вступает. Обратимся к табл. 14.2, где приведены примеры веществ, которые наряду со своими ионами способны выступать как в роли кислоты, так и в роли основания. Например, уксусная кислота $HC_2H_3O_2$ в присутствии умеренно сильного акцептора протонов обладает свойствами кислоты, а ацетатный ион $C_2H_3O_2^-$ в присутствии донора протонов ведет себя как основание. Вода может служить как донором, так и акцептором протонов в зависимости от того, с какими веществами она взаимодействует. В присутствии HCl вода является акцептором протонов, т. е. основанием, но в присутствии аммиака вода оказывается донором протонов, т. е. кислотой.

Таблица 14.2. *Кислотно-основные реакции в воде*

Кислота[а]					Основание[б]
$HClO_4$	+	H_2O	$\leftrightarrows$	H_3O^+	+ ClO_4^-
HCl	+	H_2O	$\leftrightarrows$	H_3O^+	+ Cl^-
H_2SO_4	+	H_2O	$\leftrightarrows$	H_3O^+	+ HSO_4^-
H_3PO_4	+	H_2O	$\leftrightarrows$	H_3O^+	+ $H_2PO_4^-$
$HC_2H_3O_2$	+	H_2O	$\leftrightarrows$	H_3O^+	+ $C_2H_3O_2^-$
H_2S	+	H_2O	$\leftrightarrows$	H_3O^+	+ HS^-
NH_4^+	+	H_2O	$\leftrightarrows$	H_3O^+	+ NH_3
H_2O	+	H_2O	$\leftrightarrows$	H_3O^+	+ OH^-
NH_3	+	H_2O	$\leftrightarrows$	H_3O^+	+ NH_2^-

[а] Самые сильные кислоты располагаются в верхней части таблицы.

[б] Самые сильные основания располагаются в нижней части таблицы.

В соответствии с представлениями Бренстеда относительная сила основания служит мерой его способности акцептировать протон. Если между двумя веществами осуществляется конкуренция за обладание протонами, то из них, которое присоединяет к себе протоны, считается более основным. Например, вода может конкурировать с хлорид-ионом за обладание протонами, но Cl^- представляет собой настолько слабое основание, что вода легко присоединяет протоны и образует в этой реакции ионы H_3O^+

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-.$$

Однако, конкурируя за обладание протонами с аммиаком, вода проигрывает. Аммиак отбирает протоны у воды и заставляет воду вести себя как кислота в реакции

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-.$$

Об относительной силе конкурентов за обладание протонами можно судить по данным табл. 14.2. Самыми сильными акцепторами протонов являются основания, расположенные в нижней части таблицы, а самыми сильными донорами протонов — кислоты, приведенные в верхней части таблицы.

Вода — достаточно сильное основание и способна почти полностью реагировать с некоторыми из лучших доноров протонов, такими, например, как $HClO_4$, HNO_3, HCl и HBr; эти реакции можно представить в общем виде следующим уравнением:

$$HA + H_2O \rightarrow H_3O^+ + A^-.$$

По этой причине невозможно различить силу перечисленных кислот в водных растворах. Другими словами, самой сильной кислотой, сила которой может быть измерена в воде, оказывается H_3O^+. Вещества, являющиеся лучшими донорами протонов, чем H_3O^+, образуют этот ион в воде и создается впечатление, что все они обладают одинаковой силой как кислоты. Указанный эффект называется *выравнивающим действием воды* на силу кислот. Чтобы можно было провести различие между силой таких кислот, необходимо использовать какой-либо растворитель, являющийся худшим акцептором протонов, чем вода, в котором эти вещества окажутся не полностью ионизованными. Таким образом удается установить, что относительная сила перечисленных выше кислот убывает в такой последовательности:

$$HClO_4 > HBr > HCl > HNO_3.$$

Безводная уксусная кислота представляет собой один из самых удобных для исследования неводных растворителей, так как температурная область, в которой она находится в жидком состоянии (т. пл. 16,7 °С, т. кип. 118 °С), не слишком сильно отличается от соответствующего диапазона для воды. Кроме того, ионное произведение для уксусной кислоты при комнатной температуре ($2{,}5 \cdot 10^{-13}$) имеет приблизительно такую же величину, как и для воды. Пользуясь системой определений, связанной с растворителем, можно видеть, что любое вещество, которое при растворении в уксусной кислоте образует протоны, представляет собой кислоту, а всякое вещество, образующее в растворе уксусной кислоты ацетатные ионы, представляет собой основание. Поэтому ацетаты металлов, например $NaC_2H_3O_2$, растворенные в уксусной кислоте, можно титровать более сильным донором протонов, чем уксусная кислота. Так, ацетат натрия титруется безводной хлористоводородной кислотой (хлористоводородной кислотой, растворенной в уксусной кислоте); реакция протекает в соответствии с уравнением

$$\underset{\text{кислота}_1}{HCl} + \underset{\text{основание}_2}{C_2H_3O_2^-} \rightarrow \underset{\text{кислота}_2}{HC_2H_3O_2} + \underset{\text{основание}_1}{Cl^-}.$$

Точка нейтрализации при этом титровании может быть установлена обычными потенциометрическими методами (с помощью pH-метра) или с помощью цветных индикаторов, точно так же как устанавливается точка нейтрализации в водных растворах.

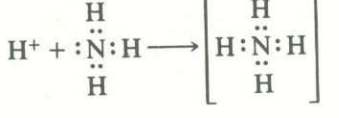
Аммиак, а также его производные, называемые аминами (RNH_2), в безводной уксусной кислоте ведут себя как основания

$$\underset{\text{основание}_1}{RNH_2} + \underset{\text{кислота}_2}{HC_2H_3O_2} \rightleftarrows \underset{\text{основание}_2}{C_2H_3O_2^-} + \underset{\text{кислота}_1}{RNH_3^+}.$$

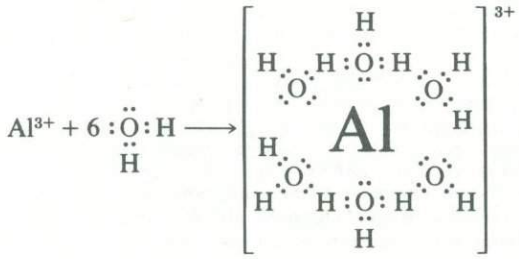
Некоторые основания являются очень слабыми акцепторами протонов, и их нельзя титровать в водных растворах, однако основные свойства таких веществ в неводных растворах могут настолько усиливаться, что это делает возможным их титрование.

Определения Льюиса (1923). В том же году, когда появилась теория Бренстеда – Лаури, Дж. Льюис предложил еще одну систему определений кислот и оснований. Согласно Льюису, кислотой называется всякая молекула или ион, способные акцептировать электронную пару у другой молекулы или иона, а основанием считается всякое вещество, способное обобществить имеющуюся у него электронную пару с какой-либо кислотой. Таким образом, кислота представляет собой акцептор электронной пары, а основание – донор электронной пары. Следовательно, при взаимодействии льюисовой кислоты с льюисовым основанием образуется координационная (донорно-акцепторная) ковалентная связь. В этом и состоит суть реакции нейтрализации.

Механизм образования координационной связи при нейтрализации льюисовой кислоты становится более наглядным, если воспользоваться электронными формулами молекул. Например, нейтрализацию протона молекулой аммиака можно записать следующим образом:



Кислотно-основная пара Al^{3+} и H_2O способна к льюисовой нейтрализации, в результате которой образуется шесть координационных связей



Относительную силу льюисовых кислот и оснований иллюстрирует ряд реакций замещения. Например, цианид-ион является более сильным основанием, чем фторид-ион, так как он способен вытеснять фторид-ион из комплексного иона гексафтороферрата(III)

$$FeF_6^{3-} + 6CN^- \rightarrow Fe(CN)_6^{3-} + 6F^-.$$

С представлениями Льюиса о природе кислот и оснований согласуются многие реакции. В отличие от теории Бренстеда — Лаури, в которой за основу взят процесс переноса протона от одного вещества к другому, в теории Льюиса подчеркивается роль электронной пары: льюисовой кислоте недостает электронной пары на пустой орбитали или же у нее имеется орбиталь, которая может стать вакантной, а льюисово основание располагает несвязывающей электронной парой и может предоставить эту пару другому веществу, которому недостает электронной пары. В табл. 14.3 приведены примеры нескольких льюисовых кислот и оснований, а также указаны продукты их взаимодействия.

Очевидно, представления Льюиса применимы не только в тех случаях, на которые распространяется теория Бренстеда — Лаури, но также и ко многим химическим реакциям, которые не сопровождаются переносом протона, и именно в этих случаях представления Льюиса приносят наибольшую пользу. Общность этих представлений не позволяет установить единую шкалу силы кислот и оснований для всех льюисовых кислот и оснований, но между отдельными веществами можно провести определенные сопоставления. Применение представлений Льюиса к реакциям с участием оксидов обсуждается в разд. 14.3.

Таблица 14.3. *Льюисовы кислоты и основания*

Кислота		Основание		Продукт реакции
HCl	+	NH_3	→	$NH_4^+ + Cl^-$
BF_3	+	NH_3	→	F_3BNH_3
BF_3	+	F^-	→	BF_4^-
S	+	SO_3^{2-}	→	$S_2O_3^{2-}$
$AuCl_3$	+	Cl^-	→	$AuCl_4^-$
$SnCl_2$	+	$2Cl^-$	→	$SnCl_4^{2-}$

К кислотам и основаниям часто применяют термины *нуклеофильные* (греч. – любящие ядра) и *электрофильные* (греч.— любящие электроны). Льюисовы кислоты, акцептирующие электронную пару, являются электрофильными, а сила льюисовых оснований измеряется их способностью поставлять электроны. Например, H_2O — более сильное основание, чем Cl^-, так как H_2O замещает Cl^-, поставляя электронную пару протону:

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-.$$

Следовательно, H_2O представляет собой более сильный нуклеофильный агент по сравнению с Cl^-.

14.2. Нейтрализация

Ознакомившись с несколькими системами определений кислот и оснований, мы можем теперь перейти к тем аспектам химии кислотно-основных процессов, которые представляют больший практический интерес. В экспериментальных условиях нейтрализация достигается при наличии в реакционной системе стехиометрически эквивалентных количеств кислоты и основания. Результирующая смесь окажется нейтральной, строго говоря, лишь в том случае, когда кислота и основание обладают одинаковой силой. При неравной силе кислоты и основания из их эквивалентных количеств образуется продукт реакции, который окажется кислотным или основным в зависимости от того, что сильнее — исходная кислота или исходное основание. Подробное рассмотрение этих отклонений от нейтральности проводится на количественной основе в гл. 15.

В качестве средства от изжоги часто применяется раствор магнезии, активным компонентом которого является $Mg(OH)_2$, играющий роль основания для нейтрализации кислот в пищеварительной системе. Общее физиологическое воздействие магнезии связано с довольно сложными химическими процессами, но основной эффект этого домашнего лекарственного средства обусловлен его нейтрализующей способностью.

Существует несколько различных экспериментальных методик, позволяющих добавлять измеренные количества кислот и оснований друг к другу. Одна из этих методик, называемая *титрованием*, заключается в установлении точки нейтрализации путем добавления в реакционную смесь красителя, обладающего свойством изменять окраску в зависимости от наличия крайне малых избыточных количеств кислоты или основания. Для этой цели обычно используют такие

красители, как лакмус, фенолфталеин, тимоловый синий, метиловый оранжевый и многие другие. Подобные красители сами обладают свойствами кислот или оснований. Более подробное обсуждение этой их способности проводится в следующей главе. Установление точки нейтрализации осуществляется также электрохимическими методами. В этом случае с помощью окислительно-восстановительной реакции на специальном электроде обнаруживают присутствие в реакционной смеси избытка ионов водорода либо ионов гидроксида. Применяемый для этой цели так называемый водородный электрод описан в гл. 16.

Для титрования необходимо использовать растворы с известной концентрацией. Обычно для этой цели заранее приготовляют стандартную кислоту или основание титрованием тщательно измеренного количества какого-либо первичного стандарта. Например, для получения приблизительно 0,1 н. раствора NaOH растворяют около 4,0 г NaOH в достаточном количестве воды, чтобы получился 1 л раствора, а затем растворяют в воде 0,2152 г кислого фталата калия (называемого также бифталатом калия) $KHC_8H_4O_4$, грамм-эквивалентный вес которого равен 204,23. Добавив в указанный кислый раствор одну-две капли фенолфталеина, титруют его приготовленным раствором NaOH до изменения окраски индикатора. На титрование пошло 10,62 мл раствора NaOH. Нормальность основания вычисляется следующим образом:

Число эквивалентов основания B =
Число эквивалентов кислоты A

$$\frac{N_B \cdot \text{мл}_B}{1000} = \frac{\text{г}_A}{\text{г-экв.}_A},$$

$$\frac{N_B \cdot 10{,}62}{1000} = \frac{0{,}2152}{204{,}2},$$

откуда

$$N_B = 0{,}0970.$$

Если мы теперь будем титровать 10,00 мл HCl неизвестной концентрации до точки нейтрализации, используя для этого в качестве индикатора бромтимоловый синий, и израсходуем в качестве основания 12,40 мл 0,0970 н. раствора NaOH, то концентрацию кислоты можно будет определить следующим образом:

Число эквивалентов кислоты A =
Число эквивалентов основания B

$$\frac{N_A \cdot \text{мл}_A}{1000} = \frac{N_B \cdot \text{мл}_B}{1000}$$

или

$$N_A \cdot \text{мл}_A = N_B \cdot \text{мл}_B,$$
$$N_A \cdot 10{,}00 = 0{,}0970 \cdot 12{,}40,$$

откуда

$$N_A = 0{,}122.$$

14.3. Оксиды и вещества с амфотерными свойствами

Все оксиды подразделяются на два больших класса – кислотные и основные. К *кислотным* относятся оксиды, которые растворяются в воде с образованием кислоты, или такие нерастворимые или не реагирующие с водой оксиды, для которых можно записать формальное уравнение гипотетической реакции образования кислоты. Например, оксиды SO_2, SO_3, P_4O_{10} и CO_2 хорошо растворимы в воде

$$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3,$$
$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4,$$
$$P_4O_{10} + 6H_2O \rightarrow 4H_3PO_4,$$
$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3.$$

Оксиды SiO_2, B_2O_3 и As_2O_3 настолько нерастворимы в воде, что они не участвуют в реакциях образования кислоты, однако эти соединения нейтрализуют основания и поэтому считаются кислотными. Реакции, в которых они образуют соли, могут быть представлены следующими примерами:

$$SiO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2O,$$
$$B_2O_3 + 2NaOH \rightarrow 2NaBO_2 + H_2O,$$
$$As_2O_3 + 6NaOH \rightarrow 2Na_3AsO_3 + 3H_2O.$$

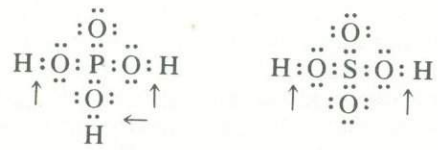
Обращаясь к периодической системе элементов, можно видеть, что оксиды наиболее электроотрицательных элементов реагируют с водой с образованием наиболее сильных кислот. Неметаллическим элементам с постепенно убывающей электроотрицательностью отвечают кислоты, сила которых последовательно уменьшается.

Основными называются такие оксиды, которые реагируют с водой с образованием оснований либо реагируют с кислотами с образованием солей. Так, из оксидов K_2O, CaO и Al_2O_3 получаются основания KOH, $Ca(OH)_2$ и $Al(OH)_3$. И в этом случае относительная сила оснований связана с электроотрицательностью входящих в оксиды элементов, но в отличие от кислот наиболее сильные основания получаются из оксидов тех элементов, которые обладают наименьшей элек-

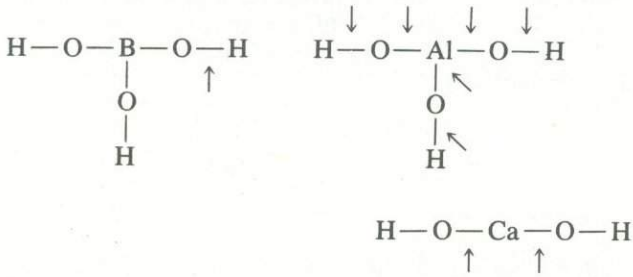
троотрицательностью. Для основных оксидов характерны такие реакции с кислотами:

$$K_2O + 2HCl \rightarrow 2KCl + H_2O,$$
$$CaO + 2HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + H_2O,$$
$$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O.$$

Характер химической связи, электроотрицательность и ионный потенциал центрального элемента в молекуле кислоты или основания позволяют судить об их силе. Рассмотрим, например, молекулы H_3PO_4 и H_2SO_4, обладающие довольно сходной структурой



В водном растворе они представляют собой кислоты, заметно отличающиеся по силе из-за различия электроотрицательностей фосфора и серы: электроотрицательность фосфора равна 2,1, а серы 2,5. Обе кислоты диссоциируют в водном растворе, отщепляя протоны в положениях, указанных стрелками. Вместе с тем родственные им соединения, например H_3BO_3, $Al(OH)_3$ или $Ca(OH)_2$, полученные из оксидов менее электроотрицательных элементов, могут диссоциировать с разрывом различных связей



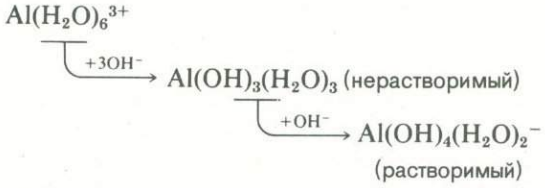
Закономерное изменение электроотрицательностей в ряду B (2,0), Al (1,5) и Ca (1,0) частично объясняет то, что диссоциация борной кислоты происходит с отщеплением только одного протона, в то время как диссоциация гидроксида алюминия может происходить как с отщеплением протонов, так и с отщеплением гидроксид-иона, а диссоциация гидроксида кальция возможна только с отщеплением гидроксидных групп.

Другим критерием, позволяющим судить о том, происходит ли в тех или иных соединениях при диссоциации отщепление гидроксидных групп, является величина ионного потенциала центрального атома (см. разд. 8.2). Рассмотрим, например, четыре элемента: Na, Mg, Al и Si. В этом ряду происходит последовательное возрастание отношения катионного заряда к ионному радиусу, которое и представляет собой ионный потенциал

Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	(Si^{4+})
1,05	3,1	6,0	9,75

В обычных условиях свойства "гидроксидов" четырех рассматриваемых элементов изменяются от сильноосновных у NaOH [проходя через основные у $Mg(OH)_2$ и амфотерные у $Al(OH)_3$] до кислотных у $Si(OH)_4$. Последнее соединение проявляет настолько типичные кислотные свойства, что его принято изображать формулой H_4SiO_4. Таким образом, этот критерий позволяет считать, что гидроксидные соединения, у которых ионный потенциал центрального атома находится в пределах от 3,5 до 9,5, как правило, должны обладать амфотерными свойствами. При меньших значениях ионного потенциала следует ожидать у соединений проявления основных свойств, а при более высоких, наоборот,—кислотных свойств.

Некоторые катионы, реагируя с водой или гидроксидным остатком, ведут себя как кислоты Льюиса. Вследствие того что гидроксидная группа обладает сильно выраженными основными свойствами, подобные комплексные катионы обнаруживают свойства, несколько отличающиеся от свойств гидратных комплексов. Например, гидратный комплекс $Al(H_2O)_6^{3+}$ может быть преобразован в гидроксо-комплекс путем удаления протонов у молекул гидратной воды в результате следующего постадийного процесса:



Гидроксид алюминия представляет собой *амфотерное* вещество, действующее как кислота или основание в зависимости от требований, которые предъявляет к нему взаимодействующий с ним реагент. Возможность проявления у гидроксида алюминия как кислотных, так и основных свойств иллюстрируется следующей схемой:

Гидроксид алюминия

(в роли кислоты)	(в роли основания)
H_3AlO_3	$Al(OH)_3$
$3H^+ + AlO_3^{3-}$	$Al^{3+} + 3OH^-$

Таким образом, в зависимости от того, с более сильным основанием или с более сильной кислотой взаимодействует гидроксид алюминия, алюминий входит в продукт реакции нейтрализации в виде аниона или катиона.

Амфотерные свойства проявляют гидроксиды таких металлов, как цинк, хром, свинец и олово, а также упоминавшийся выше алюминий. Можно считать, что амфотерное поведение оксида или гидроксида элемента обусловливается таким значением ионного потенциала центрального атома X в системе X – O – H, которое допускает приблизительно одинаково легкий разрыв связей X–O и O–H. Поэтому амфотерными оказываются гидроксиды элементов, имеющих ионный потенциал в пределах от 3,5 до 9,5. Отклонения от этого правила возникают в тех случаях, когда элементы имеют более сложные электронные конфигурации внешних оболочек. Так, например, было бы опрометчиво сравнивать амфотерные свойства гидроксида алюминия со свойствами гидроксида цинка, поскольку Al^{3+} имеет 8-электронный остов, тогда как цинк обладает 18-электронным остовом.

При высоких температурах основные и кислотные оксиды, вообще говоря, реагируют друг с другом вполне предсказуемым образом. Эти реакции представляют собой, согласно представлениям Льюиса, не что иное, как нейтрализацию. Приведем несколько примеров:

$$Na_2O + SiO_2 \rightarrow Na_2SiO_3,$$

$$3MgO + Al_2O_3 \rightarrow Mg_3Al_2O_6,$$

$$K_2O + 2B_2O_3 \rightarrow K_2B_4O_7.$$

В каждом из этих примеров первым реагентом является основание Льюиса, а вторым — кислота Льюиса.

Подобные реакции играют чрезвычайно важную роль в практической металлургии, где осуществляется взаимодействие между оксидами металлов и неметаллов. Если, например, минерал, содержащий значительное количество кремнезема, который при высоких температурах обладает кислотными свойствами, вводится в печь, выложенную кирпичами из оксида магния, эта кладка вскоре разрушается в результате кислотно-основной реакции $MgO + SiO_2 \rightarrow MgSiO_3$. Поэтому руду с кислотными свойствами обычно обрабатывают в печах, выложенных кислотными оксидами, а руду с основными свойствами — в печах, выложенных основными оксидами.

В рамках представлений Бренстеда — Лаури удается объяснить некоторые высокотемпературные кислотно-основные реакции, поскольку они осуществляются в результате протонного переноса. Сюда относятся реакции между солями аммония (которые выступают в роли доноров протонов) и металлами или оксидами металлов. В металлургии соли аммония принято называть *флюсами*. Расплавленный флюс NH_4NO_3 хорошо растворяет такие оксиды металлов, как CuO, MgO или ZnO, из их руд

$$2NH_4NO_3 + CuO \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NH_3 + H_2O.$$

Металлическая медь растворяется в расплавленном NH_4NO_3 в результате реакции, аналогичной растворению меди азотной кислотой в водной среде

$$Cu + 3NH_4NO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 3H_2O + N_2 + 2NH_3.$$

В других высокотемпературных кислотно-основных реакциях нет ни акцепторов, ни доноров протонов, и поэтому к ним приходится применять представления Льюиса. В роли донора электронной пары (основания) часто выступают оксиды, сульфиды или фторид-ионы; эти основания реагируют с веществами, содержащими атомы с ненасыщенной координационной валентностью. Например, диоксид кремния SiO_2 может рассматриваться как кислота Льюиса, когда он реагирует с оксидным ионом O^{2-}, образующимся из оксида металла:

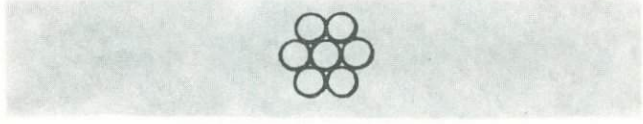
$$2O^{2-} + SiO_2 \rightarrow SiO_4^{4-}$$

Описанная реакция используется в производстве стекла из оксида кальция и кремнезема.

Некоторые двойные оксиды общей формулы $MO \cdot M'_2O_3$, где M – двухвалентный металл, а M′ — трехвалентный металл, образуют структуры, называемые *шпинелями*. Одни шпинели, как, например, галинит ($ZnO \cdot Al_2O_3$) и герцинит ($FeO \cdot Al_2O_3$), встречаются в природе в естественном состоянии, многие другие синтезируют искусственным путем. Существуют еще более сложные соединения, образованные оксидами металлов и оксидами неметаллов, состав которых обычно выражается формулами, представляющими собой комбинации различных оксидов. Например, ильменит имеет формулу $FeO \cdot TiO_2$, ферровольфрамат — формулу $Fe_2O_3 \cdot WO_3 \cdot 3H_2O$, а формула миларита выглядит так:

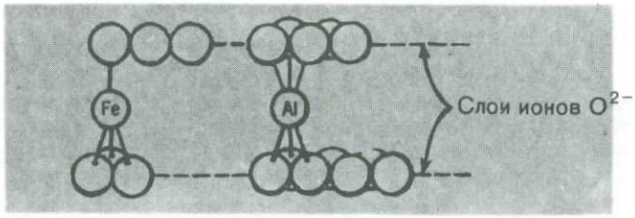
$$K_2O \cdot 4CaO \cdot 4BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 24SiO_2 \cdot H_2O.$$

Даже для самых простых шпинелей нелегко изобразить кристаллографическую структуру. В элементарной ячейке шпинели $FeO \cdot Al_2O_3$ (или $FeAl_2O_4$) содержится 32 оксидных иона, 16 ионов алюминия и 8 ионов железа. Ионы O^{2-} занимают узлы правильной кубической плотноупакованной решетки (см. рис. 10.17). Ионы железа заполняют тетраэдрические дырки между четырьмя ионами O^{2-}, а ионы алюминия — октаэдрические дырки, образуемые шестью ионами O^{2-} (см. рис. 22.8). В кубической плотноупакованной системе любая плоскость представляет собой слой атомов, каждый из которых окружен шестью соседними атомами



Если бы мы могли раздвинуть эти плоскости, чтобы можно было видеть расположение других ионов между ними, мы обнаружили бы, что каждый ион занимает тетраэдрическое положение, а каждый ион алюминия — октаэдриче-

ское положение. Ниже показана такая «растянутая» картина связи ионов этих двух металлов с ионами O^{2-}



Вся совокупность положительных ионов, занимающих положения между плотноупакованными слоями ионов O^{2-}, распределена так, что между одной парой слоев находятся только ионы алюминия, в то время как между следующей парой слоев располагаются одновременно ионы железа и ионы алюминия, как это показано на рис. 14.1. Следует отметить, что на этом рисунке дается вид кристаллической структуры шпинели вдоль кислородных плоскостей, причем на нем не изображена одна элементарная ячейка шпинели. Магнетит Fe_3O_4 также представляет собой шпинель, в которой тетраэдрические положения занимают ионы Fe(II), а октаэдрические положения занимают ионы Fe(III).

Среди сотен шпинелей, полученных искусственным путем, существует много таких, которые обладают очень интересными свойствами. Шпинели, представляющие собой двойной оксид алюминия и магния (Al_2MgO_4), являются искусственными драгоценными камнями. Некоторые шпинели обладают ферромагнитными свойствами и применяются в качестве твердотельных компонентов различных электронных устройств.

Из оксида Fe_3O_4 получают так называемые дефектные шпинели, имеющие в целом характерную для шпинелей структуру, в которой, однако, остаются незанятыми отдельные узлы кристаллической решетки. Состав таких дефектных шпинелей может быть представлен формулой $\square_{\frac{1}{3}}Fe_{\frac{2}{3}}^{2}O_4$, где символ $\square$ означает дырки или вакансии в кристаллической структуре шпинели.

Встречающиеся в природе в естественном состоянии шпинели нередко обладают интенсивной окраской, если в их состав входят оксиды железа и хрома.

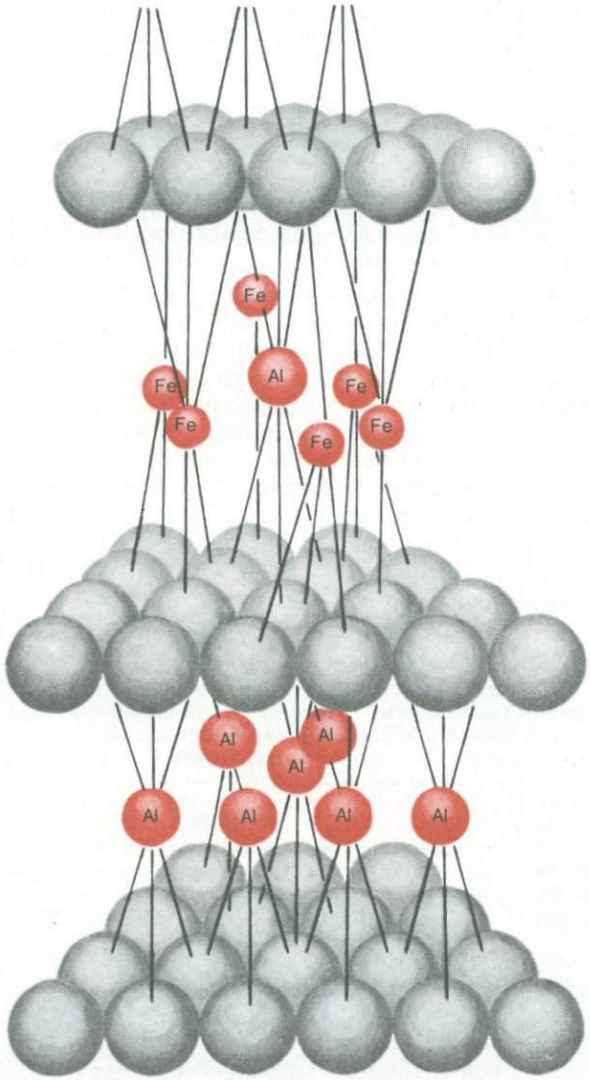


Рис. 14.1. *Структура шпинели. Расстояния между слоями кислородных атомов умышленно преувеличены, чтобы нагляднее показать положения атомов* Al *и* Fe.

14.4. Соли

Согласно наиболее общему определению, к *солям* относятся все продукты реакций между кислотами и основаниями, за исключением молекул растворителей, образующихся в тех случаях, когда реакция протекает в растворителе. Состав и свойства веществ, называемых солями, могут быть настолько разнообразны, что дать более точное всеобъемлющее определение этого класса соединений очень трудно. Однако некоторые соли, обладающие сходными свойствами, образуют *группы*, и изучение таких групп представляет немалый интерес.

Большинство солей имеет ионный характер связи, за исключением отдельных солей свинца, кадмия, ртути и бериллия. Степень ионности связи зависит от ионных потенциалов компонентов солей. Например, можно полагать, что NaCl имеет более ионный характер связи, чем $MgCl_2$. При растворении типичных солей в воде происходит гидратация ионов и их распределение (диспергирование) в объеме растворителя. За некоторыми исключениями, можно рассматривать растворы солей как дисперсии ионных частиц. Для большинства солей характерно также наличие ионных частиц в твердом состоянии, однако в любых ионных веществах с преобладающе ионными связями имеется также хотя бы небольшая ковалентная составляющая связи.

Существование многоосновных кислот и оснований обусловливает наличие трех групп солей — *нормальных, кислых и основных*. При со-

единении между собой эквимолярных количеств H_2SO_4 и $Ca(OH)_2$ образуется нормальная соль $CaSO_4$. Однако, если взять только половину исходного количества $Ca(OH)_2$, образуется кислая соль $Ca(HSO_4)_2$. Точно так же, если смешать 1 г-экв. HNO_3 с 2 г-экв. $Pb(OH)_2$, получается основная соль $Pb(OH)NO_3$. Кислые и основные соли образуются при частичной нейтрализации кислоты или основания и обязаны своим существованием различиям в силе кислот и оснований у последовательно нейтрализуемых функциональных групп H^+ и OH^-. Например, в случае полипротонной кислоты типа H_3PO_4 нейтрализуемый первый ион водорода обладает свойствами сильной кислоты, второй ион водорода имеет несколько менее сильные кислотные свойства, а третий — совсем слабые. Это и позволяет получить три различные соли, добавляя к кислоте H_3PO_4 последовательно один, два и, наконец, три эквивалента основания:

$$H_3PO_4 + NaOH \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O,$$
$$NaH_2PO_4 + NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + H_2O,$$
$$Na_2HPO_4 + NaOH \rightarrow Na_3PO_4 + H_2O.$$

Одно из применений кислых солей в быту — использование смеси NaH_2PO_4 и $NaHCO_3$ в качестве «сухих дрожжей» при выпечке теста. Когда эту смесь смачивают и нагревают, ионы водорода из NaH_2PO_4 нейтрализуют кислый карбонат-ион, который является более слабой кислотой и поэтому ведет себя как основание

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-},$$
$$H^+ + HCO_3^- \rightarrow H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2.$$

Разложение H_2CO_3 на воду и диоксид углерода объясняет способность сухих дрожжей подымать тесто.

Кислые соли

Формула	Тривиальное название	Номенклатурное название	Применение
$BaHAsO_4$	Биарсенат бария	Кислый арсенат бария	
$NaHCO_3$	Бикарбонат натрия	Кислый карбонат натрия	Пищевая сода
$CuHAsO_3$	Биарсенит меди(II)	Кислый арсенит меди(II)	Парижская зелень (зелень Шееле)
$KHC_4H_4O_6$	Битартрат калия	Кислый тартрат калия	Винный камень
NaH_2PO_4	Первичный ортофосфат натрия	Первичный кислый фосфат натрия	Сухие дрожжи
$NaHSO_4$	Бисульфат натрия	Кислый сульфат натрия	Слабительное

Основные соли

Формула	Тривиальное название	Применение
$Al(OH)(C_2H_3O_2)_2$	Основной ацетат алюминия	
$(SbO)_2SO_4 \cdot Sb_2(OH)_4$	Основной антимонил-сульфат	
$(BiO)_2Cr_2O_7$	Основной висмутил-бихромат	
$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	Основной карбонат меди	Малахит (пигмент)
$Fe(OH)(C_2H_3O_2)_2$	Основной ацетат железа(III)	
$Pb_2(C_2H_3O_2)_3(OH)$	Основной ацетат свинца	
$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$	Основной карбонат свинца	Белый пигмент
$PbCrO_4 \cdot PbO$	Основной хромат свинца	Оранжевый пигмент

Приведенные в таблицах несколько примеров кислых и основных солей иллюстрируют их разнообразие. Многие из этих веществ получают не по реакциям нейтрализации, а другими методами. Например, основную соль свинца, являющуюся белым пигментом, получают путем окисления металлического свинца в атмосфере влажного воздуха, содержащей CO_2 и следы уксусной кислоты.

Частичная нейтрализация кислоты одним основанием с последующей ее нейтрализацией другим основанием приводит к образованию смешанных солей. Таким образом можно получить соли $Na(NH_4)HPO_4$, $LiKCO_3$, $KMgPO_4$ и $KAl(SO_4)_2$.

Особую группу смешанных солей образуют так называемые квасцы — смешанные сульфатные и селенатные соли, в которые входят ионы какого-либо трехвалентного металла (Al^{3+}, Cr^{3+} и т. п.), а также ионы другого одновалентного металла. Эти соли кристаллизуются с большим количеством гидратной воды, например $NaAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ или $KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

В промышленности для изготовления всевозможных веществ используют множество солей. Некоторые из них приходится производить в очень большом количестве. Приведем несколько примеров.

Карбонат натрия получают в количестве нескольких миллионов тонн ежегодно и приблизительно половину его используют для изготовления обычного стекла (см. разд. 10.6). Карбонат натрия превращается также в другие соединения натрия, которые применяют в красильном и кожевенном производстве, для изготовления средств борьбы с вредителями сельского хозяйства, моющих средств и в фотографии.

То, что обычно называют силикатом натрия, на самом деле представляет собой смесь соединений с различными со-

отношениями оксида натрия и диоксида кремния, как правило, в водных растворах. Эти растворы используют для изготовления моющих средств, клеев (картонные изделия обычно склеивают с помощью силиката натрия), пигментов и бумаги. Силикагель, получаемый из силиката натрия, служит обезвоживающим средством при упаковке различных продуктов, а также для осушения воздуха.

Фосфатные соли используют главным образом в производстве удобрений. Ежегодно 600 000 т фосфоритной руды $Ca_3(PO_4)_2$ перерабатывают для получения элементарного фосфора P_4. Лишь 1% этого фосфора используют для изготовления спичек, в пиротехнике и в производстве боеприпасов. Большую часть фосфора превращают в H_3PO_4, а затем в чрезвычайно чистые фосфатные соли и другие соединения фосфора.

Пигменты, используемые для получения красок и чернил, чаще всего состоят из различных солей и оксидов. Основной карбонат свинца (свинцовые белила) $Pb(OH)_2 \cdot PbCO_3$ долгое время служил практически единственным белым пигментом, однако в настоящее время почти полностью вытеснен различными нетоксичными пигментами, например диоксидом титана TiO_2. Последний не только безвреден, но, кроме того, обладает приблизительно в 5—10 раз большей отражающей способностью (белизной), чем свинцовые белила. Среди других белых пигментов можно указать ZnO, ZnS и литопон (смесь $BaSO_4$ и ZnS). Многие современные пигменты состоят из органических комплексов и относятся к классу красителей, и все же некоторые традиционно употребляемые краски по-прежнему изготовляют на основе простых солей и оксидов. Кирпично-красную краску получают из пигмента оксида железа; существуют также желтый, коричневый и черный оксиды железа, которые используют для изготовления других красок. Ранее широко применяли краски на основе таких пигментов, как желтый CdS, желтый $PbCrO_4$, голубой $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ и красный HgS, но в настоящее время большинство их исчезло из продажи из-за высокой стоимости и других недостатков. Наиболее распространенный черный пигмент, применяемый для изготовления красок и чернил,—это элементарный углерод в виде сажи.

14.5. Твердые гидраты

Гидратированные кристаллические вещества, которые мы уже упоминали несколько раз, образуют еще одну интересную группу соединений. *Твердый гидрат* обычно представляет собой соль, в которой содержится стехиометрическое количество воды; большая часть этой воды относится непосредственно к гидратированному иону, входящему в состав соли. Например, ион магния в растворе связан с неопределенным количеством молекул воды, но когда он кристаллизуется вместе с ионом сульфата, образуется гептагидрат $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Входящие в это соединение семь молекул воды представляют собой одну из составных частей твердого кристалла, о чем свидетельствуют данные химического анализа и рентгеноструктурного исследования кристаллогидрата.

Существует несколько типов кристаллогидратов, отличающихся количеством входящих в них молекул воды и характером ее связи в различных твердых веществах. В *катионных гидратах* гидратная вода связана непосредственно с катионами. В качестве примера приведем $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Тип гидратации можно указать точнее, представив эти формулы в несколько ином виде: $[Mg(H_2O)_6]Cl_2$ и $[Al(H_2O)_6]Cl_3$. *Анионные гидраты* встречаются гораздо реже. Например, в соединении $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ одна из пяти молекул воды связана непосредственно с ионом сульфата. В *решеточных гидратах* молекулы воды занимают определенные положения в кристаллической решетке и находятся в ней в стехиометрическом количестве, хотя они непосредственно не связаны ни с катионами, ни с анионами. При удалении гидратной воды такие кристаллы разрушаются, превращаясь в порошок. *Цеолитные гидраты* также содержат в кристаллической решетке воду, однако в нестехиометрических количествах. При удалении из них гидратной воды остается прочная структура, в которой образуются вакансии и полости. Примерами цеолитных гидратов являются некоторые алюмосиликаты, описываемые в гл. 21.

В катионных гидратах связи между ионами кристалла и молекулами воды оказываются наиболее прочными, как этого и следовало ожидать для многовалентных ионов. Многозарядные ионы, подобные Al^{3+}, Fe^{3+} или Ni^{2+}, чаще всего объединяются с шестью молекулами воды, образуя октаэдрические частицы (рис. 14.2), которые входят в кристаллы $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ и т. д.

Входящие в состав твердого гидрата молекулы воды обусловливают наличие внутри него определенного давления паров, зависящего от температуры. При достаточно высокой температуре внутреннее давление паров воды в кристаллогидрате может превысить внешнее давление, и тогда молекулы воды покидают кристалл (этот процесс называется *выветриванием*). Когда же

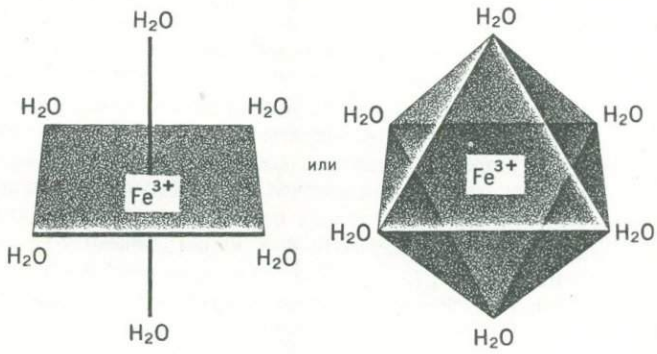


Рис. 14.2. *Октаэдрическая структура комплексного иона* $Fe(H_2O)_6^{3+}$.

внешнее давление превышает внутреннее давление водяных паров в кристаллогидрате, молекулы воды из водяного пара снова возвращаются в кристалл, встраиваясь в его решетку, либо конденсируются на поверхности кристалла в жидкую воду. В некоторых случаях, как, например, для хлорида кальция, этот процесс конденсации (называемый *деликвесценцией* или переходом в жидкое состояние) обусловливает накопление такого количества воды, что происходит растворение соли и образование ее концентрированного раствора.

Интересные сведения о структуре гидратов могут быть получены путем определения температуры, при которой они теряют гидратную воду. Например, кристаллогидрат $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ при постепенном нагревании сначала теряет две молекулы воды, затем еще две (в этот момент кристалл из голубого становится белым и разрушается), и, наконец, при температуре, превышающей 200 °С, происходит потеря последней молекулы воды. В исходном гидрате четыре молекулы воды связаны с ионом меди, что и обусловливает голубую окраску кристалла. Рентгеноструктурное исследование показывает, что пятая молекула воды находится между двумя сульфатными ионами и двумя молекулами воды катионного гидрата и связана с ними.

Кристаллогидраты известны в химии с давних пор, и этим объясняется то, что до настоящего времени для некоторых из них сохранились традиционные названия. Хотя эти названия вытеснены современными терминами, их еще можно встретить в просторечии. Например, голубой купорос представляет собой не что иное, как $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, стиральная сода — это $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, бура — $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, глауберова соль – $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, а свинцовый сахар – $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$. Гидрат $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ называется английской солью, так как его раньше получали в Англии, из природного источника в Эпсоме.

14.6. Окислительно-восстановительные реакции

Многие химические реакции осуществляются путем переноса электронов от одного реагента к другому. Такие реакции называются *окислительно-восстановительными*. Хотя уравнения многих подобных реакций могут быть составлены путем подбора коэффициентов, в большинстве случаев довольно неудобно пользоваться «методом проб и ошибок». Необходимо разработать специальные способы составления уравнений таких реакций, основанные на соотношениях, которым подчиняются окислительно-восстановительные процессы. Здесь мы рассмотрим простейшие соотношения указанного типа и покажем, как их применять для составления стехиометрических уравнений реакций. В гл. 16 будут рассмотрены механизмы и энергетические основы протекания окислительно-восстановительных реакций.

По существу *окисление* представляет собой кажущуюся потерю электронов атомом, ионом или молекулой, а *восстановление* — кажущееся приобретение электронов. Полное число электронов, отдаваемых одним веществом при окислении, всегда должно быть равно полному числу электронов, приобретаемых другим веществом в процессе восстановления, которым обязательно сопровождается первый процесс. Эта закономерность определяет взаимосвязь между реагентами в окислительно-восстановительных реакциях и позволяет найти способ составления их уравнений.

Чтобы определить число электронов, теряемых или приобретаемых реагентами, участвующими в химическом превращении, каждому атому в молекуле, комплексном ионе или в свободном состоянии приписывается особое число, называемое *степенью окисления*. Это число указывает *состояние окисления* атома и представляет собой всего лишь удобную основу для учета переноса электронов: его не следует рассматривать как истинный заряд, которым может обладать атом в молекуле. Изменение состояния окисления атома в окислительно-восстановительной реакции определяет число теряемых или приобретаемых электронов.

Всем атомам элементов, находящихся в свободном состоянии, приписывается степень окисления 0, чтобы указать, что атом свободного элемента, например Fe, Cu, H_2, N_2, S_8 и P_4, не теряет и не приобретает электронов. Простые ионы, подобные Cl^-, S^{2-}, Na^+, H^+, Ca^{2+} или Fe^{3+}, обладают степенью окисления, равной заряду иона. Водород и кислород в соединениях, как правило, имеют степени окисления $+1$ и -2 соответственно, хотя в отдельных случаях у водорода возможна степень окисления -1 (в гидридах металлов), а у кислорода — степень окисления -1 (в пероксидах). Эти исключения обычно совершенно очевидны, поскольку, если водороду или кислороду приписать в этих случаях обычную степень окисления, при этом всегда окажется нарушенным одно из правил о степенях окисления, которые приведены в табл. 14.4.

Сумма степеней окисления всех атомов, входящих в комплексный ион или молекулу, определяет полный заряд всей частицы в целом. Это позволяет установить неизвестные степени окисления различных атомов в комплексном ионе или в молекуле. Рассмотрим в качестве простейшего примера ион NO_3^-. Поскольку, согласно принятым правилам, степень окисления кислорода

Таблица 14.4. *Правила, определяющие степень окисления атомов*

Вещество	Степень окисления
Элемент (в свободном состоянии)	0
Простой ион	Равна заряду иона
Водород[а]	+1
Кислород[б]	−2

[а] За исключением гидридов металлов, где водороду приписывается степень окисления −1.
[б] За исключением пероксидов, где кислороду приписывается степень окисления −1.

равна −2, а всего в этот ион входит три атома кислорода, на них приходится формальный заряд $3\cdot(-2)$, и, следовательно, азоту в данном соединении приходится приписать степень окисления +5, чтобы результирующий заряд нитратного иона был равен 1−. Рассуждая аналогичным образом, нетрудно видеть, что в молекуле $HClO_4$ сумма степеней окисления всех атомов H (+1) и O (+2) дает −7, поэтому хлору в этом соединении необходимо приписать степень окисления +7, чтобы результирующий заряд молекулы оказался равным нулю.

Прежде чем применить описанный подход к составлению уравнений окислительно-восстановительных реакций, необходимо ввести еще два понятия: *окислитель* и *восстановитель*. Эти термины используют для указания веществ, способных вызывать окисление и восстановление соответственно. Нетрудно понять, что окислитель, вызывающий окисление другого вещества (т.е. потерю им электронов), сам подвергается в результате этого восстановлению (т.е. приобретает электроны). Вещество, подвергающееся окислению, представляет собой восстановитель.

Перейдем теперь к рассмотрению двух наиболее употребительных методов составления уравнений окислительно-восстановительных реакций: метода учета изменения степеней окисления и метода полуреакций.

а. Метод учета изменения степеней окисления

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций по этому методу осуществляется в несколько стадий:

1. Записывают уравнение реакции со всеми участвующими в ней веществами — реагентами и продуктами — без коэффициентов.
2. Указывают степени окисления всех элементов в каждой формуле.
3. Отмечают те элементы, которые изменяют степень окисления в результате реакции.
4. Определяют число электронов, приобретаемых или отдаваемых теми элементами, у которых изменяется степень окисления.
5. Уравнивают в левой и правой частях уравнения число приобретаемых и отдаваемых элементами электронов.
6. Придают окончательный вид уравнению реакции, подбирая коэффициенты для всех остальных участников реакции.

Такой способ составления уравнений окислительно-восстановительных реакций основан на уравнивании суммарного повышения степеней окисления у всех восстанавливающихся в реакции веществ с суммарным понижением степеней окисления у всех окисляемых в реакции веществ. Ведь ясно, что число электронов, отдаваемых при окислении, должно совпадать с числом электронов, приобретаемых при восстановлении. Поэтому, скажем, при составлении уравнения реакции $Mn + O_2$ следует уравнять в нем не только число участвующих атомов, но также число электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительном процессе:

$$Mn + O_2 \rightarrow MnO_2$$

Степени окисления: 0 0 +4 2(−2)

Число отдаваемых электронов: 4

Число приобретаемых электронов: 4

В случае более сложных реакций перенос электронов определяется описанным выше постадийным методом. Например, для реакции между хлоратом калия и станнитом натрия:

несбалансированное уравнение

$$KClO_3 + Na_2SnO_2 \rightarrow KCl + Na_2SnO_3,$$

степени окисления всех элементов

$$\overset{+1\ +5\ -2}{KClO_3} + \overset{+1\ +2\ -2}{Na_2SnO_2} \longrightarrow \overset{+1\ -1}{KCl} + \overset{+1\ +4\ -2}{Na_2SnO_3}$$

приобретено 6 электронов

потеряно 2 электрона

Нетрудно видеть, что в рассматриваемой реакции элементами, которые восстанавливаются и окисляются, являются хлор и олово соответственно. Чтобы уравнять число приобретаемых и отдаваемых электронов, следует приписать станниту натрия коэффициент 3, после чего урав-

нение реакции приобретает вид

$$KClO_3 + 3Na_2SnO_2 \longrightarrow KCl + 3Na_2SnO_3$$

приобретено 6 электронов; потеряно 3·2 электронов

Проверка по всем остальным элементам показывает, что записанное выше уравнение составлено правильно.

В качестве другого примера приведем реакцию между бромом и диоксидом серы:

несбалансированное уравнение

$$Br_2 + SO_2 + H_2O \rightarrow HBr + H_2SO_4,$$

степени окисления всех элементов

$$\overset{0}{Br_2} + \overset{+4\ -2}{S}\overset{+1\ -2}{O_2} + \overset{+1\ -2}{H_2O} \rightarrow \overset{+1\ -1}{HBr} + \overset{+1\ +6\ -2}{H_2SO_4}$$

приобретено 2·1 электрона; потеряно 2 электрона

Заметим, что, хотя каждый атом брома приобретает всего один электрон, суммарное изменение степени окисления для молекулы брома составляет 2. Поскольку искомые коэффициенты в уравнении реакции должны относиться в целом к каждой отдельной формуле, следует определять изменение степени окисления для каждой формульной единицы вещества. В рассматриваемом случае число приобретаемых и отдаваемых электронов между Br_2 и SO_2 совпадает и остается лишь найти остальные коэффициенты, чтобы придать уравнению реакции окончательный вид

$$Br_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2HBr + H_2SO_4.$$

Приписывая степени окисления атомам в ковалентных молекулах и радикалах, мы всего лишь пользуемся формальным приемом, который помогает составлять уравнения окислительно-восстановительных реакций и на котором могут основываться другие столь же формальные рассуждения. При этом степень окисления отнюдь не всегда соответствует электронному состоянию атома в молекуле. Это становится очевидным при рассмотрении степеней окисления атомов в таких хорошо известных соединениях, как CH_2O, Fe_3O_4, C_4H_6 или $Na_2S_4O_6$. Применение к этим соединениям правил, сформулированных в табл. 14.4, дает следующие степени окисления:

$$\overset{0\ +1\ -2}{CH_2O} \qquad \overset{+2\frac{2}{3}\ -2}{Fe_3O_4} \qquad \overset{-1\frac{1}{2}\ +1}{C_4H_6} \qquad \overset{+1\ +2\frac{1}{2}\ -2}{Na_2S_4O_6}$$

В CH_2O углерод имеет формальную степень окисления 0, а в других соединениях для некоторых из атомов получаются дробные степени окисления. Такие степени окисления не имеют смысла при описании химической связи в соединениях, но вполне подходят для составления уравнений.

Например,

$$+2 \cdot 2 = +4e^-$$

$$1.\ \overset{0}{C}H_2\overset{0}{O} + O_2 \longrightarrow \overset{+4}{C}O_2 + H_2\overset{-2}{O}$$

$$-4e^-$$

$$-1 \cdot 2 = -2e^-$$

$$2.\ Fe_3\overset{+2\frac{2}{3}}{O_4} + H_2 \longrightarrow \overset{0}{Fe} + H_2\overset{+1}{O}$$

$$+2\tfrac{2}{3} \cdot 3 = +8e^-$$

$$Fe_3O_4 + 4H_2 \longrightarrow 3Fe + 4H_2O$$

Более того, во многих окислительно-восстановительных реакциях кажущийся перенос электронов является лишь следствием применения формальных правил, согласно которым атомам, связанным ковалентными связями, приписываются степени окисления. Например, в реакции

$$AsH_3 + Cl_2 \rightarrow AsCl_3 + HCl$$

мышьяк формально окисляется, изменяя степень окисления от -3 до $+3$. Однако на самом деле как в молекуле AsH_3, так и в молекуле $AsCl_3$ мышьяк образует три ковалентные связи, но в случае AsH_3 мы приписываем обобществляемые электроны мышьяку (так как считается, что водород имеет степень окисления $+1$), а в случае $AsCl_3$ обобществляемые электроны приписываются хлору. Таким образом, составление уравнения реакции осуществляется по следующей схеме:

$$+1 \cdot 2 = +2e^-$$

$$\overset{-3\ +1}{As}\overset{0}{H_3} + \overset{0}{Cl_2} \longrightarrow \overset{+3\ -1}{As}\overset{+1\ -1}{Cl_3} + H\overset{+1\ -1}{Cl}$$

$$-6e^-$$

откуда находим

$$AsH_3 + 3Cl_2 \rightarrow AsCl_3 + 3HCl.$$

Однако с тем же правом мы могли бы приписать обобществляемые электроны в AsH_3 атомам водорода и составить уравнение реакции по другой схеме:

$$+1 \cdot 2 = +2e^-$$

$$\overset{+3\ -1}{As}\overset{0}{H_3} + \overset{0}{Cl_2} \longrightarrow \overset{+3\ -1}{As}\overset{+1\ -1}{Cl_3} + H\overset{+1\ -1}{Cl}$$

$$-2 \cdot 3 = -6e^-$$

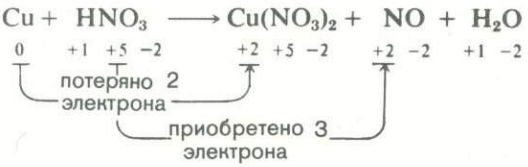
откуда

$$AsH_3 + 3Cl_2 \rightarrow AsCl_3 + 3HCl.$$

Очевидно, формальное отнесение обобществляемых электронов к тому или иному атому в молекуле представляет собой всего лишь вопрос удобства при составлении уравнений реакций и совершенно не означает необходимости реального переноса электронов между атомами при кажущемся изменении их степеней окисления.

Способ учета полного изменения степеней окисления не позволяет правильно составить уравнения некоторых реакций, записанных в молекулярной форме. Чтобы пояснить сказанное,

рассмотрим реакцию



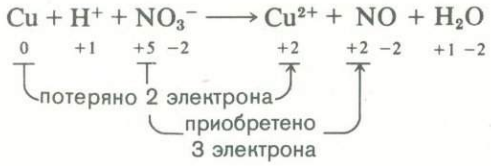
Мы видим, что медь теряет два электрона, а азотная кислота приобретает 3 электрона, но, взяв эти числа в качестве коэффициентов, мы не сможем получить правильно составленное уравнение реакции. Следует принять во внимание, что определенная часть азотной кислоты в этой реакции не восстанавливается, а лишь поставляет нитратные ионы для образования $Cu(NO_3)_2$ без изменения степени окисления азота. Поэтому коэффициент при HNO_3 должен учитывать оба способа превращения азотной кислоты в процессе реакции. На каждые три атома меди, которые окисляются в реакции, должны приходиться две восстанавливаемые молекулы азотной кислоты и еще шесть молекул азотной кислоты, дающие нитратные ионы. Таким образом, получается следующее уравнение:

$$3Cu + (2 + 6)HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

или

$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O.$$

Трудность подбора коэффициентов для исходного уравнения в той форме, как оно записано, связана с наличием во входящих в него формулах «ионов-наблюдателей», которые не окисляются и не восстанавливаются в ходе реакции. Записав исходное уравнение в ионной форме, можно избежать указанной трудности



$$3Cu + 8H^+ + 2NO_3^- \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO + 4H_2O$$

Отметим, что в ионном уравнении должно быть соблюдено не только правило сохранения числа атомов каждого элемента, но и правило сохранения суммарного электрического заряда.

б. Метод полуреакций

Второй метод составления уравнений окислительно-восстановительных реакций заключается в том, что для окислительного и для восстановительного процессов в отдельности записываются так называемые уравнения полуреакций. Затем их уравнивают отдельно, после чего складывают, предварительно умножив целиком на такие коэффициенты, чтобы получить общее уравнение, в котором соблюдены законы сохранения массы и заряда. В гл. 16 мы убедимся, что процессы окисления и восстановления можно и на самом деле отделить друг от друга физически, осуществляя перенос электронов по внешней электрической цепи. Поэтому очень важно научиться записывать уравнения полуреакций в отдельности для процессов окисления и восстановления.

Запись уравнений полуреакций и окончательное составление полного уравнения окислительно-восстановительной реакции также осуществляется в несколько стадий:

1. По изменениям степеней окисления находят окисляемые и восстанавливаемые в реакции соединения.

2. Записывают уравнения полуреакций и уравнивают в их левой и правой частях число атомов каждого элемента, добавляя при необходимости другие вещества, требуемые по смыслу каждой полуреакции.

3. Уравнивают в левой и правой частях уравнений полуреакций заряды, добавляя необходимое для этого число электронов. Следует помнить, что электроны являются продуктом в окислительной полуреакции и реагентом в восстановительной полуреакции. Число электронов, добавляемых к каждой полуреакции, должно быть равно суммарному изменению степеней окисления в соответствующем процессе.

4. Складывают уравнения обеих полуреакций, умножив каждое из них целиком на такие множители, чтобы из полученного суммарного уравнения были исключены электроны.

В качестве примера снова рассмотрим реакцию окисления меди азотной кислотой

$$Cu + H^+ + NO_3^- \rightarrow Cu^{2+} + NO + H_2O.$$

Стадия 1.

Окисление: $Cu \rightarrow Cu^{2+}$
Восстановление: $NO_3^- \rightarrow NO$

Стадия 2. Окислительная полуреакция уже сбалансирована по атомам, а в уравнение восстановительной полуреакции необходимо включить еще другие участвующие в реакции частицы, а именно H^+ и H_2O (отметим, что в данном случае нельзя включать в реакцию OH^-, так как реакция протекает в кислом растворе).

Окисление: $Cu \rightarrow Cu^{2+}$
Восстановление: $NO_3^- + 4H^+ \rightarrow NO + 2H_2O$

Стадия 3. Добавление электронов для соблюдения правила сохранения зарядов.

$$\text{Окисление: } Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$$
$$\text{Восстановление: } 3e^- + NO_3^- + 4H^+ \rightarrow NO + 2H_2O$$

Теперь эти уравнения сбалансированы точно так же, как обычные стехиометрические уравнения.

Стадия 4. Сложение уравнений полуреакций с такими множителями, чтобы исключить электроны из суммарного уравнения:

$$\text{Окисление: } 3(Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-)$$
$$\text{Восстановление: } 2(3e^- + NO_3^- + 4H^+ \rightarrow NO + 2H_2O)$$

$$3Cu + 2NO_3^- + 8H^+ + 6e^- \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO + 4H_2O + 6e^-$$

или

$$3Cu + 2NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO + 4H_2O$$

Описанный метод иногда требует включения в полуреакцию реагента или продукта, который отсутствует в суммарном уравнении реакции. Например, получение тока с помощью элемента Эдисона осуществляется в результате реакции

$$Fe + Ni(OH)_3 \rightarrow Fe(OH)_2 + Ni(OH)_2.$$

Стадии составления уравнения этой реакции можно записать так:

Стадия 1.

$$\text{Окисление: } Fe \rightarrow Fe(OH)_2$$
$$\text{Восстановление: } Ni(OH)_3 \rightarrow Ni(OH)_2$$

Стадия 2.

$$\text{Окисление: } 2OH^- + Fe \rightarrow Fe(OH)_2$$
$$\text{Восстановление: } Ni(OH)_3 \rightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$$

(Отметим, что в данном случае нельзя вводить в уравнения полуреакций ионы H^+, так как в растворе присутствуют ионы OH^-.)

Стадия 3.

$$\text{Окисление: } 2OH^- + Fe \rightarrow Fe(OH)_2 + 2e^-$$
$$\text{Восстановление: } Ni(OH)_3 + e^- \rightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$$

Стадия 4.

$$\text{Окисление: } 2OH^- + Fe \rightarrow Fe(OH)_2 + 2e^-$$
$$\text{Восстановление: } 2[Ni(OH)_3 + e^- \rightarrow Ni(OH)_2 + OH^-]$$

$$2OH^- + Fe + 2Ni(OH)_3 + 2e^- \rightarrow Fe(OH)_2 + 2Ni(OH)_2 + 2OH^- + 2e^-$$

или

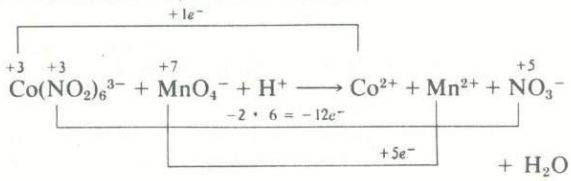
$$Fe + 2Ni(OH)_3 \rightarrow Fe(OH)_2 + 2Ni(OH)_2$$

Таким образом, хотя в отдельных полуреакциях происходит перенос электронов и ионов OH^-, ни те, ни другие не появляются в полном уравнении реакции.

Уравнения многих простых окислительно-восстановительных реакций можно составить, не прибегая к указанным методам, путем простого подбора коэффициентов. Однако очень важно уметь пользоваться описанными выше формальными методами, основанными на учете переноса электронов, поскольку составление многих уравнений окислительно-восстановительных реакций путем простого подбора коэффициентов оказывается чрезвычайно трудоемким. Например, очень непросто подобрать правильные коэффициенты для уравнения

$$Co(NO_2)_6^{3-} + MnO_4^- + H^+ \rightarrow Co^{2+} + Mn^{2+} + NO_3^- + H_2O,$$

и, выполняя эту задачу методом «проб и ошибок», можно затратить на ее решение несколько часов. Вместе с тем, применяя метод учета изменения степеней окисления или метод полуреакций, мы затратим на ту же задачу всего несколько минут. Действительно, пользуясь методом учета изменения степеней окисления, можно записать



Результирующая потеря электронов ионом $Co(NO_2)_6^{3-}$ составляет $-11e^-$, и, учитывая это, напишем уравнение

$$5Co(NO_2)_6^{3-} + 11MnO_4^- + 28H^+ \rightarrow 5Co^{2+} + 11Mn^{2+} + 30NO_3^- + 14H_2O.$$

К аналогичному результату можно прийти, применяя метод полуреакций

$$5[Co(NO_2)_6^{3-} + 6H_2O \rightarrow Co^{2+} + 6NO_3^- + 12H^+ + 11e^-]$$
$$11[5e^- + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O]$$

$$5Co(NO_2)_6^{3-} + 11MnO_4^- + 28H^+ \rightarrow 5Co^{2+} + 11Mn^{2+} + 30NO_3^- + 14H_2O$$

Запись полуреакций позволяет показать действие различных окислителей. В сочетании с соответствующими уравнениями полуреакций, описывающими действие восстановителей, они позволяют составить полное уравнение того или иного окислительно-восстановительного процесса. Приведем в качестве примера уравнения полуреакций для некоторых окислителей и восстановителей.

Полуреакции, описывающие действие окислителей:

$$4H^+ + NO_3^- + 3e^- \rightarrow 2H_2O + NO$$
$$4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightarrow 2H_2O + SO_2$$

$$8H^+ + MnO_4^- + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$
$$8H^+ + CrO_4^{2-} + 3e^- \rightarrow Cr^{3+} + 4H_2O$$
$$4H^+ + PbO_2 + 2e^- \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$$
$$6H^+ + ClO_3^- + 6e^- \rightarrow Cl^- + 3H_2O$$
$$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$$
$$8H^+ + SO_4^{2-} + 8e^- \rightarrow S^{2-} + 4H_2O$$

Полуреакции, описывающие действие восстановителей:

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$$
$$SnO_2^{2-} + 2OH^- \rightarrow SnO_3^{2-} + H_2O + 2e^-$$
$$SO_2 + 2H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$$

В последнее время водород серьезно рассматривается как возможное горючее для портативных двигателей, где он мог бы использоваться подобно тому, как мы сейчас используем бензин в автомобильных двигателях. Обсуждается несколько способов получения водорода, и все они связаны с окислительно-восстановительными реакциями. Способом получения самого чистого водорода, несомненно, является электролиз воды (см. гл. 16), но его практическое применение требует значительного удешевления электроэнергии. Экономически более выгодным представляется термохимическое восстановление водорода воды углеродом из каменного угля, и этот способ сейчас интенсивно исследуется. Наличие больших запасов каменноугольных ископаемых является одним из веских доводов в пользу этого направления изысканий.

В одном из методов, основанных на использовании каменного угля, последний превращают в кокс, и затем сжигают в условиях недостатка воздуха, чтобы получить моноксид углерода: $2C + O_2 \rightarrow 2CO$. Теплота, выделяемая на этой стадии процесса, используется для испарения воды. Получающиеся потоки двух раскаленных газов, CO и H_2O, пропускают порознь по обе стороны специальной мембраны (см. разд. 12.7), которая в равной мере проницаема для ионов O^{2-} и электронов. На поверхности этой мембраны, разделяющей пары CO и H_2O, CO окисляется до CO_2 и затем выбрасывается за ненадобностью. Пары H_2O восстанавливаются до H_2. Эти химические превращения могут быть описаны следующими полуреакциями:

Окисление: $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$
Восстановление: $H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + O^{2-}$

Многообещающим материалом для изготовления подобных мембран является твердый электролит типа $ZrO_2 \cdot M_xO_y$, где M_xO_y может быть оксидом одного из металлов групп IA или IIA. Предполагается, что описанный метод послужит основой для создания непрерывного процесса получения водорода с незамкнутым циклом.

Кроме этого, предложено еще несколько методов, в том числе и методы с замкнутыми циклами, которые больше приспособлены к работе в области более низких температур и могут осуществляться за счет энергии, поступающей от солнечных источников. В одном из таких методов с замкнутым циклом водород выделяется в результате ряда эндотермических реакций между $FeCl_2$, HCl, $Mg(OH)_2$, H_2O и O_2. Цикл состоит по меньшей мере из пяти отдельных окислительно-восстановительных реакций. Указанный метод описан в журнале Science, **185**, 311 (1974).

Упражнения

А

14.1. Дайте определение кислоты и основания в соответствии с представлениями Бренстеда — Лаури.
14.2. Что означают термины «сопряженная кислота» и «сопряженное основание»?
14.3. Почему водные растворы HCl и HNO_3 представляют собой одинаково сильные кислоты?
14.4. Дайте определение и приведите пример вещества с амфотерными свойствами.
14.5. Перечислите ряд общих свойств, присущих типичным общеизвестным солям.
14.6. В чем заключается отличие между кислыми и основными солями?
14.7. Объясните смысл понятий «окисление» и «окислитель», пользуясь представлениями о приобретении или потере электронов.
14.8. Объясните, почему восстановитель окисляется, когда он восстанавливает какое-либо другое вещество.
14.9. Подберите синонимы к словам «приобретение» и «потеря», которые помогут вам придумать мнемоническое правило для запоминания того, что происходит с электронами при восстановлении и окислении.
14.10. Запишите названия и формулы 10 кислот и 10 оснований согласно традиционным (аррениусовым) определениям. Выберите из этого списка пять пар кислот и оснований и запишите для них уравнения реакции нейтрализации. Назовите соли, образующиеся в каждой из этих реакций.

Б

14.11. Запишите уравнения автоионизации перечисленных ниже веществ, которые выступают в роли растворителя в кислотно-основных реакциях, в соответствии с системой определений, связанных с растворителем (см. табл. 14.1).

H_3PO_4

HCOOH

$H_2NC_2H_4NH_2$

14.12. Пользуясь представлениями Льюиса, покажите с помощью электронных формул, как может осуществляться нейтрализация каждой перечисленной ниже пары кислот и оснований.

Кислоты	*Основания*
H^+	CN^-
BF_3	NH_3
SO_3	OH^-
H^+	O^{2-}

14.13. Какова нормальность раствора HCl, если 32,46 мл этой кислоты нейтрализуют 14,26 мл 0,271 н. раствора NaOH?
14.14. Какова молярность раствора H_2SO_4, если 12,65 мл этой кислоты нейтрализуют 14,72 мл 0,224 н. раствора $Ba(OH)_2$?
14.15. Какова степень чистоты (в процентах) оксида кальция, если 0,5560 г содержащего примеси оксида кальция точно нейтрализуются 17,85 мл 1,030 н. раствора HCl?
14.16. Составьте полные уравнения указанных ниже реакций и укажите, является ли продукт реакции слабой или сильной кислотой либо основанием.

$Na_2O + H_2O$ $\quad$ $P_4O_{10} + H_2O$
$MgO + H_2O$ $\quad$ $SO_3 + H_2O$
$Al_2O_3 + H_2O$ $\quad$ $Cl_2O_7 + H_2O$
$SiO_2 + H_2O$

14.17. Укажите для каждой из следующих пар веществ, какое из них является
а) более сильной кислотой: $HClO_3$ или $HBrO_3$?
б) более сильной кислотой: $HClO_4$ или H_2SO_4?
в) более сильным основанием: $NaOH$ или $Ca(OH)_2$?
г) более ионной солью: KCl или $MgCl_2$?

14.18. Составьте уравнения, показывающие, как можно получить перечисленные ниже соли из соответствующих кислот и оснований: $KHSO_4$, $Zn_2(OH)_2CrO_4$, $Pb_2(OH)_2CO_3$, NH_4HCO_3 и $CaHPO_3$.

14.19. Запишите уравнения, показывающие, что гидроксиды цинка, свинца и олова обладают амфотерными свойствами.

14.20. Сделайте приближенный набросок таблицы периодической системы и укажите, в какой ее части располагаются элементы, гидроксиды которых обладают амфотерными свойствами.

14.21. Какой весовой процент воды содержится в квасцах $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$? Каково, по вашему мнению, положение 12 молекул воды в структуре этого кристаллогидрата?

14.22. Образец железа массой 0,3422 г растворили в хлористоводородной кислоте, и железо однородно во всем растворе превратилось в ионы Fe^{2+}. Сколько миллиметров 0,112 М раствора $KMnO_4$ потребуется для окисления этого железа по реакции

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O?$$

14.23. Автоионизация аммиака (см. табл. 14.1) происходит до такой степени, что константа равновесия $K_{равн}$ для продукта $(NH_4^+)(NH_2^-)$ оказывается равной $1 \cdot 10^{-33}$ моль^2/л^2. Сколько молей NH_4 находится в 1 л чистого аммиака, если к нему применимо указанное значение $K_{равн}$?

14.24. Составьте электронные формулы для каждой кислотно-основной реакции, приведенной в табл. 14.3.

14.25. Составьте полные уравнения указанных ниже реакций, запишите электронные формулы для их продуктов и укажите, какое вещество в каждой из этих реакций является кислотой Льюиса и основанием Льюиса.

$$MgO + CO_2$$
$$MgO + SiO_2$$
$$Na_2O + SO_2$$
$$Al_2O_3 + P_4O_{10}$$

В

В следующих упражнениях рассматриваются перечисленные ниже реакции:

а) $CuSO_4 + Fe \rightarrow Cu + FeSO_4$,
б) $Fe + O_2 \rightarrow Fe_2O_3$,
в) $HNO_3 + Cu \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$,
г) $KMnO_4 + HCl \rightarrow MnCl_2 + KCl + Cl_2 + H_2O$,
д) $MnO_2 + HCl \rightarrow MnCl_2 + H_2O + Cl_2$,
е) $CuS + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + S + H_2O + NO$,
ж) $KOH + Cl_2 \rightarrow KCl + KClO_3 + H_2O$,
з) $K_2Cr_2O_7 + HCl \rightarrow KCl + CrCl_3 + Cl_2 + H_2O$,
и) $H_2SO_4 + HI \rightarrow H_2S + I_2 + H_2O$,
к) $H_2S + HNO_3 \rightarrow S + NO_2 + H_2O$.

14.26. В каждой из перечисленных выше реакций укажите: а) степень окисления каждого элемента, б) окислитель, в) восстановитель и г) изменение степеней окисления для каждой окислительно-восстановительной пары.

14.27. Составьте полные уравнения перечисленных выше реакций, пользуясь методом учета изменения степеней окисления.

14.28. Представьте каждую из приведенных выше реакций в ионной форме, исключив из ее уравнения все «ионы-наблюдатели», но сохранив в нем молекулярные формулы всех нерастворимых веществ, а затем составьте полные уравнения реакций.

14.29. Запишите уравнения приведенных выше реакций в форме полуреакций окисления и восстановления, а затем суммируйте эти полуреакции в полные уравнения реакций.

Список литературы

1. *Pacer R.A.*, "Conjugate Acid-Base and Redox Theory", J. Chem. Educ., **50** (3), 178–182 (1973). Обсуждение сходства между теориями сопряженных кислот и оснований и окислительно-восстановительных реакций.
2. *Liebman J.F.*, "Why is the Oxygen in Water Negative?", J. Chem. Educ., **49** (6), 415–417 (1972). Смысл степеней окисления, приписываемых кислороду и водороду, на примере молекулы воды.

15. ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ

Большая часть известных химических процессов протекает в растворах и связана с химическими равновесиями. Наиболее распространенный растворитель для химических реакций – вода, а самым важным компонентом химических реакций, по-видимому, является протон или гидратированный протон. Именно по этой причине в трех предшествующих главах были рассмотрены природа растворов, законы химического равновесия и свойства кислот и оснований.

Мы имели возможность убедиться в том, насколько протонная теория кислот и оснований (Бренстеда — Лаури) упрощает наши представления о нейтрализации, а впоследствии, при изучении органической химии, будет показано, что протон также играет ключевую роль в механизмах химических превращений. Следует, однако, отметить, что на химические превращения оказывают определяющее влияние концентрации реагентов, которые в свою очередь зависят от природы конкретного химического равновесия. В связи с этим мы перейдем теперь к изучению одного из наиболее важных и полезных применений законов химического равновесия, а именно выясним, как зависят свойства ионных веществ от природы равновесия, определяющего их концентрации, как это равновесие влияет на скорость реакции и какие сведения оно позволяет получить о конечном результате реакции.

Наше рассмотрение ионных равновесий в данный момент будет ограничено водными растворами со сравнительно низкими концентрациями. Это ограничение оправдывается тем, что вода, несомненно, является наиболее распространенной средой, в которой протекают химические процессы, хотя многие интересные и важные превращения происходят и в неводных средах. Впрочем, изучив законы равновесий в водной среде, можно легко перенести их на неводные системы. Поскольку законы химического равновесия выполняются наиболее строго для разбавленных растворов, мы будем, как правило, ограничиваться рассмотрением ионных равновесий в растворах, концентрация которых не превышает 0,1 моль/л. В данной главе нам предстоит познакомиться с тремя большими темами: равновесия при диссоциации, равновесия при гидролизе и равновесия при растворении.

15.1. Ионные растворы

Многочисленные факты свидетельствуют о том, что многие растворимые в воде вещества образуют водные растворы, в которых содержатся ионы. Простейший способ установить наличие ионов в растворе заключается в измерении электропроводности раствора; дополнительные экспериментальные подтверждения ионной диссоциации основываются на обнаружении аномальных коллигативных свойств растворов (см. разд. 12.7).

Наличие ионов в растворе объясняется двумя причинами. Во-первых, ионы могут существовать уже в нерастворенном твердом веществе. Когда мы растворяем обычную поваренную соль NaCl в воде, ионы, которые уже существовали в кристалле, распределяются (диспергируют) в растворителе. При этом происходит отделение друг от друга ионов натрия и хлора, связанных между собой в кристаллической решетке, и необходимая для их разделения энергия обеспечивается за счет выделяющейся энергии сольватации или гидратации этих ионов водой. Следовательно, раствор NaCl представляет собой дисперсию уже существовавших ионов.

Во-вторых, появление ионов в ионном растворе может быть обусловлено химическим взаимодействием растворителя с растворяемым веществом, в результате которого происходит изменение химических связей в растворяемом веществе. Например, хлорид водорода при обычных условиях представляет собой газ, состоящий из ковалентно связанных молекул HCl. Когда газообразный HCl растворяется в воде, молекула HCl отдает свой протон молекуле воды и при этом образуется ион гидроксония H_3O^+. Таким образом, раствор HCl в воде состоит из гидратированных ионов H_3O^+ и Cl^-, распределенных в воде. В данном случае процесс растворения приводит к коренным изменениям химического

состава растворяемого вещества. Точно так же при растворении в воде уксусной кислоты или аммиака они подвергаются частичной диссоциации в результате взаимодействия с растворителем.

Двум указанным причинам появления ионов в растворе — распределению в объеме растворителя уже существовавших ионов и химическому образованию ионов — соответствуют уравнения общего вида

$$M^+X^-(\text{тв.}) + H_2O \rightleftarrows M^+(\text{водн.}) + X^-(\text{водн.}), \quad (15.1)$$

$$HX(\text{водн.}) + H_2O \rightleftarrows H_3O^+(\text{водн.}) + X^-(\text{водн.}). \quad (15.2)$$

Оба эти процесса могут быть равновесными, что и указано двойными стрелками.

Большинство солей полностью ионизованы как в твердом состоянии, так и в растворах, а некоторые наиболее распространенные кислоты и основания, например HCl и NaOH, почти полностью диссоциируют на ионы при растворении в воде. В таких случаях реакции, представленные уравнениями (15.1) и (15.2), по существу протекают до полного завершения, и к ним не следует применять законы равновесий. Другими словами, мы не станем использовать константу равновесия для описания ионизации HCl в водных растворах.

Вместе с тем, применяя к растворению уксусной кислоты уравнение (15.2) и законы равновесия, можно определить из экспериментальных данных для этой реакции константу равновесия, которая даст много полезных сведений об этом процессе. Уксусная кислота представляет собой типичную слабую кислоту, диссоциирующую в водных растворах всего на 1%. Применение понятия о константе равновесия целесообразно и ко многим другим слабым кислотам. Аналогичный подход используется и при рассмотрении диссоциации слабых оснований. Однако такой подход мало пригоден для сильных кислот и сильных оснований, водные растворы которых настолько диссоциированы на ионы, что это затрудняет рассмотрение их растворения как равновесного процесса.

Существует также определенная группа солей, к которой можно с успехом применять законы равновесия. Хотя все соли этой группы в растворенном состоянии полностью ионизованы, они обладают очень низкой растворимостью. Очевидно, к подобным веществам не относятся, например, NaCl, KCl, $AgNO_3$, а также сильные основания типа KOH или $Ca(OH)_2$. Однако к таким плохо растворимым солям, как AgCl, $PbCrO_4$, CdS и множество других, вполне применимо уравнение (15.1), и для описания их растворения с успехом можно пользоваться константами равновесия. Такие константы характеризуют равновесие между скоростью растворения плохо растворимого вещества и скоростью кристаллизации этого вещества из раствора. В данном конкретном случае константы равновесия растворения принято называть *произведениями растворимости* (см. разд. 15.8).

Перейдем теперь к изучению процессов диссоциации слабых кислот и слабых оснований, применяя к ним представления о ионных равновесиях.

15.2. Слабые кислоты и слабые основания

Взаимодействие слабой кислоты или слабого основания с водой представляет собой обратимый процесс, и выражения для константы равновесия таких реакций устанавливаются таким же образом, как и для любых других равновесных реакций. Например, в состоянии равновесия реакция

$$HC_2H_3O_2 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + C_2H_3O_2^-$$

описывается константой равновесия

$$K_{\text{равн}} = \frac{[H_3O^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2][H_2O]}.$$

Следует, однако, отметить то обстоятельство, что в разбавленных водных растворах кислот концентрация воды оказывается практически постоянной величиной, равной приблизительно 55,5 моль/л, и эту величину целесообразно включить в константу равновесия, которая в таком виде называется *константой ионизации кислоты* K_a («кислота» по-английски «acid»)

$$\frac{[H_3O^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} = 55{,}5\ K_{\text{равн}} = K_a.$$

Для упрощения записей будем в уравнениях ионизации и в выражениях для соответствующих констант равновесия вместо H_3O^+ всюду указывать просто H^+. Это позволяет записать для ионизации уксусной кислоты

$$HC_2H_3O_2 \rightleftarrows H^+ + C_2H_3O_2^-$$

и

$$K_a = \frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}.$$

Экспериментальное определение константы ионизации уксусной кислоты основано на измерении электропроводности ее растворов. Сущность этого метода заключается в том, что степень ио-

низации связана с электропроводностью раствора. Подобные измерения показывают, что 0,1 М раствор уксусной кислоты ионизован всего на 1,33%. Поскольку концентрации ионов водорода и ацетатных ионов одинаковы (и составляют по 1,33% от 0,1 М), численное значение K_a оказывается равным

$$\frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} = \frac{(0{,}00133)(0{,}00133)}{0{,}1 - 0{,}00133} = 1{,}795 \cdot 10^{-5}.$$

Применяя законы равновесия к слабым электролитам, не следует забывать, что эти законы справедливы главным образом для разбавленных растворов. Концентрация H_2O может изменяться от 55,5 моль/л в чистой воде до приблизительно 53 моль/л в 1 М растворах. Но даже в тех случаях, когда выражение для K_a применяется к 1 М растворам, отклонение концентрации воды от принятого значения 55,5 моль/л составляет всего около 5%; это отклонение характеризует уровень точности, с которой обычно определяются значения K_a. Следовательно, при выводе выражения для K_a концентрацию воды вполне обоснованно можно включить в константу равновесия, так как ее значения действительно остаются почти неизменными. Поэтому в выражении для константы ионизации K_a остаются лишь взаимосвязанные переменные, каковыми являются ионные и молекулярные концентрации слабой кислоты.

Указанное выше значение K_a для уксусной кислоты очень незначительно зависит от изменений исходной концентрации уксусной кислоты, а также от наличия в растворе каких-либо посторонних ионов, которые могут образовываться из легко ионизуемых веществ. Введение поправок в результаты измерений электропроводности для учета влияния взаимодействия между различными ионами показывает, что значения K_a для уксусной кислоты могут отличаться в пределах от $1{,}840 \cdot 10^{-5}$ для 0,02 М растворов до $1{,}821 \cdot 10^{-5}$ для 0,20 М растворов, однако в обычных случаях для расчетов используется среднее значение $1{,}8 \cdot 10^{-5}$, имеющее вполне достаточную точность для практических целей.

В разд. 12.8 было введено понятие коэффициента i Вант-Гоффа, который определяется как отношение истинной степени диссоциации электролита к его полной степени диссоциации. Многие свойства растворов электролитов, и в том числе слабых электролитов, отклоняются от свойств идеальных растворов вследствие притяжения между ионами. Согласно теории разбавленных растворов Дебая—Хюккеля, ионы в растворе не полностью независимы друг от друга в отличие от молекул растворяемых веществ молекулярного типа. Очевидно, электрические силы взаимодействия между противоположно заряженными ионами лишают их возможности вести себя подобно полностью диссоциированным частицам. Эффект притяжения между ионами сказывается тем больше, чем выше ионные заряды.

По этой причине свойства электролита оказываются такими, как будто концентрация имеющихся в нем ионов меньше или, наоборот, больше, чем на самом деле. Это заставляет вводить поправочный множитель, называемый *коэффициентом активности* γ (который может быть больше или меньше единицы и приближается к единице для очень разбавленных растворов), чтобы правильно описывать свойства раствора с молярной концентрацией C. Произведение γ на C называется *активностью раствора*

$$a = \gamma C.$$

Более точные выражения для констант равновесий получаются при использовании вместо молярных концентраций ионов их активностей. Следует, однако, отметить, что установление коэффициентов активности γ из экспериментальных данных осуществляется довольно сложно даже для однокомпонентных растворов электролитов. В дальнейшем мы будем пользоваться упрощающим предположением, что молярные концентрации разбавленных растворов электролитов, включая слабые кислоты и слабые основания, существенно не отличаются от их активностей. Это позволит нам использовать выражения для констант равновесий, записанные через молярные концентрации, в то время как при необходимости получить бóльшую точность их следовало бы записывать через активности.

Для разбавленного водного раствора слабого основания аммиака уравнение равновесия имеет вид

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-,$$

а *константа ионизации основания* K_b («основание» по-английски «base»), в которую включена постоянная концентрация воды, определяется выражением

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}.$$

Численное значение константы ионизации K_b для водных растворов аммиака по чистой случайности почти точно совпадает со значением K_a для уксусной кислоты, т. е. равно $1{,}8 \cdot 10^{-5}$. Совпадение констант ионизации для уксусной кислоты и аммиака показывает, что оба эти вещества ионизованы в водных растворах практически в одинаковой степени.

Хотя электропроводность растворов электролитов рассматривается только в гл. 16, ее предварительное обсуждение позволяет понять суть экспериментального метода определения данных, с помощью которых вычисляются значения констант K_a и K_b. Чистая вода является плохим проводником электрического тока, но растворы NaCl или какого-либо другого типично ионного вещества очень хорошо проводят ток. Растворы слабых электролитов занимают промежуточное положение между плохими и хорошими проводниками электрического тока, так как частичная ионизация этих веществ способна обеспечить лишь слабую или не слишком большую электропроводность. Принцип действия приборов, предназначенных для измерения электропроводности, основан на том, что наличие электрического потенциала вызывает протекание тока, сила которого связана с потенциалом и сопротивлением R проводящей среды *законом Ома*

Напряжение (вольты) =

= Сила тока (амперы) · Сопротивление (омы).

Величина, обратная сопротивлению ($1/R$), называется *проводимостью* или *электропроводностью*. Таким образом, прибор для измерения электропроводности по существу измеряет величину, обратную сопротивлению, которое раствор оказывает протеканию тока при определенном приложенном к не-

му напряжении. В подобных приборах имеются стандартные или калиброванные электроды и градуированные шкалы.

Пример 1.

Определим значение константы ионизации K_a для HCN, если установлено, что 0,1 М раствор HCN ионизован на 0,0063%.

Решение. Сначала следует записать уравнение ионного равновесия. Затем с его помощью вывести выражение для K_a, и, подставив в него имеющиеся данные, нетрудно найти значение K_a.

Имеем

$$HCN \rightleftarrows H^+ + CN^-$$

и, следовательно,

$$K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]}.$$

Если известно, что 0,1 М раствор HCN ионизован на 0,0063%, то это означает, что $[H^+]$ равна $0{,}1 \cdot 0{,}000063$, или $6{,}3 \cdot 10^{-6}$. Поскольку $[H^+] = [CN^-]$, а $[HCN] = 0{,}1 - 6{,}3 \cdot 10^{-6}$, находим

$$K_a = \frac{(6{,}3 \cdot 10^{-6})(6{,}3 \cdot 10^{6})}{0{,}1 - 6{,}3 \cdot 10^{-6}} =$$

$$= 3{,}97 \cdot 10^{-10} \text{ или } 4 \cdot 10^{-10}.$$

Во многих случаях бывает удобно выражать константу ионизации отрицательным логарифмом ее величины; смысл такого представления K_a станет понятен несколько позже. Например, логарифм величины 10^{-5} равен -5, а отрицательный логарифм этой величины равен 5. Отрицательный логарифм величины $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ равен

$$-\lg(1{,}8 \cdot 10^{-5}) = -\lg 1{,}8 - \lg 10^{-5} =$$

$$= -0{,}26 + 5 = 4{,}74.$$

Для обозначения отрицательного логарифма какого-либо числа используется приставка «р»; таким образом, отрицательный логарифм величины K_a обозначается pK_a, и можно сказать, что pK_a для водного раствора уксусной кислоты равно 4,74. Аналогично можно сказать, что pK_b для водного раствора аммиака также равно 4,74.

Кислоты, у которых имеется больше одного ионизуемого протона, как, например, H_2CO_3, H_2S или H_3PO_4, называются многоосновными. Ионизация таких кислот осуществляется в несколько стадий. Например, для угольной кислоты имеют место равновесия

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-,$$
$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}.$$

Первой стадии ионизации соответствует первая константа ионизации

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4{,}4 \cdot 10^{-7}, \qquad (15.3)$$

а второй стадии ионизации соответствует вторая константа ионизации

$$K_{a2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 5{,}6 \cdot 10^{-11}. \qquad (15.4)$$

Когда в растворе угольной кислоты устанавливается равновесие, там сосуществуют оба указанных равновесия. Однако поскольку K_{a2} меньше K_{a1} приблизительно в 10^4 раз, нетрудно понять, что сила основания CO_3^{2-} во столько же раз превышает силу основания HCO_3^-. Другими словами, CO_3^{2-} реагирует с H^+ гораздо сильнее, чем HCO_3^-. Или можно сказать, что H_2CO_3 гораздо более сильная кислота, чем HCO_3^-.

Угольная кислота представляет собой по существу водный раствор диоксида углерода. Менее 1% диоксида углерода, находящегося в водном растворе, присутствует в нем в виде H_2CO_3. Однако для удобства записи химических уравнений и выражений для констант диссоциации, а также вычисления последних предполагается, что весь CO_2, находящийся в водном растворе, присутствует в нем в виде H_2CO_3.

Угольная кислота H_2CO_3 играет первостепенную роль при выпечке хлеба с использованием пищевой соды ($NaHCO_3$) или «сухих дрожжей» (смесь $NaHCO_3$ с какой-нибудь порошкообразной слабой кислотой, кислой солью или солью слабого основания). Замешанное тесто «всходит» в результате установления гетерогенного равновесия (см. разд. 13.8) и реакции нейтрализации (см. разд. 14.2). При использовании $NaHCO_3$ эта кислая соль разлагается под действием тепла или в результате реакции с кислотой

$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2CO_3 \ (CO_2 + H_2O),$$
$$NaHCO_3 + H^+ \rightarrow Na^+ + H_2CO_3 \ (CO_2 + H_2O).$$

Угольная кислота, неустойчивая при наличии тепла и избытка кислоты, разлагается на газообразный CO_2 и воду. При использовании «сухих дрожжей» $NaHCO_3$ разлагается под действием продуктов кислотного гидролиза какой-либо соли типа $Al_2(SO_4)_3$ (см. разд. 15.7) или под действием кислой соли, например NaH_2PO_4 (см. разд. 14.4). Основная цель всех этих реакций заключается в выделении CO_2, пузырьки которого поднимают тесто.

Поскольку в растворе угольной кислоты обе стадии ионизации находятся в состоянии равновесия, можно скомбинировать первую и вторую константы ионизации K_{a1} и K_{a2}, определяемые выражениями (15.3) и (15.4), что дает

$$K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \cdot \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} =$$

$$= \frac{[H^+]^2[CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]} = 4{,}4 \cdot 10^{-7} \cdot 5{,}6 \cdot 10^{-11}.$$

Таким образом,

$$K_{a1} \cdot K_{a2} = K_{a12} = 2{,}46 \cdot 10^{-17}. \qquad (15.5)$$

Трехосновная ортофосфорная кислота H_3PO_4 ионизуется в три стадии. Как можно видеть из данных табл. 15.1, каждая следующая константа ионизации ортофосфорной кислоты оказывается приблизительно в 10^5 раз меньше предыдущей. Полная константа равновесия для всех трех стадий

$$K_{a123} = \frac{[H^+]^3[PO_4^{3-}]}{[H_3PO_4]} = 7{,}9 \cdot 10^{-22}. \qquad (15.6)$$

При использовании объединенных констант равновесия необходимо проявлять определенную осторожность, понимая, что выражение для такой константы не относится к одной-единственной химической реакции. Например, уравнение реакции

$$H_3PO_4 \rightleftarrows 3H^+ + PO_4^{3-}$$

лишено всякого смысла, хотя по виду выражения для K_{a123} ортофосфорной кислоты могло бы показаться, что это выражение выведено на основании именно такого уравнения. Из приведенного химического уравнения следовало бы, что ионизация ортофосфорной кислоты происходит в одну стадию, а это приводит к концентрации ионов водорода, втрое превышающей концентрацию фосфатного иона. На самом деле это неверно.

В табл. 15.1 приведены значения констант ионизации и pK для нескольких наиболее распространенных кислот и оснований. Пользуясь данными этой таблицы, можно вычислить концентрации протонов и кислотных остатков в разбавленных растворах. Покажем, как это делается на примере уксусной кислоты. Положим, например, что в 0,2 М растворе уксусной кислоты ($K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$) концентрация H^+ равна x, тогда можно записать

$$K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5} = \frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} = \frac{x \cdot x}{0{,}2 - x},$$

поскольку в растворе нет больше никаких других веществ и должно выполняться равенство $[H^+] = [C_2H_3O_2^-]$, а концентрация ассоциированной уксусной кислоты должна быть равна ее исходной концентрации за вычетом того ее количества, которое находится в ионизованном состоянии.

Полученное выше выражение приводит к квадратному уравнению относительно x, решение которого дает $[H^+] = 1{,}89 \cdot 10^{-3}$. Можно, однако, воспользоваться намного более простым и вместе с тем достаточно точным приближенным методом вычисления искомой концентрации, который основан на предварительной оценке порядка ее величины. Мы уже знаем, что концентрация протонов x в растворах слабых кислот чрезвычайно мала по сравнению с исходной концентрацией кислоты (например, в уксусной кислоте x составляет величину порядка 1% от исходной концентрации кислоты). Это означает, что в рассматриваемом примере можно воспользоваться приближенным равенством $0{,}2\ М - x = 0{,}2\ М$. После этого остается найти x из довольно простого соотношения

откуда $$K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0{,}2}$$

$$x = 1{,}9 \cdot 10^{-3} \text{ моля } H^+ \text{ на литр}$$

Следует быть очень внимательным при записи выражения для константы ионизации. Лишь после того, как мы запишем его и перейдем к непосредственным вычислениям, можно упростить выражение для константы ионизации, отбрасывая в нем сравнительно малые члены лишь в том случае, когда они складываются со значительно бо́льшими величинами или вычитаются из них. Предварительно следует хорошо убедиться, что значение неизвестной величины, определяемой таким приближенным методом, действительно вносит пренебрежимо малый вклад в сумму или разность, из которой оно исключается для упрощения расчетов.

Таблица 15.1. *Константы ионизации для некоторых кислот и оснований*

Кислота или основание	K	pK
Фтористоводородная кислота HF	$6{,}7 \cdot 10^{-4}$	3,17
Уксусная кислота $HC_2H_3O_2$	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	4,74
Цианистоводородная кислота HCN	$4 \cdot 10^{-10}$	9,40
Угольная кислота H_2CO_3		
K_{a1}	$4{,}4 \cdot 10^{-7}$	6,36
K_{a2}	$5{,}6 \cdot 10^{-11}$	10,25
Сероводород H_2S		
K_{a1}	$9 \cdot 10^{-8}$	7,05
K_{a2}	$1{,}2 \cdot 10^{-15}$	14,92
Ортофосфорная кислота H_3PO_4		
K_{a1}	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$	1,96
K_{a2}	$2 \cdot 10^{-7}$	6,70
K_{a3}	$3{,}6 \cdot 10^{-13}$	12,44
Сернистая кислота H_2SO_3		
K_{a1}	$1{,}7 \cdot 10^{-2}$	1,77
K_{a2}	$1 \cdot 10^{-7}$	7,00
Аммиак NH_3	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	4,74

Пример 2.

Определим концентрацию ионов водорода в 0,2 М растворе кислоты HA, если константа ионизации этой кислоты K_a равна $5 \cdot 10^{-6}$.

Решение. Уравнение реакции для рассматриваемого равновесия диссоциации имеет вид

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-,$$

и, следовательно, общее выражение для K_a должно быть

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = 5 \cdot 10^{-6}.$$

При диссоциации кислоты в растворе имеются равные концентрации H^+ и A^-. Поэтому, полагая $[H^+] = x$, мы имеем $[A^-] = x$ и, следовательно, $[HA] = 0{,}2 - x$, после чего нетрудно записать выражение для константы ионизации через x

$$K_a = 5 \cdot 10^{-6} = \frac{x \cdot x}{0{,}2 - x}.$$

Если предположить, что величина x достаточно мала по сравнению с 0,2, то с достаточной точностью можно считать $0{,}2 - x = 0{,}2$. Это позволяет записать

$$x^2 = 5 \cdot 10^{-6} \cdot 0{,}2 = 1 \cdot 10^{-6},$$

откуда

$$x = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Таким образом,

$$[H^+] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Приведем еще несколько примеров вычислений с помощью выражений для констант ионизации. Вычислим концентрации ионов H^+, HS^- и S^{2-} в 0,1 М водном растворе H_2S. Ионизация двухосновной кислоты H_2S протекает в две стадии:

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^-,$$
$$H^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-},$$

которым соответствуют константы ионизации

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 9 \cdot 10^{-8},$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1{,}2 \cdot 10^{-15}.$$

Приведенные значения первой и второй констант ионизации показывают, что первая стадия ионизации продвинута в гораздо большей степени по сравнению со второй стадией. Это дает основание пренебречь второй стадией ионизации при вычислении концентраций H^+ и HS^-. Можно также пренебречь очень небольшим количеством H_2S, ионизуемым на первой стадии, и положить равновесную концентрацию ассоциированной кислоты равной ее исходной концентрации.

Таким образом, запишем

$$\begin{array}{ccccc} H_2S & \rightarrow & H^+ & + & HS^- \\ 0{,}1 & & x & & x \end{array}$$

и приближенное выражение для первой константы ионизации

$$\frac{x \cdot x}{0{,}1} = 9 \cdot 10^{-8},$$

откуда

$$x^2 = 90 \cdot 10^{-10}$$

и, следовательно,

$$x = 9{,}5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} = [H^+] = [HS^-].$$

Концентрацию S^{2-} проще всего определить, пользуясь выражением для полной константы ионизации

$$K_{a1} K_{a2} = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} = 1{,}1 \cdot 10^{-22}.$$

Подставляя в это выражение исходную концентрацию H_2S и значение $[H^+]$, вычисленное на предыдущем этапе расчета, находим

$$\frac{(9{,}5 \cdot 10^{-5})^2[S^{2-}]}{0{,}1} = 1{,}1 \cdot 10^{-22},$$

откуда

$$[S^{2-}] = 1{,}2 \cdot 10^{-15} \text{ моль/л}.$$

15.3. Ионизация воды

Обычно считается, что вода представляет собой ассоциированное вещество, так как известно, что она состоит из ковалентно связанных молекул. Однако измерения электропроводности показывают, что вода слегка ионизована т.е. что в ней устанавливается равновесие в соответствии с уравнением

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

или, проще,

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-.$$

Константа равновесия для указанной реакции определяется выражением

$$K_{\text{равн}} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}.$$

В водной среде молярная концентрация воды остается практически постоянной, так как при рассмотрении систем с ионными равновесиями обычно приходится иметь дело с разбавленными растворами, а величина $[H_2O]$ сравнительно велика, приблизительно 55,5 моль/л (см. разд. 15.2). Это позволяет включить $[H_2O]$ в константу равновесия $K_{\text{равн}}$, что приводит к константе K_{H_2O}, имеющей при комнатной температуре значение

$$K_{H_2O} = [H^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}. \qquad (15.7)$$

Поскольку чистая вода электрически нейтральна, для нее должно выполняться равенство

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{H_2O}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Таким образом, в чистой воде молярные концентрации ионов H^+ и OH^- одинаковы при 25 °C и равны 10^{-7} моль/л каждая.

Численные значения константы K_{H_2O} при различных температурах, приведенные в табл. 15.2, могут послужить еще одной иллюстрацией влияния температуры на равновесную систему, о котором говорилось в гл. 13. Повышение температуры благоприятствует протеканию реакции ионизации, и это объясняет, почему более высоким температурам соответствуют большие значения K_{H_2O}.

Во всех тех случаях, когда приходится иметь дело с водными системами, будь то чистая вода или же разбавленные водные растворы кислот, оснований или солей, применимо ионное произведение K_{H_2O} [определяемое уравнением (15.7)]. Например, для 0,01 М водного раствора HCl можно воспользоваться тремя соотношениями:

ионное произведение воды

$$[H^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-14},$$

условие электронейтральности раствора

$$[H^+] = [OH^-] + [Cl^-],$$

условие, определяющее концентрацию ионов:

$[Cl^-] \approx 0{,}01$ моль/л (HCl ионизуется полностью).

Отсюда следует, что $[H^+] = [OH^-] + 0{,}01$ моль/л $\approx 0{,}01$ моль/л (если пренебречь относительно малой величиной $[OH^-]$). Таким образом, находим, что в 0,01 М растворе HCl $[H^+] = 1 \cdot 10^{-2}$ и, следовательно, $[OH^-] = 1 \cdot 10^{-12}$ моль/л.

Пример 3. Определим концентрацию ионов водорода в 0,01 М растворе $Ca(OH)_2$.

Решение. К рассматриваемому раствору применимы следующие три соотношения [следует учесть, что каждый моль $Ca(OH)_2$ образует 2 моля ионов OH^-]:

ионное произведение воды

$$[H^+][OH^-] = K_{H_2O} = 1 \cdot 10^{-14},$$

условие электронейтральности раствора

$$[OH^-] = [H^+] + 2[Ca^{2+}],$$

условие, определяющее концентрацию ионов

$[Ca^{2+}] = 0{,}01$ моль/л [$Ca(OH)_2$ ионизуется полностью].

Из приведенных соотношений следует

$[OH^-] = [H^+] + [0{,}02] \approx 0{,}02$ и $[H^+] = 5 \cdot 10^{-13}$ моль/л.

Таблица 15.2. *Константы ионизации воды при различных температурах*

Температура, °C	K_{H_2O}	pK_{H_2O}
0	$1{,}2 \cdot 10^{-15}$	14,93
20	$6{,}9 \cdot 10^{-15}$	14,16
25	$1{,}02 \cdot 10^{-14}$	14,00
50	$5{,}5 \cdot 10^{-14}$	13,27
100	$5{,}1 \cdot 10^{-13}$	12,29

15.4. Величины pH и pOH

Имея дело с водными растворами кислот и оснований, часто выражают концентрации ионов водорода и гидроксидных групп, указывая отрицательный логарифм соответствующей концентрации. По определению отрицательный логарифм концентрации ионов водорода представляет собой величину pH, называемую *водородным показателем*

$$pH = -\lg[H^+].$$

Соответствующее выражение для концентрации гидроксидных ионов вводится аналогичным образом:

$$pOH = -\lg[OH^-].$$

Поскольку ионное произведение воды при комнатной температуре равно $1 \cdot 10^{-14}$, pH чистой воды равен 7, так как

$$[H^+] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ и } -\lg(1 \cdot 10^{-7}) = 7.$$

Нетрудно сообразить, что, поскольку $pH + pOH = 14$, в тех случаях, когда pH меньше 7, раствор оказывается кислым, а если pH больше 7, раствор является щелочным.

Пример 4. Определим величину pH раствора с концентрацией ионов водорода $3{,}5 \cdot 10^{-4}$.

Решение. Отрицательный логарифм величины $3{,}5 \cdot 10^{-4} = -\lg 3{,}5 - \lg 10^{-4} = 0{,}54 - (-4) = 3{,}46$. Таким образом, для рассматриваемого раствора pH = 3,46.

Пример 5. Вычислим концентрацию ионов водорода в растворе, для которого pH равно 4,25.

Решение. Величина 4,25 представляет собой отрицательный логарифм концентрации ионов водорода в растворе. Поскольку таблицы логарифмов содержат лишь положительные ман-

тиссы, представим величину $-4{,}25$ как $(-5+0{,}75)$. Антилогарифм мантиссы 0,75 равен 5,6, а антилогарифм -5 равен 10^{-5}. Следовательно, заданное значение pH = 4,25 соответствует концентрации ионов водорода $5{,}6\cdot10^{-5}$ моль/л.

Пример 6. Определим величину pH для 0,3 М раствора уксусной кислоты.

Решение. Для рассматриваемой системы должны выполняться следующие соотношения:

константа ионизации уксусной кислоты

$$K_a = 1{,}8\cdot10^{-5} = \frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]},$$

условие электронейтральности раствора

$$[H^+] = [C_2H_3O_2^-] + [OH^-] \approx [C_2H_3O_2^-],$$

условие, определяющее концентрацию недиссоциированной уксусной кислоты:

$$[HC_2H_3O_2] = 0{,}3 - [H^+] \approx 0{,}3.$$

Полагая x примерно равным как $[H^+]$, так и $[C_2H_3O_2^-]$ и пользуясь приведенным выше приближенным значением концентрации недиссоциированной уксусной кислоты, получаем

$$K_a = 1{,}8\cdot10^{-5} = \frac{x\cdot x}{0{,}3}$$

и, следовательно,

$$x^2 = 5{,}4\cdot10^{-6}.$$

Отсюда находим $x = \sqrt{5{,}4\cdot10^{-6}} = 2{,}3\cdot10^{-3} = [H^+]$. Поскольку $pH = -\lg[H^+]$, величина pH для рассматриваемого раствора уксусной кислоты должна быть равна

$$-(0{,}37-3) = 2{,}63.$$

Пример 7. Вычислим константу ионизации цианистоводородной кислоты, если pH для 0,04 М раствора HCN равен 5,20.

Решение. Пользуясь указанным значением pH, можно найти $[H^+]$ как отрицательный логарифм 5,20, или, что то же самое 6,80. Таким образом, $[H^+] = 6{,}31\cdot10^{-6}$, и точно такое же значение имеет концентрация цианид-иона. Для рассматриваемого раствора должны выполняться следующие соотношения:

константа ионизации (искомая величина)

$$K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]},$$

условие электронейтральности раствора

$$[H^+] = [CN^-] + [OH^-] \approx [CN^-] = 6{,}31\cdot10^{-6}$$

условие, определяющее концентрацию недиссоциированной кислоты:

$$[HCN] = 0{,}04 - 6{,}31\cdot10^{-6} \approx 0{,}04.$$

Подставляя молярные концентрации всех частиц в выражение для K_a, находим

$$K_a = \frac{(6{,}31\cdot10^{-6})^2}{0{,}04} = 1\cdot10^{-9}.$$

Принцип установления величины pH, аналогичный продемонстрированному в разобранных примерах, можно применить и к неводным системам, растворитель в которых, как и вода, является донором протонов (см. гл. 14). Например, если уксусная кислота выступает в роли неводного растворителя, то ее ионное произведение при 25 °C оказывается равным $2{,}5\cdot10^{-13}$ и соответствует равновесию

$$2HC_2H_3O_2 \leftrightarrows HC_2H_3O_2\cdot H^+ + C_2H_3O_2^-$$

или, проще,

$$HC_2H_3O_2 \leftrightarrows H^+ + C_2H_3O_2^-.$$

В нейтральном растворе уксусной кислоты должно соблюдаться условие $[H^+] = [C_2H_3O_2^-]$, и, следовательно,

$$[H^+] = \sqrt{2{,}5\cdot10^{-13}} = 5\cdot10^{-7}.$$

Таким образом, pH чистой уксусной кислоты равен 6,3. Добавление оснований, подобных $C_2H_3O_2^-$, или кислот типа $HClO_4^-$ соответственно повышает или понижает величину pH растворов уксусной кислоты точно так же, как это происходит при добавлении кислот и оснований к обычным водным растворам.

15.5. Индикаторы

Вероятно, вам уже пришлось познакомиться с некоторыми органическими веществами, называемыми индикаторами, которые обладают способностью изменять свою окраску при переходе из кислой среды в основную и наоборот. Эти вещества, например лакмус, фенолфталеин или метиловый оранжевый, представляют собой слабые кислоты или основания и отличаются тем, что их молекулярной форме присуща окраска, не совпадающая с окраской их ионной формы. Если условно представить формулу индикатора, который является слабой кислотой, в виде HIn, то можно предположить, что в растворе существует равновесие

$$HIn \leftrightarrows H^+ + In^-$$

В кислом растворе это равновесие смещается влево, так что при этом наблюдается окраска, присущая HIn. Если же к раствору добавляется достаточное количество основания, концентрация ионов H^+ снижается и равновесие смещается вправо, в результате чего наблюдается окраска, присущая ионам In^-. В некотором, довольно узком, диапазоне изменения pH наблюдается переход от одной окраски к другой. Высказанные соображения могут быть подкреплены количе-

ственно путем рассмотрения выражения для константы равновесия подобного индикатора

$$K_{\mathrm{HIn}} = \frac{[\mathrm{H^+}][\mathrm{In^-}]}{[\mathrm{HIn}]} = [\mathrm{H^+}]\frac{[\mathrm{In^-}]}{[\mathrm{HIn}]}. \qquad (15.8)$$

Область, в которой происходит изменение окраски большинства индикаторов, определяется следующими пределами:

$$\text{от } \frac{[\mathrm{In^-}]}{[\mathrm{HIn}]} = \frac{91}{9} \text{ до } \frac{[\mathrm{In^-}]}{[\mathrm{HIn}]} = \frac{9}{91}$$

или приблизительно от 10/1 до 1/10. Поскольку произведение $[\mathrm{H^+}]$ на отношение $[\mathrm{In^-}]/[\mathrm{HIn}]$ представляет собой постоянную величину, в области изменения окраски индикатора концентрация ионов водорода может изменяться в сотни раз. Например, при использовании в качестве индикатора фенолфталеина изменение красной окраски (характерной для основной среды) на бесцветную (характерную для кислой среды) соответствует изменению pH приблизительно на 2 единицы (т.е. изменению концентрации ионов $\mathrm{H^+}$ в сто раз). Указанный диапазон pH величиной приблизительно в 2 единицы для различных индикаторов не приходится на одну и ту же область шкалы pH, так как его положение зависит от конкретного значения константы ионизации каждого индикатора [согласно уравнению (15.8)]. Приведенные выше рассуждения, относящиеся к индикатору кислотного типа HIn, в равной мере применимы и к индикаторам основного типа, которые можно представить формулой InOH. Требуется лишь, чтобы это было слабое основание и чтобы окраска InOH не совпадала с окраской $\mathrm{In^+}$. Области pH, отвечающие изменению окраски различных индикаторов, указаны в табл. 15.3.

Диапазон, в котором происходит изменение окраски индикатора, определяется физиологическими пределами восприятия цвета человеческим глазом. При нормальном зрении глаз способен различить присутствие одной окраски в смеси ее с другой окраской только при наличии как минимум некоторой пороговой плотности первой окраски. Если интенсивность обеих окрасок приблизительно одного уровня, как это бывает для обычно применяемых кислотно-основных индикаторов, невозможно различить присутствие окраски А, если ее плотность составляет менее 9% от плотности смешанной окраски А и Б. Аналогично в смеси, содержащей более 91% А и менее 9% Б, окраска Б окажется неразличимой. Указанные пределы нетрудно продемонстрировать с помощью пары клиновидных кювет, в одной из которых находится кислотная, а в другой — основная форма какого-либо индикатора. Сдвигая кюветы так, как это показано на рис. 15.1, можно убедиться, что для визуального обнаружения одного из двух компонентов окраски в их смеси этот компонент должен содержаться в ней в количестве не менее 9%.

Таблица 15.3. *Области* pH, *соответствующие изменению окраски некоторых индикаторов*

Индикатор	pH	Изменение окраски
Метиловый фиолетовый	0,2 – 2,0	Желтая на сине-фиолетовую
Конго красный	3,0 – 5,0	Синяя на красную
Метиловый оранжевый	3,1 – 4,4	Красная на желтую
Бромтимоловый синий	6,0 – 7,7	Желтая на синюю
Фенолфталеин	8,2 – 10,0	Бесцветная на красную

Более удобное и точное определение pH растворов осуществляется с помощью специального прибора, называемого pH-метром. Этот прибор измеряет электрический потенциал, вызываемый находящимися в растворе ионами $\mathrm{H^+}$, когда они приходят в соприкосновение со стеклянной мембраной. По другую сторону мембраны находится раствор с определенной концентрацией ионов водорода. Прибор калибруется таким образом, чтобы на его шкале можно было прочесть непосредственно значения pH раствора. Его принцип действия будет подробно рассмотрен в следующей главе.

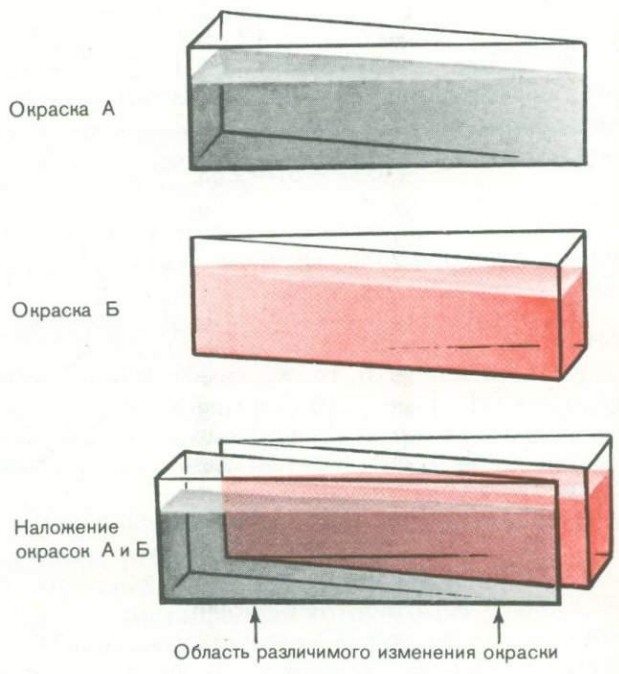


Рис. 15.1. *Изменение окраски индикатора.*

15.6. Влияние общих ионов

До сих пор мы рассматривали диссоциацию в растворе только одного молекулярного вещества, будь то слабая кислота или слабое основание, и изучали возникающее при этом ионное равновесие. Если, однако, в растворе присутствуют другие ионные вещества, имеющие *общие (одинаковые) ионы* с рассматриваемым диссоциирующим веществом, это приводит к смещению ионного равновесия, хотя величина его константы равновесия остается неизменной. Например, если добавить немного сильно ионизованной кислоты, скажем HCl, к раствору уксусной кислоты, это приведет к смещению равновесия диссоциации уксусной кислоты в сторону образования большего количества молекулярных частиц

$$HC_2H_3O_2 \rightleftharpoons H^+ + C_2H_3O_2^-,$$
$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-.$$

(Символическая запись $\rightleftharpoons$ используется для того, чтобы указать смещение равновесия в левую сторону, однако подразумевается, что при этом устанавливается новое равновесие с прежним значением константы равновесия.) Ионы водорода, образованные из HCl, совершенно идентичны тем, которые возникают при диссоциации уксусной кислоты, и их воздействие, называемое *влиянием общих ионов*, заключается в том, что они подавляют ионизацию уксусной кислоты. Допустим, что концентрация обеих кислот одинакова и равна 0,1 моль/л. Тогда должны выполняться следующие соотношения:

константа ионизации уксусной кислоты

$$K_a = \frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} = 1{,}8 \cdot 10^{-5},$$

условие электронейтральности раствора

$$[H^+] = [C_2H_3O_2^-] + [Cl^-] + [OH^-] \approx$$
$$\approx [C_2H_3O_2^-] + [Cl^-],$$

условие, определяющее концентрацию ионов

$$[H^+] = [C_2H_3O_2^-] + [Cl^-] \approx [Cl^-] = 0{,}1 \text{ моль/л}.$$

Предположим, требуется определить величину $[C_2H_3O_2^-]$. Подставляя установленное выше значение концентрации $[H^+]$ и заданное в условии значение $[HC_2H_3O_2] = 0{,}1$ моль/л в выражение для K_a

$$K_a = \frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]},$$

получаем

$$K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5} = \frac{(0{,}1)[C_2H_3O_2^-]}{0{,}1},$$

откуда

$$[C_2H_3O_2^-] = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

Понижение концентрации ацетатных ионов по сравнению со значением, найденным в примере 6 для однокомпонентного 0,1 М раствора уксусной кислоты ($2{,}3 \cdot 10^{-3}$ моль/л), показывает, насколько сильно подавляется ионизация уксусной кислоты в результате введения в раствор ионов, одинаковых с ионами, которые образуются в рассматриваемой реакции диссоциации. Отметим, что вычисленным значением $[C_2H_3O_2^-]$ действительно можно пренебречь при записи условия, определяющего концентрации ионов, где принято, что $[H^+] \approx [Cl^-]$.

С особым случаем влияния одинаковых ионов мы встречаемся в так называемых *буферных растворах*. Буферный раствор состоит из слабой кислоты и соли, содержащей одинаковый с кислотой анион, либо из слабого основания и соли, содержащей одинаковый с ним катион. Примером буферного раствора может служить смесь HCN и NaCN в одном растворе. Поскольку такая смесь содержит большой резерв ионных и молекулярных частиц, она обладает способностью поддерживать почти постоянное значение pH при добавлении в нее небольших количеств сильной кислоты или сильного основания. Поясним это, рассматривая равновесие

$$HCN \rightleftarrows H^+ + CN^-$$

Относительные концентрации: высокая низкая высокая

Если к рассматриваемому раствору добавляется сильная кислота, скажем HCl, ионы CN^- реагируют с ионами H^+, образуя ассоциированную кислоту HCN; если же к раствору добавляется сильное основание, например NaOH, молекулы HCN реагируют с ионами OH^- с образованием H_2O и CN^-. В обоих случаях низкая концентрация ионов H^+ остается почти постоянной. До тех пор пока в системе имеются достаточные количества ионов CN^- и молекул HCN, она может выполнять функцию буфера.

Химия буферных растворов — прекрасный пример, подтверждающий представления Бренстеда — Лаури о сопряженных кислотах и основаниях, которые были описаны в гл. 14. Рассмотренный выше буферный раствор HCN — NaCN можно представить себе следующим образом:

$$\underset{\text{кислота}_1}{HCN} + \underset{\text{основание}_2}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{кислота}_2}{H_3O^+} + \underset{\text{основание}_1}{CN^-}.$$

Равновесие в этой системе достигается в результате конкуренции за обладание протонами между двумя основаниями, H_2O и CN^-.

Обратимся теперь к количественному рассмотрению способности буферной системы поддерживать практически постоянное значение pH, несмотря на добавление к раствору небольших количеств кислоты или основания. В буферной системе $HC_2H_3O_2$—$NaC_2H_3O_2$, содержащей 0,1 моль/л кислоты и такое же количество соли, концентрацию $[H^+]$ легко определить из выражения для константы ионного равновесия диссоциации уксусной кислоты

$$K_a = \frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}.$$

Найдем с помощью этого выражения концентрацию ионов водорода

$$[H^+] = \frac{[HC_2H_3O_2]}{[C_2H_3O_2^-]} \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-5}.$$

В исходном буферном растворе можно считать $[HC_2H_3O_2] \approx [C_2H_3O_2^+]$. Таким образом, $[H^+] = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ и, следовательно, pH = 4,74.

Посмотрим теперь, что произойдет с pH буферного раствора после добавления в него небольшого количества сильной кислоты, например HCl. Предположим, что к буферному раствору добавлено 0,05 моль H^+/л, и для простоты не будем учитывать разбавления. Добавление указанного количества сильной кислоты к литру чистой воды привело бы к тому, что pH должен был стать равным 1,30, однако если такое количество кислоты приливается к буферному раствору, имеющийся там резерв ацетатных ионов (сильного основания) обусловливает нейтрализацию большей части вновь появившихся ионов H^+. В растворе протекает реакция

$$H^+ + C_2H_3O_2^- \rightarrow HC_2H_3O_2.$$

Ее результатом является уменьшение $[C_2H_3O_2^-]$ и повышение $[HC_2H_3O_2]$. Следовательно, при указанных условиях

$$[H^+] = \frac{[HC_2H_3O_2]}{[C_2H_3O_2^-]} \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-5} =$$

$$= \frac{(0{,}15 - [H^+])}{(0{,}05 + [H^+])} \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-5}.$$

Величина $[H^+]$ пренебрежимо мала как по сравнению с 0,05, так и по сравнению с 0,15, что позволяет отбросить ее и в числителе, и в знаменателе последнего выражения. Поэтому приближенно можно считать, что

$$[H^+] = \frac{0{,}15}{0{,}05} \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-5} = 5{,}4 \cdot 10^{-5},$$

и, следовательно, pH = 4,27.

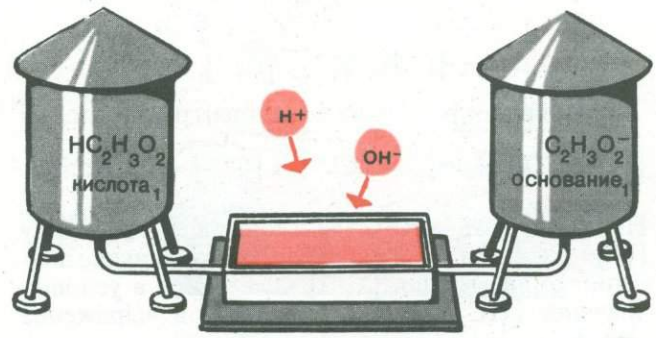
По сравнению с влиянием на чистую воду, где добавление указанного количества HCl вызвало бы изменение pH от 7,00 до 1,30, в буферном растворе добавление такого же количества HCl обусловливает значительно меньшее изменение pH — от 4,74 до 4,27.

Аналогично добавление к буферному раствору небольшого количества сильного основания OH^- способно вызвать лишь незначительное изменение pH по сравнению с тем, что имело бы место для чистой воды. Следует отметить, что если в рассмотренный выше буферный раствор добавить сильное основание в количестве большем, чем исходное количество $HC_2H_3O_2$, то после исчерпания всего имеющегося в растворе количества недиссоциированной кислоты pH раствора быстро возрастет. Буферное действие раствора прекратится также, если в него добавить такое количество сильной кислоты, которое превышает имеющееся в растворе количество ионов $C_2H_3O_2^-$.

Чтобы лучше понять химию буферных растворов, приведем такую наглядную аналогию. Допустим, что в состав буферного раствора входят уксусная кислота и какая-нибудь ацетатная соль. Тогда в растворе устанавливается равновесие

$$\underset{\text{кислота}_1}{HC_2H_3O_2} + H_2O \rightleftarrows \underset{\text{основание}_2}{H_3O^+} + \underset{\text{кислота}_2}{C_2H_3O_2^-} \quad \underset{\text{основание}_1}{}.$$

Такая система способна поддерживать почти постоянные значения pH при добавлении к ней небольших количеств сильной кислоты или сильного основания. Можно схематически представить дело так, будто буферная способность данной системы обусловлена наличием двух больших резервуаров, в одном из которых находится кислота ($HC_2H_3O_2$), а в другом — основание ($C_2H_3O_2^-$)



Когда в буферный раствор приливают небольшое количество сильного основания (OH^-), в него поступает из левого резервуара такое количество кислоты$_1$, которое способно нейтрализовать добавленное основание. Когда же в раствор

	pH	Буферы
Биологические системы		
Кровь человека	7,35–7,45	Фосфат-ион, кислый карбонат-ион, белки
Слезы	7,4	Белки
Слюна	6,35–6,85	
Желудочный сок	0,9	
Моча	4,8–7,5	
Молоко	6,6–6,9	
Другие системы		
Морская вода	8,0	
Столовый уксус	3,0	
Апельсиновый сок	2,6–4,4	
Томатный сок	4,3	
Яичный белок	8,0	

вводят сильную кислоту (H^+), в него поступает из правого резервуара необходимое количество основания$_1$, достаточное для нейтрализации кислоты. До тех пор пока в наличии имеются резервуары с кислотой$_1$ и основанием$_1$, раствор продолжает сохранять свойства буфера.

Буферные растворы играют жизненно важную роль, поддерживая приблизительно постоянное значение pH во многих химических реакциях, которые протекают в биологических и других системах. В приведенной выше таблице указаны нормальные значения pH для некоторых из таких систем.

15.7. Гидролиз и нейтрализация

Пользуясь индикаторами, можно убедиться, что раствор поваренной соли NaCl нейтрален, в то время как раствор ацетата натрия $NaC_2H_3O_2$ обладает основными свойствами, а раствор хлорида аммония NH_4Cl обнаруживает кислотные свойства. Многие другие совершенно нормальные соли также образуют кислотные или основные растворы вследствие того, что ионы соли вступают в химические реакции с водой. Это явление получило название *гидролиза*.

Воду можно рассматривать одновременно и как слабую кислоту и как слабое основание, поскольку в ней в небольшой степени происходит диссоциация молекул на ионы H^+ и OH^-. Пользуясь представлениями теории Бренстеда — Лаури (изложенными в гл. 14), можно понять, что столь сильное основание, как $C_2H_3O_2^-$, должно реагировать с ионами H^+, имеющимися в воде.

$$\underset{\text{основание}_2}{C_2H_3O_2^-} + \underset{\text{кислота}_1}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{кислота}_2}{HC_2H_3O_2} + \underset{\text{основание}_1}{OH^-}$$

Образующийся раствор обладает основными свойствами, потому что количество ионов OH^- в нем превышает количество ионов H^+. Аналогично нетрудно понять, что поскольку NH_4Cl содержит ион NH_4^+ (который, согласно представлениям теории Бренстеда — Лаури, является кислотой), он должен реагировать с водой как с основанием:

$$\underset{\text{кислота}_1}{NH_4^+} + \underset{\text{основание}_2}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{кислота}_2}{H_3O^+} + \underset{\text{основание}_1}{NH_3}.$$

В то же время хлорид-ион не гидролизуется, так как он представляет собой чрезвычайно слабое основание. Поэтому водный раствор NH_4Cl оказывается кислотным и содержит вследствие гидролиза NH_4 избыточное количество ионов H^+ по сравнению с ионами OH^-.

Хотя на бутылях с аммиаком, стоящих в лаборатории, нередко написана формула NH_4OH, гораздо больше смысла обозначать водные растворы NH_3 формулой NH_3 (водн.). Формула любого соединения должна отражать состав этого соединения, а современные исследования водных растворов аммиака показывают, что в них по существу нет частиц NH_4OH. Большая часть аммиака остается в виде молекул NH_3, растворенных в растворителе, а небольшая доля аммиака присоединяет к себе протоны от молекул воды и образует ионы NH_4^+, в соответствии со значением константы равновесия K_b для аммиака.

Познакомимся теперь еще с одним подходом к вопросу о гидролизе солей, связанным с рассмотрением силы кислоты и основания, из которых синтезируют данную соль. Соль, получаемая из сильной кислоты и слабого основания, типа NH_4Cl гидролизуется с образованием кислотного раствора. И наоборот, соль, получаемая из слабой кислоты и сильного основания, скажем $NaC_2H_3O_2$, гидролизуется с образованием основного раствора.

Пусть, например, имеется раствор $NaC_2H_3O_2$ в воде. Ион Na^+ не подвергается гидролизу, так как, согласно представлениям Бренстеда — Лаури, он представляет собой чрезвычайно слабую кислоту по сравнению с протонами. Этот ион входит в состав сильного основания (NaOH), но трудно ожидать, чтобы он мог образовывать молекулы NaOH в результате взаимодействия с водой. Однако ацетатный ион $C_2H_3O_2^-$ представляет собой сильное основание и при взаимодействии с водой образует слабую кислоту $HC_2H_3O_2$

$$C_2H_3O_2^- + H_2O \rightleftarrows HC_2H_3O_2 + OH^-.$$

Раствор $NaC_2H_3O_2$ в воде, таким образом, оказывается основным, так как в нем образуются ионы OH^-. Для записанного выше равновесия можно составить выражение, называемое *константой гидролиза*

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[HC_2H_3O_2][OH^-]}{[C_2H_3O_2^-]}. \qquad (15.9)$$

Как обычно, концентрация воды включена в этом выражении в константу гидролиза. Если теперь умножить полученное выражение на $[H^+]/[H^+]$, то нетрудно видеть, что

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[HC_2H_3O_2][OH^-][H^+]}{[C_2H_3O_2^-][H^+]} = \frac{K_{H_2O}}{K_a}. \qquad (15.10)$$

Таким образом, константа гидролиза для реакции аниона с водой представляет собой не что иное, как отношение K_{H_2O} к константе ионизации слабой кислоты, являющейся продуктом этой реакции.

Представим себе теперь, что мы добавляем к воде хлорид аммония; тогда ион NH_4^+ подвергается гидролизу, поскольку он более сильная кислота, чем вода:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H^+.$$

Образующийся раствор обладает кислотными свойствами вследствие появления в нем ионов H^+ в результате реакции гидролиза. Константа равновесия для гидролиза NH_4^+ определяется выражением

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[NH_3 \cdot H_2O][H^+]}{[NH_4^+]}. \qquad (15.11)$$

Умножая это выражение на $[OH^-]/[OH^-]$, получим

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[NH_3 \cdot H_2O][H^+][OH^-]}{[NH_4^+][OH^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_b}. \qquad (15.12)$$

Следовательно, константа гидролиза для реакции катиона с водой определяется отношением K_{H_2O} к константе ионизации слабого основания, являющегося продуктом реакции.

В тех случаях, когда оба иона, образующие соль, представляют собой слабую кислоту и слабое основание, как это, например, имеет место для $NH_4C_2H_3O_2$, гидролизу подвергается и тот, и другой ион

$$NH_4^+ + C_2H_3O_2^- + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + HC_2H_3O_2,$$

причем

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[NH_3 \cdot H_2O][HC_2H_3O_2]}{[C_2H_3O_2^-][NH_4^+]}. \qquad (15.13)$$

Нетрудно показать, что для константы гидролиза такой соли выполняется соотношение

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{H_2O}}{K_a K_b}.$$

Для такого раствора pH зависит от относительной величины констант ионизации слабой кислоты и слабого основания, образующихся в результате реакции гидролиза. Так, раствор NH_4CN оказывается основным, раствор $NH_4C_2H_3O_2$ — нейтральным, а раствор NH_4F обладает кислотными свойствами (см. табл. 15.1).

Соли сильной кислоты и сильного основания, как, например NaCl, не подвергаются гидролизу, и поэтому растворы таких солей нейтральны.

Пример 8. Вычислим значение pH для 1,0 М раствора NaCN.

Решение. В данном случае гидролизу подвергается цианид-ион. Обозначим концентрацию ионов CN^- как $1,0 - x$, где x представляет собой число молей, подвергшихся гидролизу ионов CN^- в 1 л раствора. Тогда можно положить концентрации HCN и OH^- также равными x. Равновесие гидролиза

$$\begin{array}{ccccc} & CN^+ + H_2O & \rightleftarrows & HCN + & OH^- \\ \text{Равновесные} & 1,0 - x & & x & x \\ \text{концентрации:} & & & & \end{array}$$

Подставив эти величины в выражение для константы гидролиза, получим

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_a} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4 \cdot 10^{-10}},$$

откуда

$$\frac{x \cdot x}{1,0 - x} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4 \cdot 10^{-10}}$$

или

$$\frac{x^2}{1,0} = 2,5 \cdot 10^{-5},$$

$$x = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} = [OH^-]$$

и, следовательно,

$$pOH = 2,30,$$

что дает $pH = 14 - pOH = 11,70$.

Вычисления pH можно несколько упростить, если принять во внимание тот факт, что гидролиз аниона приводит к образованию OH^- и такого же количества слабой кислоты. Таким образом, для реакции общего вида

$$A^- + H_2O \rightleftarrows HA + OH^-$$

имеем

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_a}$$

и, поскольку $[HA] = [OH^-]$,

$$\frac{[OH^-][OH^-]}{[A^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_a}$$

или

$$[OH^-]^2 = \frac{K_{H_2O}}{K_a}[A^-]. \qquad (15.14)$$

Для большинства реакций гидролиза соотношение K_{H_2O}/K_a настолько мало, что равновесную концентрацию $[A^-]$ можно принять равной концентрации ионов A^-, соответствующей отсутствию гидролиза. Полагая исходную концентрацию $[A^-]$ равной C и извлекая квадратный корень из уравнения (15.14), находим

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_a} C}.$$

Взяв теперь отрицательный логарифм этого выражения, получим

$$pOH = \tfrac{1}{2}pK_{H_2O} - \tfrac{1}{2}pK_a + \tfrac{1}{2}pC.$$

Поскольку $\frac{1}{2}pK_{H_2O} = 7$ и $pOH = 14 - pH$, это дает

$$pH = 14 - (7 - \tfrac{1}{2}pK_a + \tfrac{1}{2}pC)$$

и окончательно

$$pH = 7 + \tfrac{1}{2}pK_a - \tfrac{1}{2}pC. \qquad (15.15)$$

Полученное уравнение применимо к гидролизу аниона в тех случаях, когда K_a образующейся кислоты имеет порядок величины 10^{-10} или больше (если можно считать, что $[A^-]$ при равновесии равна C). Аналогичным образом можно показать, что pH раствора при гидролизе катиона определяется уравнением

$$pH = 7 - \tfrac{1}{2}pK_b + \tfrac{1}{2}pC \qquad (15.16)$$

при условии, что K_b имеет порядок величины 10^{-10} или больше.

Пример 9. Вычислим pH для 0,01 М раствора $NaC_2H_3O_2$.

Решение. В данном растворе осуществляется реакция гидролиза аниона

$$C_2H_3O_2^- + H_2O \rightleftarrows HC_2H_3O_2 + OH^-,$$

что позволяет воспользоваться для нахождения pH раствора уравнением

$$pH = 7 + \tfrac{1}{2}pK_a - \tfrac{1}{2}pC.$$

Из условия $C = 0{,}01$ моль/л и, следовательно, $pC = 2{,}00$, а из табл. 15.1 находим $pK_a = 4{,}74$. Таким образом,

$$pH = 7 + \tfrac{1}{2}(4{,}74) - \tfrac{1}{2}(2{,}00),$$

что дает

$$pH = 8{,}37.$$

Пример 10. Вычислим pH 0,1 М раствора NH_4Cl.

Решение. В указанном растворе происходит гидролиз иона аммония

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H^+,$$

значит, нужно воспользоваться уравнением

$$pH = 7 - \tfrac{1}{2}pK_b + \tfrac{1}{2}pC.$$

Из условия $C = 0{,}1$ моль/л, что дает $pC = 1{,}00$, и находя в табл. 15.1 $pK_b = 4{,}74$, получим

$$pH = 7 - \tfrac{1}{2}(4{,}74) + \tfrac{1}{2}(1{,}00),$$

откуда

$$pH = 5{,}13.$$

Мы уже имели возможность познакомиться с представлением о *нейтрализации* — так называется реакция кислоты с основанием, или, в водных растворах, просто соединение в молекулы воды ионов H^+, образовавшихся из кислоты, с ионами OH^-, образовавшимися из основания. Нейтрализация осуществляется при условии, что в реакционной смеси присутствуют равные количества грамм-эквивалентов кислоты и основания, согласно уравнению

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

для реакции между сильной кислотой и сильным основанием. Однако другим продуктом реакции нейтрализации является соль, а образующие эту соль ионы не всегда играют роль безучастных «наблюдателей». Если в реакцию нейтрализации вступает слабая кислота или слабое основание, их соответственно анионы или катионы в заметной степени гидролизуются. Например, реакция нейтрализации

$$NaOH + HC_2H_3O_2 \rightleftarrows NaC_2H_3O_2 + H_2O$$

сопровождается также в значительной степени реакцией гидролиза

$$OH^- + HC_2H_3O_2 \rightleftarrows C_2H_3O_2^- + H_2O.$$

Нетрудно понять, что раствор, содержащий равное число эквивалентов NaOH и $HC_2H_3O_2$, не будет иметь pH = 7, а окажется слегка основным из-за происходящего в нем гидролиза ацетатных ионов.

Положим, что некоторый объем 1 М раствора NaOH смешивается с равным ему объемом 1 М раствора $HC_2H_3O_2$. В результате образуется раствор, в котором концентрация ацетатных ионов равна 0,5 моль/л. Пользуясь уравнением (15.15), можно установить, что pH этого раствора будет равен

$$7 + 2{,}37 - 0{,}15 = 9{,}18.$$

Следовательно, в точке нейтрализации pH раствора окажется равным 9,18, а не 7,00. Поэтому для титрования указанного раствора следует применять индикатор, у которого область изменения окраски включает в себя вычисленное значение pH точки нейтрализации. С помощью данных табл. 15.3 можно убедиться, что выбор фенолфталеина в качестве индикатора для титрования обсуждаемого раствора был бы вполне оправданным.

Влияние гидролиза на реакцию титрования кислоты основанием обнаруживается при наблюдении за изменением pH титруемой смеси в ходе реакции. Титрование сильной кислоты, скажем HCl, сильным основанием, например NaOH, дает кривую изменения pH в ходе титрования такого типа, как это показано на рис. 15.2. Рассмотрение этой кривой показывает, что pH титруемой смеси остается в области сильно кислотных значений почти до того момента, когда к кислоте добавляется эквивалентное количество основания, после чего происходит резкое повышение pH. Затем, после прохождения точки нейтрализации, pH быстро устанавливается почти на постоянном уровне, соответствующем сильноосновным растворам. Точка нейтрализации достигается при pH, равном 7.

При титровании слабой кислоты, например уксусной кислоты, исходные значения pH оказываются несколько более высокими, как это показывает верхняя кривая на рис. 15.2, которая более плавно проходит точку нейтрализации. Значение pH титруемой смеси в точке нейтрализации совпадает с pH раствора ацетата натрия. В данном случае точка нейтрализации располагается в более основной области шкалы pH, чем pH нейтральной среды, так как ацетатный ион гидролизуется, в то время как противоион (Na^+) не гидролизуется.

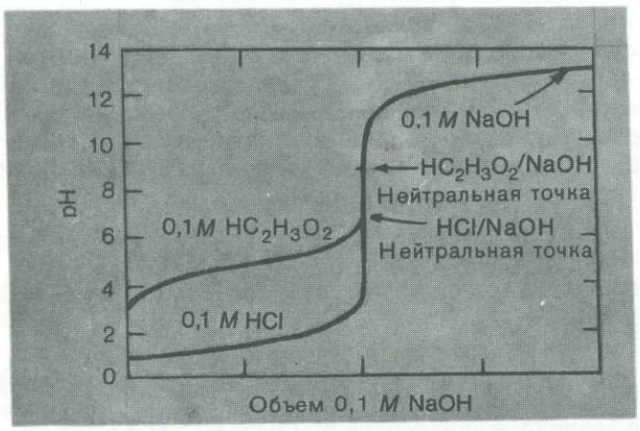


Рис. 15.2. *Титрование сильной кислоты и слабой кислоты сильным основанием.*

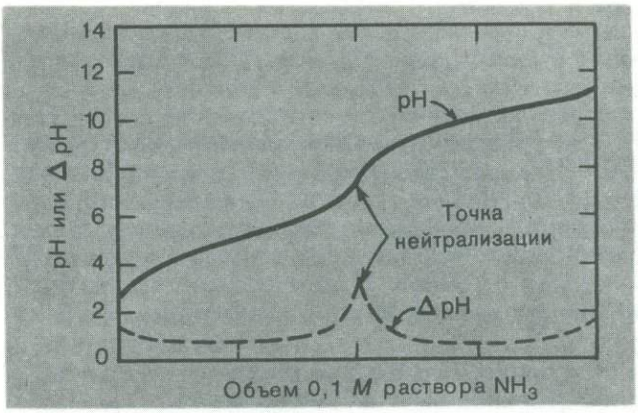


Рис. 15.3. *Титрование слабой кислоты слабым основанием.*

При титровании сильной кислоты слабым основанием наблюдается обратная картина – точка нейтрализации оказывается расположенной в более кислотной области шкалы pH по сравнению с pH нейтральной среды.

При титровании слабой кислоты слабым основанием и анион, и катион продукта нейтрализации (соли) подвергаются гидролизу. На рис. 15.3 показан вид кривой изменения pH в ходе титрования уксусной кислоты раствором аммиака. Значение pH титруемой смеси в точке нейтрализации совпадает с pH раствора ацетата аммония. Установить точку нейтрализации для титрования подобных смесей гораздо легче, если построить график зависимости изменения pH, т. е. величины Δ pH в единице объема титруемой смеси, от объема этой смеси. Такой график показан на рис. 15.3 штриховой линией.

15.8. Растворимость слабо растворимых солей

Если поместить в воду большее количество соли, чем это необходимо для получения ее насыщенного раствора, между твердой фазой и ионами соли в растворе устанавливается равновесие

$$MX(\text{тв.}) \rightleftarrows M^+(\text{водн.}) + X^-(\text{водн.}).$$

Поскольку это равновесие гетерогенное, при составлении выражения для константы равновесия следует включать в него лишь те вещества, молярная концентрация которых является переменной величиной (см. разд. 13.8). Константа равновесия такого типа называется *произведением растворимости*:

$$K_{\text{равн}} = \text{ПР} = [M^+][X^-],$$

где постоянная величина MX(тв.) включена в значение константы. В случае более сложных солей, например M_2X_3, выражение для произведения растворимости составляется согласно обычным правилам записи выражений для констант равно-

весий. В рассматриваемом примере

$$M_2X_3\ (\text{тв.}) \rightleftarrows 2M^{3+}(\text{водн.}) + 3X^{2-}(\text{водн.}),$$

$$\text{ПР} = [M^{3+}]^2[X^{2-}]^3.$$

Значения произведений растворимости для некоторых солей приведены в табл. 15.4.

Пример 11. Вычислим ПР для CaF_2, если известно, что насыщенный раствор этой соли содержит 0,00168 г CaF_2 в 100 мл воды.

Решение. Растворимость CaF_2 в молях на литр равна

$$M = 0{,}00168\ \text{г} \cdot \frac{1000\ \text{мл/л}}{100\ \text{мл}} \cdot \frac{1}{78{,}0\ \text{г/моль}} =$$

$$= 2{,}15 \cdot 10^{-4}\ \text{моль/л}.$$

Равновесие при растворении CaF_2 в воде описывается уравнением

$$CaF_2\ (\text{тв.}) \rightleftarrows Ca^{2+}(\text{водн.}) + 2F^-(\text{водн.}),$$

и, следовательно, выражение для произведения растворимости имеет вид

$$\text{ПР} = [Ca^{2+}][F^-]^2.$$

При образовании насыщенного раствора $2{,}15 \cdot 10^{-4}$ моль/л CaF_2 согласно стехиометрическому уравнению реакции поставляют в раствор $2{,}15 \cdot 10^{-4}$ моль/л ионов Ca^{2+} и $4{,}30 \cdot 10^{-4}$ моль/л ионов F^-. Подставляя эти концентрации в выражение для ПР, получим

$$\text{ПР} = (2{,}15 \cdot 10^{-4})(4{,}30 \cdot 10^{-4})^2 = 4{,}0 \cdot 10^{-11}.$$

Чтобы сделать вывод выражения для произведения растворимости в примере 11 более понятным, т. е. показать, что входящая в это выражение концентрация каждого иона действительно согласуется со стехиометрическим уравнением реакции, представим последнее в развернутом виде:

$$CaF_2(\text{тв.}) \rightarrow Ca^{2+}(\text{водн.}) + F^-(\text{водн.}) + F^-(\text{водн.}).$$

Теперь должно быть ясно, что ПР для CaF_2 определяется выражением

$$\text{ПР} = [Ca^{2+}][F^-][F^-]$$

или

$$\text{ПР} = [Ca^{2+}][F^-]^2.$$

Принцип вывода формул для констант равновесий и необходимость их согласования с экспериментальными данными требуют, чтобы в этих выражениях учитывались концентрации всех ионов в соответствующих степенях.

Пример 12. Покажем, что растворимость соли, выраженная в молях на литр, может быть определена из значения произведения растворимости. Гидролизом ионов разрешается пренебречь.

Решение. Выберем в качестве примера соль PbS; ПР для этой соли равно $1 \cdot 10^{-28}$. Полагая растворимость сульфида свинца в насыщенном растворе равной x, имеем

$$\underset{}{Pb}(\text{тв.}) \rightleftarrows \underset{x}{Pb^{2+}}(\text{водн.}) + \underset{x}{S^{2-}}(\text{водн.}).$$

Выразим теперь произведение растворимости через равновесные концентрации ионов

$$\text{ПР} = 1 \cdot 10^{-28} = [Pb^{2+}][S^{2-}] = x \cdot x,$$

откуда

$$x = 1 \cdot 10^{-14}\ \text{моль/л}.$$

Таким образом, растворимость сульфида свинца равна $1 \cdot 10^{-14}$ моль/л.

Для более сложных солей выполняются следующие соотношения между произведением растворимости и растворимостью (x):

$$\text{ПР}_{PbCl_2} = [Pb^{2+}][Cl^-]^2 = x(2x)^2 = 4x^3,$$

(стехиометрическое соотношение ионов 2:1)

$$\text{ПР}_{Fe(OH)_3} = [Fe^{3+}][OH^-]^3 = x(3x)^3 = 27x^4,$$

(стехиометрическое соотношение ионов 3:1)

$$\text{ПР}_{Bi_2S_3} = [Bi^{3+}]^2[S^{2-}]^3 = (2x)^2(3x)^3 = 108\,x^5.$$

(стехиометрическое соотношение ионов 2:3)

Указанные соотношения между произведениями растворимости и растворимостью различных солей применимы лишь к однокомпонентным водным растворам. Если присутствие в растворе катиона или аниона соли обусловливается еще какими-либо другими источниками, концентрация этого иона уже не связана непосредственно с растворимостью соли (x).

Влияние одинаковых ионов становится весьма существенным для слабо растворимых солей. Ионное произведение не изменяется и в этом случае, однако концентрации отдельных ионов могут значительно меняться в зависимости от наличия в растворе другого источника ионов, одинаковых с одним из ионов соли. Например, если мы попытаемся растворить сульфат кальция в 1 М

Таблица 15.4. *Произведения растворимости некоторых солей при 20°C*

Соль	ПР	Соль	ПР
Ag_2S	$1 \cdot 10^{-51}$	$Fe(OH)_3$	$1 \cdot 10^{-38}$
$Al(OH)_3$	$1 \cdot 10^{-33}$	FeS	$1 \cdot 10^{-22}$
$BaCO_3$	$5 \cdot 10^{-9}$	HgS	$1 \cdot 10^{-54}$
Bi_2S_3	$1 \cdot 10^{-72}$	PbS	$1 \cdot 10^{-28}$
$CaCO_3$	$4{,}8 \cdot 10^{-19}$	$SnCO_3$	$1 \cdot 10^{-9}$
CaF_2	$4 \cdot 10^{-11}$	ZnS	$1 \cdot 10^{-23}$

растворе Na_2SO_4, растворится лишь незначительное количество Ca_2SO_4, поскольку в растворе уже присутствует большое число ионов SO_4^{2-}. Действительно, поскольку $[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 3{,}2 \cdot 10^{-4}$ и в растворе Na_2SO_4 $[SO_4^{2-}] = 1$ моль/л, $[Ca^{2+}] = 3{,}2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Это много меньше, чем концентрация ионов Ca^{2+} в насыщенном однокомпонентном водном растворе Ca_2SO_4, которая равна $1{,}8 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Подавление растворимости соли вследствие наличия в растворе источника ионов, одинаковых с одним из ионов данной соли, широко используется в аналитических целях при необходимости разделения веществ (в качественном и количественном анализе). В тех случаях, когда предписывается взять осаждающий реагент в избыточном количестве, как, например, H_2S при осаждении сульфидов металлов, это делается именно для того, чтобы воспользоваться влиянием одинаковых ионов на растворимость сульфидов. Этот прием, равно как и процессы, описываемые в следующем разделе, основаны на применении принципа Ле Шателье.

Присутствие в растворе одинаковых ионов оказывает влияние на растворимость *всех* солей. Например, растворимость хлорида натрия можно понизить, насыщая раствор этой соли хлористоводородной кислотой HCl. Кстати, этот способ используется для получения очищенного NaCl. Следует отметить, что применение понятия произведения растворимости к концентрированным растворам неоправданно, поскольку в этом случае нельзя пренебрегать различием между истинными концентрациями ионов в растворе и их активными концентрациями, или активностями. В сильно разбавленных растворах, даже если они насыщенны, активности практически совпадают с концентрациями.

Классические представления химии растворов основаны на теории осаждения фон Ваймарина. При смешивании растворов двух растворимых солей между ними происходит взаимодействие, которое приводит к образованию осадка. Этот процесс протекает в три последовательные стадии:

1) образование пересыщенного раствора;
2) возникновение зародышей твердой фазы;
3) рост зародышей.

Например, если смешать равные объемы 1 М раствора Pb^{2+} и 1 М раствора S^{2-}, результирующие концентрации каждого из этих ионов в момент смешения будут равны 0,5 моль/л, что приблизительно в 10^{12} раз превышает концентрации данных ионов в насыщенном растворе PbS. Образуются зародыши кристалликов PbS; роль таких зародышей могут играть также случайно присутствующие в растворе частицы, например пыль, или специально вводимые в раствор частицы, называемые «затравками». Скорость образования зародышей кристаллизации приблизительно пропорциональна степени пересыщения раствора. Если вначале в растворе присутствовали лишь отдельные зародыши или «затравки», они могут вырасти до больших размеров по мере того, как растворенное вещество будет выводиться из раствора. При наличии в растворе большого числа зародышей кристаллизации, каждый из них в процессе образования насыщенного раствора вырастает лишь до сравнительно малых размеров.

15.9. Факторы, обусловливающие полную завершенность реакций

Разработка аналитического способа разделения веществ или промышленное использование химических реакций часто сталкиваются с необходимостью смещения равновесия в обратимом процессе с целью получения высокого выхода желаемого продукта. В разд. 15.1—15.8 было показано, что в распоряжении химиков имеется целый арсенал общих методов, позволяющих добиться такого результата, несмотря на то что во многих случаях обратимая реакция не приводит к образованию достаточно большого количества требуемого продукта.

Согласно принципу Ле Шателье, реакция, находящаяся в состоянии равновесия, может быть смещена в сторону образования продуктов путем удаления одного или нескольких продуктов из реакционной смеси. Поэтому, если одним из продуктов является газ, слабо диссоциированное или слабо растворимое вещество, реакция способна протекать практически до полного завершения. Например, $CaCO_3$ растворим в кислоте; поскольку один из получающихся при этом продуктов, CO_2, летуч, равновесие в последовательности указанных ниже реакций смещено в правую сторону

$$CaCO_3(\text{тв.}) + 2H^+ \leftrightarrows Ca^{2+} + H_2CO_3 \leftrightarrows \rightleftarrows H_2O + CO_2\uparrow.$$

Всякая реакция между кислотой и основанием протекает практически до полного завершения, так как продукт такой реакции H_2O является слабо диссоциированным веществом

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O.$$

Образованием слабо диссоциированных веществ объясняется успешное осуществление многих аналитических реакций. В качестве примеров приведем такие реакции:

$$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightarrow Cu(NH_3)_4^{2+},$$

$$PbSO_4(\text{тв.}) + 3C_2H_3O_2^- \rightarrow Pb(C_2H_3O_2)_3^- + SO_4^{2-}.$$

Во второй из этих реакций слабо растворимый сульфат свинца успешно растворяется в уксусной кислоте благодаря тому, что при этом образуется относительно устойчивый и легко растворимый комплекс ацетата свинца. Данная реакция имеет большое значение в аналитической химии.

Среди факторов, обусловливающих завершенность реакции, наиболее часто встречается плохая растворимость одного из ее продуктов. Поскольку для многих солей металлов произведения растворимости имеют чрезвычайно малые

значения, нетрудно понять, что реакции, подобные приведенным ниже:

$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3(тв.),$$
$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow BaCO_3(тв.)$$

или

$$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow PbCrO_4(тв.),$$

могут с успехом использоваться в аналитических целях или для промышленного применения, т. е. во всех случаях, когда необходимо добиться практически полного смещения обратимой реакции в правую сторону.

Упражнения

А

15.1. Запишите выражение для константы ионизации цианистоводородной кислоты HCN, азотистой кислоты HNO_2, сероводородной кислоты H_2S и муравьиной кислоты HCOOH.

15.2. Объясните, почему концентрация воды $[H_2O]$ не входит в выражение для константы ионизации слабой кислоты или слабого основания.

15.3. Почему константы ионных равновесий не применяются для описания свойств сильных электролитов, таких, например, как растворы NaOH или HCl?

15.4. Почему наиболее слабым кислотам соответствуют наименьшие константы ионизации?

15.5. Для чистой воды справедливо равенство $[H^+] = [OH^-]$. Поскольку ионное произведение для воды равно $1 \cdot 10^{-14}$, покажите, что $[H^+]$ в чистой воде равна $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

15.6. Дайте общее определение состава буферного раствора.

15.7. Составьте химическое уравнение, показывающее, что гидролиз аниона слабой кислоты приводит к образованию основного раствора.

15.8. Напишите выражения для констант ионизации каждой из двух стадий ионизации угольной кислоты.

15.9. Составьте химические уравнения, описывающие три стадии ионизации ортофосфорной кислоты, запишите выражения для констант ионизации K_{a1}, K_{a2} и K_{a3}, а затем скомбинируйте их так, чтобы получилось уравнение (15.6).

15.10. Вычислите pH растворов, в которых молярная концентрация ионов водорода равна $1 \cdot 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-4}$, $3{,}5 \cdot 10^{-10}$, $7{,}5 \cdot 10^{-2}$ и $4 \cdot 10^{-14}$. Какие из этих растворов относятся к кислотным, а какие — к основным?

Б

15.11. Концентрация ионов H^+ в 1,0 М растворе HCN равна $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Каково значение K_a для HCN?

15.12. Определите величину pK_a для кислоты HA, 0,2 М раствор которой ионизован на 0,50%.

15.13. Вычислите концентрацию ионов H^+, образующихся в результате первичной ионизации в 0,1 М растворе H_2S.

15.14. Вычислите $[H^+]$ 0,1 М растворов ряда перечисленных ниже кислот, для которых указаны значения pK_{a1}.

HF	HIO	NH_3	HCOOH	H_3AsO_3
3,25	10,4	4,72	3,68	9,22

15.15. Какова концентрация ионов HPO_4^{2-} в 0,1 М растворе H_3PO_4?

15.16. Определите значения pH для перечисленных ниже растворов сильных электролитов: а) 0,1 М HCl, б) 0,1 М H_2SO_4, в) 0,01 М NaOH, г) $9 \cdot 10^{-3}$ г $Mg(OH)_2$/л, д) 2г HNO_3/л, основываясь на предположении о полной их ионизации.

15.17. Пользуясь табличными данными о константах ионизации перечисленных ниже слабых электролитов, вычислите pH для следующих растворов: а) 1 М $HC_2H_3O_2$, б) 0,01 М $HC_2H_3O_2$, в) 0,0001 М $HC_2H_3O_2$, г) 0,4 М HCN, д) 0,2 М $NH_3 \cdot H_2O$.

15.18. Величина pK_{In} для индикатора бромфенолового синего равна 3,82. На какое значение pH приходится середина интервала изменения окраски данного индикатора (его окраска изменяется от желтой до синей)? Каковы вероятные пределы области изменения окраски этого индикатора на шкале pH?

15.19. Составьте химические уравнения, которые покажут, какие одинаковые ионы имеются в растворе с 0,1 М концентрацией по HCl и 0,2 М концентрацией по $HC_2H_3O_2$. Вычислите концентрацию ионов $C_2H_3O_2^-$ в указанной смеси.

15.20. Вычислите значение $K_{гидр}$ для иона аммония, пользуясь методом, который применялся при выводе уравнения (15.12).

15.21. Вычислите значение pH для точки нейтрализации 0,1 М раствора NH_3 при его титровании 0,1 М раствором HCl. Выберите индикатор, с помощью которого можно установить эту точку нейтрализации.

15.22. Вычислите произведение растворимости для каждой из перечисленных ниже солей, если известно, что их растворимости в граммах на 100 г воды составляют:

$MnCO_3$	$Mg(OH)_2$	As_2S_3
0,0065	0,0009	0,00005

15.23. Пользуясь данными о значениях ПР, приведенными в табл. 15.4, вычислите растворимость в молях на литр $CaCO_3$, HgS, Ag_2S, $Al(OH)_3$ и Bi_2S_3.

15.24. Какова растворимость $CaCO_3$ в 0,1 М растворе Na_2CO_3? При ответе на этот вопрос можно пренебречь гидролизом иона CO_3^{2-}.

15.25. Коэффициент активности KCl в его 0,01 М растворе равен 0,902. Существенно ли изменится это значение в присутствии раствора еще одного вещества, например $CaCl_2$, с такой же концентрацией? Объясните ответ.

В

15.26. Вычислите величину K_a для перечисленных ниже кислот по приведенным значениям pH их растворов: а) 0,48 М раствор HCOOH с pH = 2,0, б) 1,0 М раствор C_6H_5OH с pH = 5,0, в) 0,30 М раствор C_6H_5COOH с pH = 2,35, г) 0,9 М раствор $HClO_2$ с pH = 1,0, д) 0,30 М раствор HNO_2 с pH = 1,96.

15.27. Вычислите pH для буферного раствора, полученного смешением равных объемов 0,2 М раствора NH_3 и 0,2 М раствора NH_4Cl.

15.28. Определите pH раствора, полученного разбавлением 0,02 моля HCl в таком количестве воды, чтобы окончательный объем был равен 1,0 л. Сравните найденное значение pH с тем, которое получится, если такое же количество HCl добавить к 1 л буферной смеси, описанной в упражнении 15.27.

15.29. Покажите, как изменится pH 1 М раствора HCl, если к нему добавить эквивалентное количество $NaC_2H_3O_2$ (разбавлением можно пренебречь).

15.30. Вычислите pH для 0,2 М раствора $NaC_2H_3O_2$ с учетом гидролиза ацетатного иона.

15.31. Выведите выражение для pH раствора NH_4Cl, пользуясь методом, с помощью которого было получено уравнение (15.16).

15.32. На основании уравнения гидролиза сульфидного иона

$$S^{2-} + H_2O \rightarrow HS^- + OH^-$$

определите, какая часть соли гидролизуется в 0,15 М растворе Na_2S. Правильно ли будет применить уравнение (15.16) для этого расчета? Проверьте найденное вами решение, пользуясь константой гидролиза для указанной реакции.

15.33. Значение pH 0,1 М раствора H_2S доведено до 2,0. Какие максимальные концентрации ионов Pb^{2+} и Hg^{2+} могут быть в этом растворе?

15.34. Какова величина pH раствора, полученного добавлением 0,20 моля уксусной кислоты к 555 мл воды при 25 °C? Эффектами разбавления можно пренебречь.

15.35. Вычислите молярные концентрации ионов H^+, OH^-, Na^+ и $C_2H_3O_2^-$ в 1 л раствора, полученного смешением 500 мл 1,0 М раствора NaOH с 500 мл 1,2 М раствора $HC_2H_3O_2$, считая, что объем смеси равен 1 л.

15.36. Слабая кислота HA, имеющая $K_a = 1 \cdot 10^{-9}$, ионизуется в воде по уравнению $HA \leftrightarrows H^+ + A^-$. Укажите концентрации всех частиц, присутствующих в растворе, который содержит 0,1 моля HA на 1 л раствора.

16. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Электрохимия — это тема, затрагивающая многие разделы химии. С некоторыми ее аспектами мы познакомились, изучая строение атома, химическую связь и окислительно-восстановительные реакции. Электрохимия дает нам в руки количественный метод измерения ряда важнейших характеристик химических реакций. Одна из них позволяет судить о движущей силе окислительно-восстановительных реакций, и эта проблема будет подробно обсуждаться в следующей главе. В предыдущей главе мы познакомились с понятием pH, а теперь будет показано, что точное измерение pH осуществляется электрохимическим способом. Из последующих глав нам также станет ясно, что электрохимические свойства многих элементов согласуются с их классификацией в периодической системе.

По существу электрохимия имеет дело с химическими реакциями, в которых происходит перенос электронов, а также с электрическим током, используемым или получаемым в подобных реакциях. Грубо говоря, всю электрохимию можно подразделить на две большие области, по смыслу как бы противоположные друг другу, несмотря на то что каждая из них подчиняется одним и тем же общим законам. Первая из этих областей связана с *электролизом* — процессом, в ходе которого электрический ток, вызываемый внешним электрическим потенциалом, обусловливает химическое превращение. Вторая область связана с *электрохимическими элементами* (называемыми также гальваническими элементами) — устройствами, в которых химическое превращение используется для получения электрического тока. Изучение электролиза и электрохимических элементов неотделимо от переноса электрических зарядов в химических системах, и этому вопросу мы уделим много внимания. Перед тем как приступить к изучению данной главы, рекомендуется освежить в памяти методы составления уравнений окислительно-восстановительных реакций и полуреакций (см. гл. 14), поскольку мы будем иметь дело именно с такими реакциями. Характер подобных процессов и их связь с фундаментальными свойствами реагентов постоянно рассматриваются в данной главе.

16.1. Окисление и восстановление

Напомним, что *окисление представляет собой кажущуюся потерю электронов атомами, ионами или молекулами, а восстановление — кажущееся приобретение электронов атомами, ионами или молекулами.* Окислительный и восстановительный процессы неотделимы друг от друга и представляют собой конкурирующие реакции, осуществляемые в количественно эквивалентной мере. Электроны, теряемые в окислительной полуреакции, должны быть получены в восстановительной полуреакции. Уравнения таких полуреакций можно составить отдельно, а затем скомбинировать, умножив каждое из них на соответствующие коэффициенты, и в результате получить уравнение окислительно-восстановительной реакции, в котором не будет ни приобретаемых, ни теряемых электронов. В качестве примера в табл. 16.1 приведены уравнения нескольких наиболее распространенных полуреакций, в которых участвуют важнейшие окислители и восстановители. Отметим, что в подобных процес-

Таблица 16.1. *Примеры окислительных и восстановительных полуреакций*

Окислитель (раствор)	Полуреакция
HNO_3 (разб.)	$4H^+ + NO_3^- + 3e^- \rightarrow 2H_2O + NO$
HNO_3 (конц.)	$2H^+ + NO_3^- + e^- \rightarrow H_2O + NO_2$
H_2SO_4 (конц.)	$4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightarrow 2H_2O + SO_2$
$Cr_2O_7^{2-}$ (кислый)	$14H^+ + Cr_2O_7^{2-} + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$
MnO_4^- (основной)	$2H_2O + MnO_4^- + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$
MnO_4^- (кислый)	$8H^+ + MnO_4^- + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$
MnO_2 (кислый)	$4H^+ + MnO_2 + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$
ClO_3^- (кислый)	$6H^+ + ClO_3^- + 6e^- \rightarrow Cl^- + 3H_2O$
H_2O_2 (кислый)	$2H^+ + H_2O_2 + 2e^- \rightarrow 2H_2O$
Восстановитель (раствор)	**Полуреакция**
HNO_2	$H_2O + NO_2^- \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + 2e^-$
H_2SO_3	$H_2O + SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^-$
H_2O_2 (кислый)	$H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$
H_2O_2 (основной)	$H_2O_2 + 2OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 2e^-$

сах часто принимает участие кислота или основание, а в некоторых случаях образующиеся в реакции продукты зависят от того, в кислой или основной среде она протекает.

Способность конкретной полуреакции к самопроизвольному протеканию может измеряться электрическим потенциалом E (см. разд. 16.2), возникающим при определенных условиях. Большинство сведений о таких потенциалах установлено для полуреакций, протекающих в водных растворах или в гетерогенных системах, содержащих водную фазу. Так, потенциал окисления металла в процессе

$$\mathrm{M(тв.)} \rightleftarrows \mathrm{M^+(водн.)} + e^-$$

можно выразить через другие, обсуждавшиеся ранее физические свойства металла, составив энергетический цикл, подобный циклу Борна—Габера (см. разд. 10.6). Представим себе, что процесс окисления металла протекает в три стадии: сублимация твердого металла, ионизация газообразного металла и гидратация газообразного иона металла

$$\begin{array}{ccc} \mathrm{M(тв.)} & \xrightarrow{-E} & \mathrm{M^+(водн.)} + e^- \\ \downarrow S & & \uparrow -H \\ \mathrm{M(г.)} & \xrightarrow{I} & \mathrm{M^+(г.)} + e^- \end{array}$$

Для такого цикла должно выполняться следующее энергетическое соотношение:

$$E = H - S - I,$$

где H — теплота гидратации, S — теплота сублимации, а I — энергия ионизации. Рассмотрение этого соотношения показывает, что наибольшая способность к окислению до гидратированных ионов должна быть присуща тем металлам, которые характеризуются большими теплотами гидратации и одновременно малыми теплотами сублимации, а также малыми энергиями ионизации.

Описанный энергетический цикл обычно используется для вычисления теплоты гидратации различных катионов. Действительно, в то время как экспериментальное измерение энергетических составляющих цикла E, S и I не представляет труда, величина H не поддается экспериментальному определению. Ниже приведены вычисленные подобным образом теплоты гидратации некоторых катионов:

	H, ккал/моль
H^+	260
Li^+	125
Na^+	100
K^+	79

Подобно тому как мы составили цикл для окисления металла, можно связать между собой потенциал полуреакции восстановления неметаллического элемента с соответствующими энергетическими величинами. Скажем, полуреакции

$$\tfrac{1}{2}\mathrm{X_2(г.)} + e^- \longrightarrow \mathrm{X^-(водн.)}$$

отвечает энергетический цикл

$$\begin{array}{ccc} \tfrac{1}{2}\mathrm{X_2(г.)} + e^- & \xrightarrow{-E} & \mathrm{X^-(водн.)} \\ \downarrow \tfrac{1}{2}D & & \uparrow -H \\ e^- + \mathrm{X(г.)} & \xrightarrow{-A} & \mathrm{X^-(г.)} \end{array}$$

$$E = H + A - \tfrac{1}{2}D$$

для которого должно выполняться энергетическое соотношение

$$E = H + A - \frac{1}{2}D,$$

где H — теплота гидратации, A — сродство к электрону, а D — энергия диссоциации. Наибольшими потенциалами восстановления, по-видимому, характеризуются неметаллы, обладающие наибольшей теплотой гидратации и сродством к электрону и в то же время наименьшей энергией диссоциации. Потенциалы более сложных окислительных и восстановительных полуреакций отнюдь не так просто поддаются описанию с помощью фундаментальных энергетических величин, как рассмотренные здесь процессы окисления и восстановления металлических и неметаллических элементов. Окислительные и восстановительные потенциалы будут подробнее обсуждаться несколько позже в связи с рассмотрением движущей силы электрохимических процессов.

16.2. Понятия, применяемые для описания электрических явлений

В электрохимии для количественного описания различных факторов используются некоторые понятия, применяемые к электрическим явлениям. По существу электрические явления представляют собой перенос электронов из одной точки пространства в другую, перемещение зарядов в направлении от точки с большей потенциальной энергией к точкам с меньшей потенциальной энергией, концентрацию электронов в той или иной точке пространства и действие других заряженных частиц, находящихся поблизости от них. Величина электрического заряда, перемещаемого из одной точки пространства в другую, измеряется в *кулонах* (1 Кл приблизительно равен $6{,}28 \cdot 10^{18}$ электронов). Электриче-

ский ток, возникающий при прохождении через проводник заряда величиной в 1 Кл за время 1 с, обладает силой 1 А. Таким образом,

Электрический заряд (кулоны) =
= Сила тока (амперы) · Время (секунды)

Единицей измерения разности потенциальной энергии электронов в двух различных точках пространства является *вольт*. Для того чтобы между двумя точками пространства возник электрический ток, между ними должно существовать некоторое напряжение. Для определения напряжения электрического поля используется механический эквивалент потенциальной энергии, единицей измерения которого является *джоуль*; эта единица энергии измеряется работой, которую необходимо выполнить, чтобы на пути длиной 1 м придать телу массой 1 кг ускорение 1 м/с^2. Вольт представляет собой напряжение между двумя точками электрического поля, при перемещении между которыми заряда в 1 Кл выполняется работа в 1 Дж, другими словами, вольт — это разность потенциальной энергии в 1 Дж для $6{,}28 \cdot 10^{18}$ электронов

Напряжение электрического поля (вольты) ×
× Заряд (кулоны) = Энергия (джоули)

В электрохимии приходится иметь дело с проводниками двух типов. Металлические проводники способны пропускать электрический ток, не подвергаясь при этом каким-либо химическим превращениям. Например, если пропускать электрический ток через медную, серебряную или алюминиевую проволоку сколь угодно долгое время, атомы металла будут по-прежнему сохранять свое изначальное строение. Проводники второго типа, называемые электролитами, отличаются тем, что при пропускании электрического тока в них происходит изменение химического состава.

В электрохимии часто встречаются электрические цепи, состоящие из металлических и электролитических проводников, и точка или поверхность контакта между проводниками этих двух типов называется *электродом*. В сущности электрод служит источником или, наоборот, приемником электронов; когда электроны переходят с него в электролит, он называется *катодом*, а когда электроны поступают из электролита на электрод, он называется *анодом* (рис. 16.1). По своей природе электроды могут быть инертными и просто пропускать электроны в электролитический раствор или из него, не подвергаясь при этом какому-либо изменению, но возможны и другие случаи, когда протекание электрического тока через электроды приводит к их растворению в электролите или к осаждению на них вещества в процессе реакции электродов с электролитом. Типичные инертные электроды — платина и углерод; в следующем разделе мы познакомимся также с некоторыми наиболее реакционноспособными металлами, которые являются реагирующими электродами.

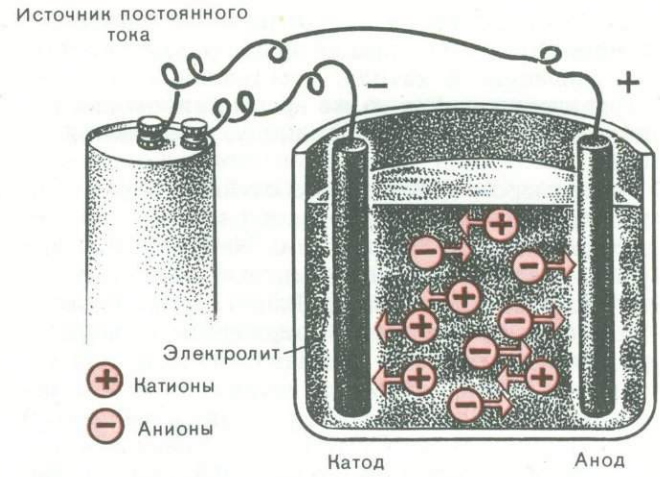


Рис. 16.1. *Устройство электролизера.*

При пропускании электрического тока через электролит в нем происходят определенные изменения, важнейшие из которых — окислительный процесс на аноде и восстановительный процесс на катоде. Процесс, протекающий при пропускании электрического тока через электролит, называется *электролизом*. Помимо химических превращений на каждом из двух электродов, в электролите происходит также миграция ионов: имеющиеся в нем анионы движутся по направлению к аноду, а катионы движутся по направлению к катоду.

При изучении электрохимии мы будем часто сталкиваться с понятием электрического сопротивления. Для наших целей достаточно указать, что сопротивление обычно измеряется в омах и представляет собой отношение напряжения электрического поля (в вольтах) к вызываемому им электрическому току (сила которого измеряется в амперах). В основе этого определения лежит закон Ома, согласно которому сопротивление $R = E/I$, где E — напряжение, а I — сила тока.

16.3. Электролиз

В настоящее время очевидно, что электролиз — это окислительно-восстановительный процесс, полуреакции которого физически отделены друг от друга в результате того, что каждая из

них осуществляется на отдельном электроде. В процессе электролиза катионы, движущиеся по направлению к катоду, восстанавливаются на этом электроде и в то же время анионы, движущиеся по направлению к аноду, окисляются на нем.

Примером одного из простейших электрохимических превращений может служить электролиз расплавленной соли типа NaCl; правда, для этого процесса приходится использовать довольно сложный электролизер. Ванна с электролитом должна быть способна выдерживать температуру, необходимую для расплавления соли (800 °C); впрочем, температуру плавления соли можно несколько понизить путем добавления к ней другой соли (например, Na_2CO_3). Рассматривая электролиз в расплавленной соли NaCl, достаточно принимать во внимание лишь ионы двух типов: Na^+ и Cl^-. Прохождение электрического тока через расплавленную соль (рис. 16.2) обусловливается тремя одновременно протекающими процессами:

1) перемещением ионов Na^+ по направлению к катоду и одновременным перемещением ионов Cl^- по направлению к аноду;

2) восстановлением, происходящим на катоде:

$$Na^+ + e^- \rightarrow Na^0;$$

3) окислением, происходящим на аноде:

$$Cl^- \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + e^-.$$

Результирующая реакция описывается уравнением

$$Na^+ + Cl^- \rightarrow Na^0 + \frac{1}{2}Cl_2.$$

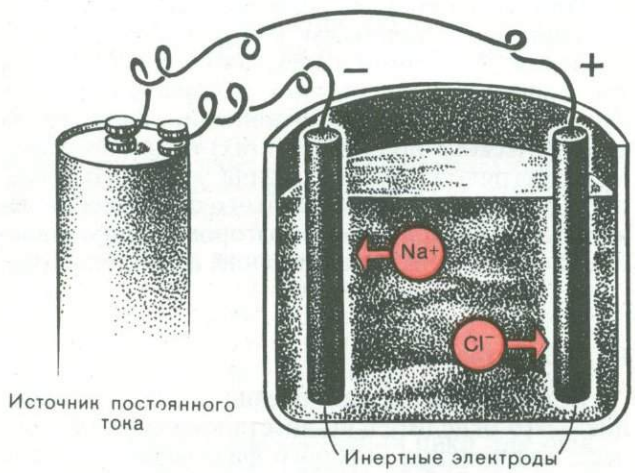


Рис. 16.2. *Электролиз расплавленного* NaCl.

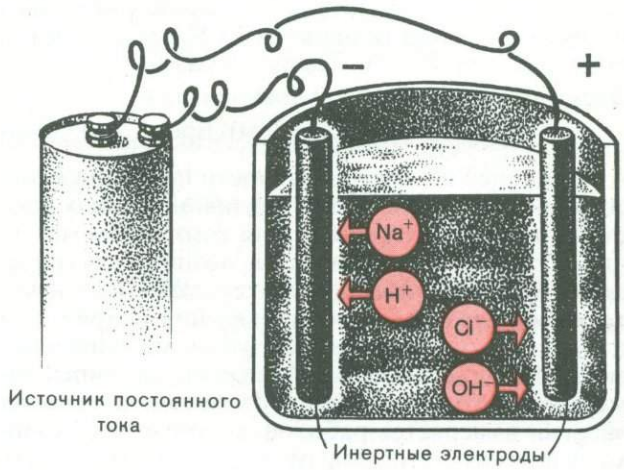


Рис. 16.3. *Электролиз водного раствора* NaCl.

Электрическая цепь, одной из частей которой является электролизер, замыкается в результате образования электронов на аноде, их перемещения во внешней цепи и поглощения электронов на катоде. Перенос электрических зарядов через электролит осуществляется благодаря миграции ионов, а не в результате прохождения электронов.

Хотя для электролиза раствора NaCl требуется значительно более простой электролизер, сам процесс оказывается более сложным из-за возможности окисления или восстановления воды. Прохождение электрического тока через раствор соли (рис. 16.3) обусловливается тремя одновременно протекающими процессами, однако в принципе они могут реализоваться в различных вариантах:

1) перемещением ионов Na^+ к катоду, а ионов Cl^- — к аноду;

2) восстановлением на катоде

$$Na^+ + e^- \rightarrow Na^0$$

или

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-;$$

3) окислением на аноде

$$Cl^- \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + e^-$$

или

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-.$$

В тех случаях, когда на одном и том же электроде возможно протекание двух или большего числа реакций, наиболее вероятной из них оказывается та, для которой требуется наименьшая движущая

сила. В рассмотренном выше примере H_2O восстанавливается гораздо легче, чем Na^+, а Cl^- окисляется гораздо легче, чем H_2O. Поэтому по истечении некоторого времени в результате протекания окислительно-восстановительной реакции раствор в электролизере обогащается ионами OH^-. Описанный процесс лежит в основе электролитического способа получения NaOH из водного раствора NaCl; дополнительными продуктами процесса являются водород и хлор. Процесс описывается двумя указанными ниже полуреакциями и суммарным уравнением:

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$$

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

$$2Cl^- + 2H_2O \rightarrow Cl_2 + H_2 + 2OH^-$$

При электролизе раствора сульфата меди с помощью инертных электродов одновременно происходят три процесса:

1) перемещение ионов Cu^{2+} к катоду и ионов SO_4^{2-} к аноду;

2) восстановление на катоде

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0;$$

3) окисление на аноде

$$2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^-.$$

Результирующая реакция описывается уравнением

$$2Cu^{2+} + 2H_2O \rightarrow 2Cu^0 + 4H^+ + O_2.$$

Появление на катоде только Cu, а на аноде — только O_2 является экспериментальным доказательством того факта, что эти окислительно-восстановительные превращения требуют меньшей движущей силы, чем необходимо для возможных в принципе параллельных реакций — восстановления H_2O на катоде и окисления SO_4^{2-} на аноде.

Практические применения электролиза чрезвычайно разнообразны, и многие из них экономически выгодны. Например, восстановление алюминия почти повсеместно осуществляется в результате электролиза Al_2O_3 в расплаве криолита Na_3AlF_6. Электродные реакции этого процесса описываются следующими уравнениями:

1) восстановление на катоде

$$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al^0,$$

2) окисление на аноде

$$O^{2-} + C \rightarrow CO + 2e^-.$$

Таким образом, при электролизе осуществляется суммарная окислительно-восстановительная реакция

$$2Al^{3+} + 3O^{2-} + 3C \rightarrow 2Al + 3CO.$$

В действительности как анодная, так и катодная реакция этого процесса намного сложнее, чем указано в приведенных выше уравнениях, причем в результате реакции, помимо CO, образуются и другие газы, и в том числе O_2. В процессе электролитического получения алюминия происходит постепенное растворение угольных электродов. В дальнейшем мы познакомимся с другими примерами процессов электролиза.

16.4. Закон Фарадея

Количественное соотношение между протекающим электрическим током и мерой осуществления окислительного и восстановительного процессов при электролизе определяется *законом Фарадея*. Первоначально этот закон был сформулирован в виде двух отдельных законов, однако мы воспользуемся его объединенной формулировкой:

Количество электричества, протекающее через электролит и измеряемое в кулонах (q), *равно произведению числа окисляемых или восстанавливаемых химических эквивалентов вещества* (n) *на число Фарадея* (F). Число Фарадея F, равное 96 490 Кл, представляет собой моль (т. е. $6{,}023 \cdot 10^{23}$) электронов.

Количество электричества, или электрический заряд, протекающий через электролит и измеряемый в кулонах, определяется произведением силы тока I (в амперах) на продолжительность протекания тока $t_2 - t_1$ (в секундах); действительно, амперы (кулоны в секунду), умноженные на секунды, должны давать кулоны.

$$q = I(t_2 - t_1). \qquad (16.1)$$

Предполагается, что электрический ток является постоянным и его сила не изменяется в интервале между моментами t_1 и t_2. Объединяя уравнение (16.1) с выражением закона Фарадея, $q = nF$, получаем важное соотношение

$$q = I(t_2 - t_1) = nF. \qquad (16.2)$$

Исходя из этого выражения можно рассчитать, что если постоянный ток силой 10 А проходит через электролит в течение 500 с, то при этом через последний протекает электрический заряд 50 000 Кл, в результате чего электролизу подвергнется n эквивалентов вещества

$$n = \frac{q}{F} = \frac{50\,000 \text{ Кл}}{96\,490 \text{ Кл/экв.}} = 0{,}518 \text{ экв.}$$

Количество эквивалентов вещества определяется массой окисленного или восстановленного вещества (m), деленной на грамм-эквивалентный вес данного вещества ($m_{экв.}$):

$$n = m/m_{экв.}.$$

Рассмотрим теперь несколько примеров.

Пример 1. Определим, какой электрический заряд (в кулонах) следует пропустить через водный раствор $CuSO_4$, чтобы из него выделить 50,00 г меди, в предположении 100%-ной эффективности процесса.

Решение. Согласно уравнению (16.2), $q = nF$. Число эквивалентов меди, которое должно выделиться по условию, равно $n = m/m_{экв.} = 50{,}00$ г/31,77 г-экв. = 1,576 экв. Следовательно,

$$q = 1{,}576 \text{ экв.} \cdot (96\,490 \text{ Кл/экв.}) = 152\,000 \text{ Кл}.$$

Отметим, что эквивалентный вес двухвалентной меди равен лишь половине ее атомного веса, поскольку для восстановления каждого иона Cu^{2+} до атома меди требуется два электрона.

Пример 2. Определим силу тока, при пропускании которого в течение 1000 с через раствор, содержащий ионы Ag^+, можно выделить из него 5,00 г серебра.

Решение. Преобразуя уравнение (16.2) и полагая, что сила тока при проведении электролиза постоянна, получим

$$I = \frac{nF}{t_2 - t_1} =$$

$$= \frac{5{,}00 \text{ г Ag}}{1000 \text{ с}} \cdot \frac{1 \text{ моль Ag}}{107{,}88 \text{ г Ag}} \cdot \frac{96\,490 \text{ Кл}}{\text{моль электронов}} \cdot$$

$$\cdot \frac{1 \text{ моль электронов}}{1 \text{ моль Ag}} = 4{,}45 \text{ Кл/с} = 4{,}45 \text{ А}.$$

Пример 3. Определим время, необходимое для выделения 10,0 г золота из раствора, содержащего ионы трехвалентного золота (Au^{3+}), при пропускании через него постоянного тока силой 0,500 А.

Решение. Из уравнения (16.2) следует

$$t_2 - t_1 = \frac{nF}{I} =$$

$$= \frac{\frac{10{,}0 \text{ г}}{65{,}7 \text{ г-экв.}} 96\,490 \text{ Кл/экв.}}{0{,}500 \text{ Кл/с}} = 29\,400 \text{ с}.$$

Биография Майкла Фарадея (1791—1867) показывает, чего может достичь упорный и способный человек даже простого происхождения. В возрасте тринадцати лет Фарадей поступил учеником к переплетчику и пристрастился к чтению книг, которые переплетались в мастерской. Несмотря на утомительную работу переплетчика, он начал интересоваться научными вопросами и стал посещать публичные лекции по химии сэра Гемфри Дэви в Королевском институте. Фарадей вел подробные записи лекций Дэви, затем переписывал их, а в конце концов переплел эти записи и подарил их Дэви как выражение своего интереса к химии. Говорят, что величайшим открытием Дэви были вовсе не полученные им впервые несколько новых элементов, а расцветающий гений юного Фарадея. Когда Фарадею исполнилось 22 года, Дэви взял его ассистентом в свою знаменитую лабораторию, несмотря на то что Фарадею недоставало формального научного образования и практического опыта в химии. В 1828 г. Фарадей стал ее руководителем и продолжал оставаться им до самой смерти.

Открытия Фарадея затмили даже славу его знаменитого учителя. Большинство понятий, используемых в настоящее время в электрохимии, было введено Фарадеем в результате талантливо выполненных им экспериментов. В описаниях этих экспериментов впервые появились такие термины, как *электрод, электролит, электролиз, анод, катод, ионы, анионы* и *катионы*. В честь Фарадея, кроме того, названы одна из важнейших электромагнитных единиц — *фарада*, а также электрический эквивалент моля — *число Фарадея*. На современников Фарадея производило большое впечатление не только его научная образованность, но также необычайная приветливость и обаяние его личности.

16.5. Гальванические элементы

Обратимся теперь к той теме электрохимии, которая по своему смыслу как бы противоположна электролизу. Для проведения электролиза необходим внешний источник электрического потенциала, позволяющий осуществлять окислительную и восстановительную реакции на двух электродах. В отличие от этого для создания гальванического элемента выбирают такие электроды и электролитические вещества, которые обладают электрохимической энергией, достаточной для самопроизвольного протекания окислительного и восстановительного процессов. Таким образом, гальванический элемент служит источником электрохимической энергии, и именно по этой причине создаются подобные элементы. Прежде чем перейти к рассмотрению гальванических элементов, имеющих практическое применение, необходимо разобраться в электрохимических принципах их действия.

Если погрузить кусок железа в раствор сульфата меди, то поверхность железа покроется пленкой металлической меди. Это объясняется окислительно-восстановительной реакцией, которая описывается уравнением

$$Fe + Cu^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Cu^0.$$

В этой реакции происходит перенос электронов от железа к ионам меди, иначе, окисление железа и восстановление меди. Если теперь физически разделить эти две полуреакции, погрузив кусок железа в один сосуд с раствором какой-либо соли двухвалентного железа, а раствор сульфата ме-

ди — в другой сосуд, и затем соединить эти два полуэлемента «соляным мостиком» (см. ниже) и правильно подобранными металлическими проводниками, мы получим гальванический, или электрохимический, элемент, изображенный на рис. 16.4. В нем, как и прежде, происходят окисление и восстановление, однако эти две полуреакции физически отделены друг от друга, так что электроны должны протекать по внешней цепи, и это позволяет измерять энергию переноса электронов от железа к меди. Отметим, что железо погружают непосредственно в раствор электролита, а в раствор сульфата меди следует погрузить какой-нибудь инертный электрод, например угольный стержень, чтобы осуществить электрический контакт с раствором. Соляной мостик, разделяющий два полуэлемента, представляет собой электрический проводник, по которому катионы и анионы перемещаются из одного полуэлемента в другой, а металлические проводники, соединяющие электроды с вольтметром, замыкают электрическую цепь. Таким образом, в рассматриваемом гальваническом элементе используется окислительно-восстановительная реакция между железом и медью; напряжение элемента, измеряемое вольтметром, является мерой энергии, с которой происходит эта реакция при реально существующих в растворе ионных концентрациях.

Для обозначения гальванических элементов часто используется символическая запись, чрезвычайно упрощающая их описание. Например,

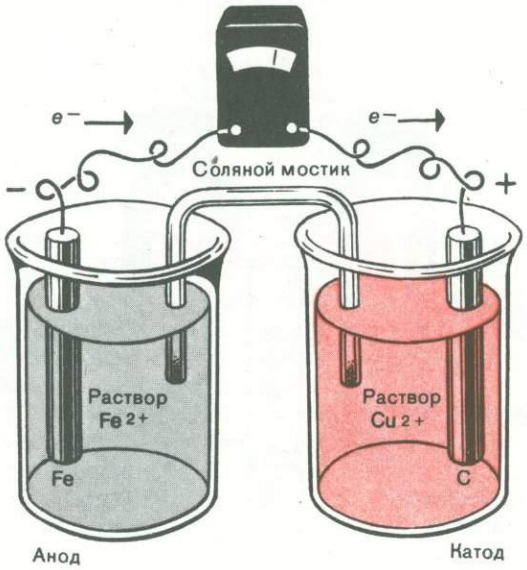


Рис. 16.4. *Электрохимический элемент с железным и медным электродами.*

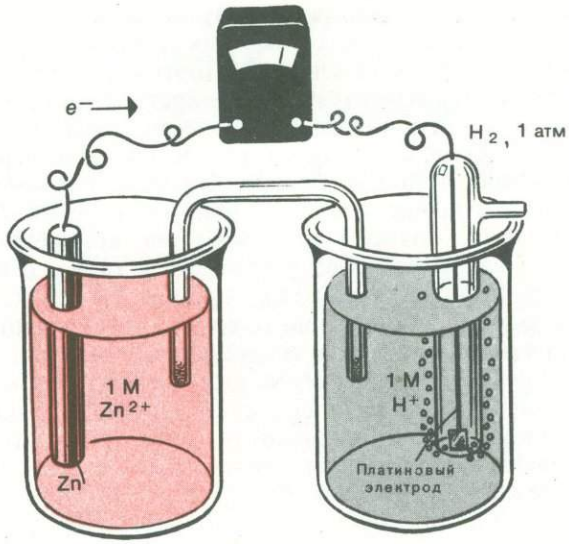


Рис. 16.5. *Электрохимический элемент с цинковым и водородным электродами.*

для обозначения железо-медного элемента, изображенного на рис. 16.4, используется запись

$$Fe\,|Fe^{2+}\,||\,Cu^{2+}\,|\,C.$$

Смысл такой записи, если читать ее слева направо, заключается в следующем; анод, т. е. железный электрод, погружен в раствор, содержащий ионы двухвалентного железа; соляной мостик (||) соединяет первый полуэлемент с раствором, содержащим ионы двухвалентной меди; катод, представляющий собой угольный электрод, завершает этот гальванический элемент. Во внешней цепи электроны перемещаются от анода к катоду.

Путаницы между названиями электродов — анод и катод — легко избежать, если помнить, что окисление (отдача электронов) происходит на аноде, а восстановление (приобретение электронов) происходит на катоде *. Это правило применимо без исключения ко всем электрохимическим элементам.

Способность каждого химического элемента подвергаться в гальваническом элементе окислению или, наоборот, восстановлению может быть установлена экспериментально с помощью прибора, который изображен на рис. 16.5. Гальвани-

*Чтобы не запутаться в терминах, используемых при обсуждении электрохимических процессов, рекомендуется такое мнемоническое правило: **о**кисление происходит на **а**ноде, **а**нионы — **о**трицательные ионы (слова начинаются с гласных); **в**осстановление происходит на **к**атоде, **к**атионы — **п**оложительные ионы (слова начинаются с согласных). — *Прим. перев.*

ческий элемент всегда состоит из двух полуэлементов, один из которых — восстановительный, а другой — окислительный. Поэтому, если требуется измерить потенциал конкретного полуэлемента, его соединяют с другим полуэлементом, потенциал которого уже известен. Тогда, измеряя потенциал полного электрохимического элемента, можно вычислить потенциал исследуемой полуреакции, которая протекает на конкретном электроде. В качестве условного эталона, с которым производится сопоставление всех окислительных и восстановительных полуреакций, принято использовать *стандартный водородный электрод*. Так называется полуэлемент, состоящий из платинового электрода, покрытого платиновой чернью, который погружен в 1 М раствор H^+, насыщенный газообразным H_2 при давлении 1 атм и температуре 25 °С. В стандартном водородном полуэлементе протекает реакция

$$H_2 \rightleftarrows 2H^+ + 2e^-.$$

Поскольку электрохимический потенциал этой обратимой реакции зависит от концентраций ее участников и от температуры, ясно, что действие стандартного элемента должно осуществляться при строго определенных условиях. Стандартному водородному элементу условно приписывается потенциал 0,000 В.

Окислительно-восстановительный потенциал любой полуреакции может быть измерен путем сравнения с потенциалом стандартного водородного электрода. Например, стандартный электродный потенциал цинка можно измерить с помощью прибора, изображенного на рис. 16.5, где цинковый электрод погружен в 1 М раствор Zn^{2+} при 25 °С. Условное обозначение этого электрохимического элемента имеет вид

$$Zn \,|\, 1M\, Zn^{2+} \,\|\, 1M\, H^+ \,|\, H_2(1\text{ атм}) \,|\, Pt,$$

а его электрохимический потенциал равен +0,76В. Знак электрохимического потенциала химического элемента указывает, насколько легко осуществляется окисление или восстановление этого элемента. Цинку условно приписывается положительный потенциал, что говорит о более легком окислении этого элемента по сравнению с водородом. Отрицательный знак потенциала показывает, что вещество восстанавливается легче, чем ион водорода. Например, стандартный электрохимический потенциал меди равен − 0,34 В, и эта величина является мерой окислительно-восстановительной способности меди по отношению к иону водорода. Окислительно-восстановительные потенциалы можно использовать для предсказания полного напряжения гальванических элементов. Например, потенциал гальванического элемента

$$Zn \,|\, 1\,M\, Zn^{2+} \,||\, 1\,M\, Cu^{2+} \,|\, Cu$$

должен быть равен $+0{,}76 - (-0{,}34) = 1{,}10$ В.

Для удобства, помимо стандартного водородного электрода, созданы другие электроды сравнения (одним из них является каломельный электрод), однако их напряжение определяется лишь относительно стандартного водородного электрода. Например, напряжение каломельного электрода

$$Hg \,|\, Hg_2Cl_2, \text{ насыщ. } KCl$$

на 0,2415 В более отрицательно, чем у водородного электрода. Постепенно в электрохимии стали отдавать предпочтение каломельному электроду, так как он очень удобен в работе и обеспечивает высокую воспроизводимость напряжения.

С давних пор одним из наиболее распространенных стандартных электрохимических элементов является кадмиево-ртутный элемент Вестона. Его обозначение

$$Cd(Hg) \,|\, 3CdSO_4 \cdot 8H_2O \,/\, CdSO_4\text{ (насыщ.)} \,|\, Hg_2SO_4 \,|\, Hg.$$

Оба электрода этого элемента погружены в насыщенный раствор сульфата кадмия, а наличие в нем двух твердых солей — гидрата сульфата кадмия и сульфата одновалентной ртути — обеспечивает обратимость и высокую воспроизводимость напряжения. Устройство элемента Вестона изображено на рис. 16.6. При 25 °С электрохимический потенциал элемента Вестона равен 1,01463 В, однако, поскольку отдельные экземпляры этого прибора могут давать несколько отличающиеся напряжения, обычно их подвергают предварительной калибровке (в США это делается Национальным бюро стандартов).

В табл. 16.2 указаны стандартные электрохимические потенциалы некоторых наиболее рас-

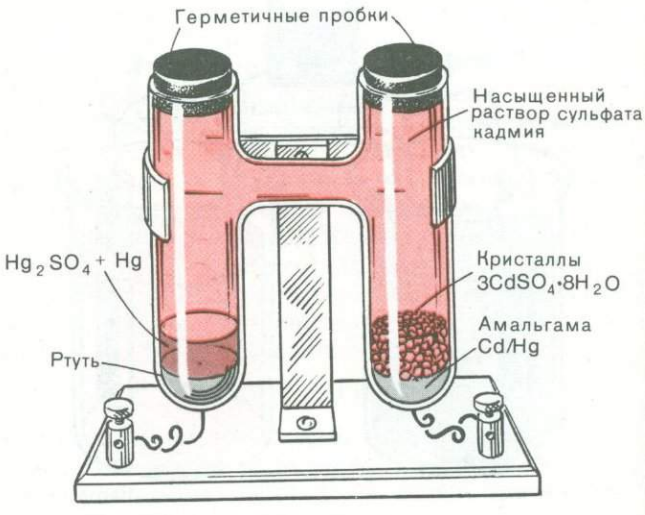


Рис. 16.6. *Стандартный электрохимический элемент Вестона.*

Таблица 16.2. *Стандартные электрохимические потенциалы некоторых элементов при 25°С по отношению к стандартному водородному электроду*

Элемент и электродная реакция	Стандартный потенциал E°, В
$Li \rightleftarrows Li^+ + e^-$	+ 3,045
$K \rightleftarrows K^+ + e^-$	+ 2,925
$Ca \rightleftarrows Ca^{2+} + 2e^-$	+ 2,87
$Na \rightleftarrows Na^+ + e^-$	+ 2,714
$Mg \rightleftarrows Mg^{2+} + 2e^-$	+ 2,37
$Al \rightleftarrows Al^{3+} + 3e^-$	+ 1,66
$Zn \rightleftarrows Zn^{2+} + 2e^-$	+ 0,763
$Fe \rightleftarrows Fe^{2+} + 2e^-$	+ 0,440
$Ni \rightleftarrows Ni^{2+} + 2e^-$	+ 0,250
$Sn \rightleftarrows Sn^{2+} + 2e^-$	+ 0,136
$Pb \rightleftarrows Pb^{2+} + 2e^-$	+ 0,126
$H_2 \rightleftarrows 2H^+ + 2e^-$	0,000
$Cu \rightleftarrows Cu^{2+} + 2e^-$	− 0,337
$2I^- \rightleftarrows I_2 + 2e^-$	− 0,536
$Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + e^-$	− 0,771
$Ag \rightleftarrows Ag^+ + e^-$	− 0,799
$2Br^- \rightleftarrows Br_2 + 2e^-$	− 1,065
$2Cl^- \rightleftarrows Cl_2 + 2e^-$	− 1,359
$Au \rightleftarrows Au^{3+} + 3e^-$	− 1,50
$2F^- \rightleftarrows F_2 + 2e^-$	− 2,65

пространенных элементов. Обращает на себя внимание тот факт, что неметаллы и металлы могут быть расположены в единый ряд, соответствующий легкости их окисления*. Этот ряд начинается элементами (верхняя часть табл. 16.2), которые обладают наибольшей окислительной способностью, и оканчивается элементами (нижняя часть таблицы), которые обладают наибольшей восстановительной способностью. Принято указывать напряжение окислительно-восстановительных процессов, приписывая ему определенный знак, как это сделано в табл. 16.2. Например, потенциал восстановления хлорид-иона при нормальных условиях равен + 1,359 В; это напряжение соответствует полуреакции $Cl_2 + 2e^- \rightleftarrows 2Cl^-$. Приведенные данные показывают, что Cl_2 является лучшим окислителем, чем H^+, так как присоединение электронов к хлору сопровождается выделением значительно большей электрохимической энергии.

Существуют способы, позволяющие измерять электрохимический потенциал и для более сложных окислительно-восстановительных реакций. Например, установлено, что стандартный окислительный потенциал свинца в присутствии сульфатных ионов в реакции

$$Pb + SO_4^{2-} \rightleftarrows PbSO_4 + 2e^-$$

равен 10,36 В, а стандартный окислительный потенциал полуреакции

$$MnO_2 + 2H_2O \rightleftarrows MnO_4^- + 4H^+ + 3e^-$$

равен − 1,586 В.

Путаница со знаками электрохимических потенциалов устраняется, если запомнить, что в химии лишь условно принято использовать положительные значения напряжений для элементов, потенциал *окисления* которых *превышает* потенциал водорода. Элементам, расположенным в электрохимическом ряду напряжений ниже водорода (см. табл. 16.2), приписываются отрицательные напряжения, так как их потенциал окисления меньше, чем у водорода.

Забегая несколько вперед, отметим, что, как следует из табл. 18.1, потенциалы *восстановления* нередко могут иметь знак, обратный указанному в табл. 16.2; дело в том, что химические уравнения в таблице потенциалов восстановления соответствуют восстановительным реакциям (с приобретением электронов), идущим в противоположном направлении по сравнению с окислительными реакциями (с потерей электронов). Так, например, стандартный потенциал реакции $2F^- \rightleftarrows F_2 + 2e^-$ равен − 2,65 В, в то время как для реакции $F_2 + 2e^- \rightleftarrows 2F^-$ он равен + 2,65 В.

Напомним, что электродные реакции обратимы и их способность самопроизвольно протекать в одном направлении (измеряемая потенциалом) в определенном смысле обратна способности этих реакций протекать в противоположном направлении. Поэтому при записи электродной реакции в обратной последовательности ее потенциал должен изменять знак.

Напряжение гальванического элемента может изменяться в зависимости от концентрации находящегося в нем электролита. Например, изменяя концентрацию ионов цинка в цинковом полуэлементе, мы сместим, согласно принципу Ле Шателье, равновесие между цинком и ионами цинка, и вследствие этого изменится электродный потенциал цинка. При $[Zn^{2+}] = 1$ моль/л стандартный потенциал этого электрода равен + 0,76 В, но при уменьшении $[Zn^{2+}]$ равновесие $Zn \rightleftarrows Zn^{2+} + 2e^-$ смещается в правую сторону, а поскольку электродный потенциал является мерой способности реакции к самопроизвольному протеканию, ясно, что в данной ситуации он должен возрасти. Количественно эта закономерность выражается *уравнением Нернста*

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q, \qquad (16.3)$$

где E — потенциал элемента, E^0 — его стандартный потенциал, R — универсальная газовая постоянная, которая должна быть выражена в джоулях на градус, T — абсолютная температура, n — число электронов, входящее в стехиометрическое уравнение электрохимической реакции (т. е. изменение степени окисления), F — число Фа-

*Этот ряд называется *электрохимическим рядом напряжений* элементов.— *Прим. перев.*

радея и Q — соотношение концентраций ионов в электрохимическом элементе. Это соотношение имеет вид, подобный уравнению для константы равновесия K. Например, в электрохимическом элементе Zn = Cu протекает реакция

$$Zn + Cu^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + Cu,$$

и, следовательно, выражения для K и Q имеют вид

$$K = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \text{ и } Q = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}.$$

Однако между величинами K и Q имеется принципиальное отличие: в то время как выражение для K относится к равновесным условиям, соотношение для Q справедливо при любых условиях и определяется реально существующими концентрациями ионов в электрохимическом элементе.

Дело в том, что член, содержащий Q, появляется в уравнении Нернста на основании приблизительно тех же соображений, которые приводят к выражению для константы равновесия K. Поэтому, скажем, для электрохимического элемента, в котором протекает реакция

$$Cd + 2Ag^{+} \rightleftarrows Cd^{2+} + 2Ag,$$

величина Q должна иметь вид

$$Q = \frac{[Cd^{2+}]}{[Ag^{+}]^2}.$$

Такой же вид имеет выражение для константы равновесия K рассматриваемой реакции, однако численная величина этой константы определяется равновесными концентрациями ионов, в то время как численная величина Q определяется концентрациями ионов, существующими в растворе в данный момент.

Более того, оказывается, что, чем больше разность между численными значениями величин K и Q, тем больше полезная электрохимическая энергия, которую удается извлечь из гальванического элемента. Это утверждение более обстоятельно рассматривается в гл. 17.

Применим уравнение Нернста к какому-нибудь конкретному случаю. Например, в гальваническом элементе Zn-Cu при нормальных условиях

$$[Zn^{2+}] = [Cu^{2+}] = 1 \text{ M}.$$

Следовательно, $Q = 1$, $\ln Q = 0$ и, таким образом, $E = E^0$. Но если $[Zn^{2+}] = 0{,}1$ М, то $Q = 0{,}1 \text{ M}/1M = 0{,}1$ и из уравнения (16.3) получается такое выражение:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{0{,}1}{1}.$$

Подставляя в это выражение численные величины, получим

$$E = (0{,}763 + 0{,}337) - \frac{(8.314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1})(298 \text{ К})}{n \ 96\,490 \text{ Кл/моль электронов}} 2{,}303 \lg 0{,}1,$$

$$E = 1{,}100 \text{ В} - \frac{0{,}0591 \text{ Дж}}{n \text{ Кл}} \lg 0{,}1.$$

Поскольку в окислительно-восстановительной реакции, протекающей в данном электрохимическом элементе, происходит перенос 2 электронов, $n = 2$, и, следовательно,

$$E = 1{,}100 + 0{,}0295 = 1{,}1295 \text{ В}.$$

Таким образом, мы видим, что при уменьшении концентрации ионов Zn^{2+} происходит возрастание напряжения электрохимического элемента Zn = Cu.

При обсуждении свойств растворов мы уже указывали (в разд. 12.7, 13.7 и 15.2), что их экспериментально наблюдаемые свойства не вполне точно описываются концентрациями. По этой причине концентрации ионов электролита в гальванических элементах следует, строго говоря, заменить активностями, т. е. концентрациями, умноженными на коэффициенты активности.

Концентрация электролита в окислительно-восстановительной реакции, протекающей в электрохимическом элементе, оказывает непосредственное влияние на его напряжение. Учитывая этот факт, можно создать элемент, электроды которого идентичны и погружены в одинаковый электролит, но с различной концентрацией ионов. На рис. 16.7 изображен подобный *концентрационный* гальванический элемент, имеющий состав $Zn \,|0{,}01 \text{ M } Zn^{2+}\,||\,1 \text{ M } Zn^{2+}\,|\,Zn$. Согласно уравнению Нернста, напряжение этого элемента описывается следующим выражением:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Zn_1^{2+}]}{[Zn_2^{2+}]} = \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{1}{0{,}01} = 0{,}059 \text{ В}.$$

В расчетах, относящихся к концентрационным электрохимическим элементам, величина Q определяется соотношением концентраций ионов в каждом из двух полуэлементов.

В предыдущей главе уже упоминалось об устройстве для измерения концентрации ионов водорода, которое называется pH-метром. Основная часть этого прибора — стеклянный электрод, вставленный в стеклянную мембрану, которая разделяет два полуэлемента с различными концентрациями ионов водорода. Стеклянная мембрана имеет особый состав, обеспечивающий сильную зависимость ее ионной проводимости

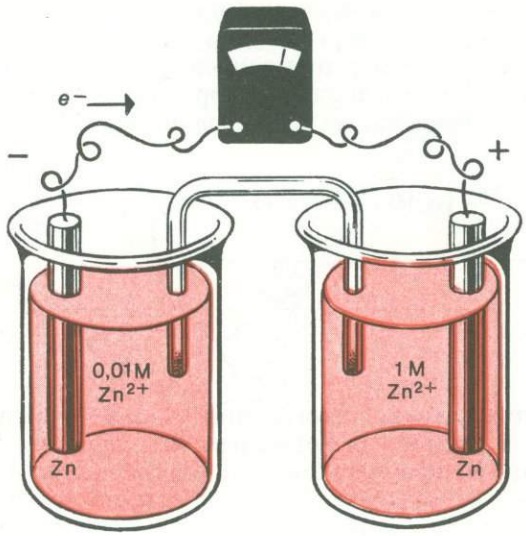


Рис. 16.7. *Концентрационный цинковый электрохимический элемент.*

от концентрации ионов H^+ в растворе, с которым она находится в контакте. Указанные полуэлементы в свою очередь соединены с описанным выше каломельным электродом. Устройство pH-метра показано на рис. 16.8. Поскольку в основе этого прибора лежит концентрационный электрохимический элемент, его напряжение должно определяться уравнением Нернста (16.3)

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[H^+]^*}{[H^+]}. \qquad (16.4)$$

Концентрация ионов водорода внутри стеклянной мембраны, $[H^+]$, остается постоянной, а концентрация ионов водорода в исследуемом растворе с внешней стороны мембраны, $[H^+]^*$, представляет собой переменную величину. Преобразуя уравнение (16.4) и учитывая постоянство $[H^+]$ внутри стеклянной мембраны, подставим в него численные значения величин, входящих в член RT/nF.

$$\frac{E - E^0}{0{,}059} = -\lg [H^+]^* = \text{pH}.$$

Левая часть этого уравнения определяет напряжение электрохимического элемента, которое может быть (после надлежащего усиления вызванного им тока) измерено по шкале, прокалиброванной в единицах pH. Первоначально pH-метр должен быть прокалиброван с помощью растворов с известными pH, так как в нашем распоряжении нет другого надежного средства определения E^0. После этого, измеряя pH какого-либо раствора, мы, по существу, измеряем напряжение концентрационного электрохимического элемента, содержащего ионы водорода в двух различных концентрациях. Строго говоря, определяемый при этом водородный показатель (pH) нельзя считать непосредственно связанным с напряжением концентрационного электрохимического элемента, поскольку (как уже упоминалось выше, и в частности в разд. 13.7) в уравнение Нернста должны входить не молярные концентрации, а соответствующие активности ионов. Тем не менее, хотя с помощью pH-метра измеряются вовсе не молярные концентрации (а активности) ионов H^+, этот прибор широко используется для определения pH растворов.

Может показаться, что в некоторых pH-метрах имеется всего один электрод. Однако на самом деле такой «электрод» представляет собой пару электродов, подобных изображенным на рис. 16.8, но вставленных в одну оболочку. Внимательно, рассматривая такой сложный «электрод», можно увидеть, что внутри него имеются две свинцовые проволочки, одна из которых ведет к эталонному электроду, а другая — к электроду со стеклянной мембраной.

Соединяя друг с другом два одинаковых полуэлемента, один из которых нагрет до более высокой температуры, чем другой, можно получить

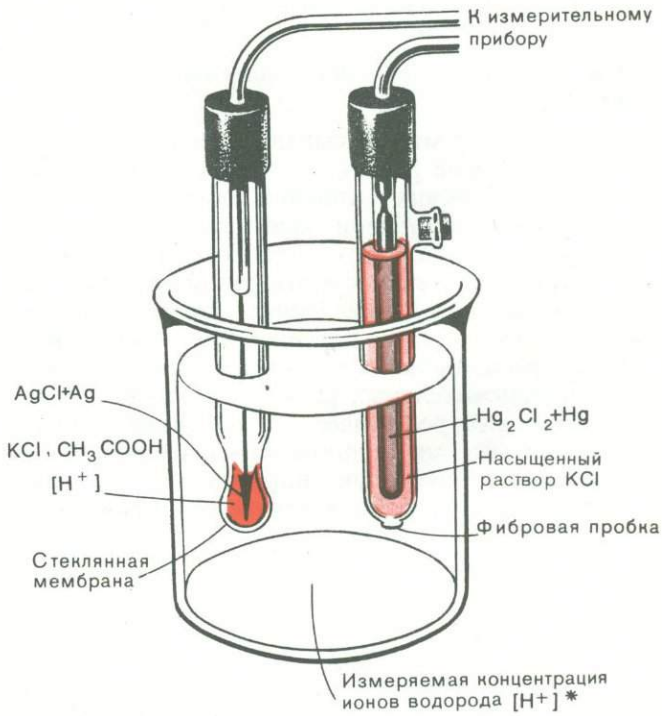


Рис. 16.8. *Устройство* pH-*метра.*

так называемый *термогальванический элемент*, принцип действия которого ясен из уравнения Нернста. Например, присоединив полуэлемент, состоящий из медного электрода в 0,05 М растворе $CuSO_4$, к такому же полуэлементу, можно получить напряжение около 0,1 В, если поддерживать один полуэлемент при температуре 0 °С, а другой — при 95 °С. При одинаковой температуре обоих полуэлементов напряжение возникает, если освещать один из электродов сильным источником света*, в то время как второй электрод остается неосвещенным. В этом случае получается так называемый *фотогальванический элемент*.

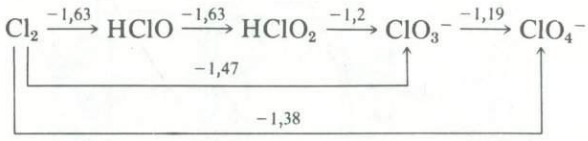
Электрохимия, как, впрочем, и многие другие разделы химии, может показаться окончательно завершенной наукой. В самом деле, Дэви, Фарадей, Нернст и другие ученые разработали теорию и методологию электрохимии еще в прошлом столетии, и иногда создается впечатление, что в дальнейшем их основополагающие открытия лишь использовались применительно к новым объектам исследования. Такая точка зрения глубоко ошибочна. Сегодня изучением электрохимии занимается гораздо больше химиков, чем когда-либо прежде. Они пытаются применить основные законы электрохимии ко многим чрезвычайно интересным проблемам. К числу таких проблем относятся, в частности, прямое превращение топливных веществ, например угля и природного газа, в электрическую энергию; разработка специальных аккумуляторов для создания электроавтомобиля; накопление и передача электроэнергии при очень высоких и, наоборот, очень низких температурах; изучение влияния мельчайших примесей на электрические свойства твердых веществ и другие вопросы.

16.6. Окислительно-восстановительные потенциалы

До сих пор мы описывали окислительно-восстановительные реакции только с помощью их стехиометрических уравнений. Обратимся теперь к обсуждению степени завершенности химических реакций подобного типа. В табл. 16.2 по существу указана способность различных химических элементов к окислению, определяемая их электрохимическим потенциалом. Существует несколько условных способов записи окислительно-восстановительных реакций и соответствующего им электрохимического потенциала. Один из них называется методом Латимера. Например, окисление цинка при нормальных условиях описывается, согласно этому методу, уравнением

$$Zn \xrightarrow{0,76} Zn^{2+},$$

где над стрелкой указан стандартный электрохимический потенциал реакции. В более сложных случаях, например при записи изменения степеней окисления хлора при нормальных условиях составляются так называемые *диаграммы Латимера*



На диаграммах такого типа указывается лишь общая химическая форма рассматриваемого элемента. Чтобы установить напряжение, соответствующее различным окислительно-восстановительным превращениям элемента, необходимо еще учесть изменение его степени окисления, т. е. величину n, входящую в уравнение (16.3). Простой способ проверки диаграммы Латимера заключается в умножении электрохимического потенциала каждой стадии окисления E° на соответствующее этой стадии изменение степени окисления n. Например, для четырех стадий приведенной выше диаграммы произведение $E^\circ \cdot n$ равно соответственно $-1,63$, $-3,26$, $-2,40$ и $-2,38$ В, что дает в сумме $-9,67$ В. Окислительному процессу, приводящему от Cl(0) непосредственно к Cl(VII), отвечает произведение $E^\circ \cdot n = -1,38 \cdot 7 = -9,66$ В. Удобство таких диаграмм заключается в том, что они содержат в сжатой форме большую информацию.

Умножение электрохимического потенциала E°, указываемого на диаграмме Латимера, на изменение степени окисления элемента основано на термодинамических соображениях, имеющих более общий характер, чем уравнение Нернста. Эти соображения подробно излагаются в гл. 17. Здесь достаточно указать, что движущая сила электрохимической реакции, называемая *изменением свободной энергии* ΔG°, связана с напряжением E° гальванического элемента уравнением $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$. Поскольку число Фарадея F представляет собой постоянную, изменение свободной энергии пропорционально произведению nE°.

Недавно Фрост предложил использовать термин *вольт-эквивалент* (ВЭ) для обозначения произведения стандартного окислительного потенциала E° рассматриваемого химического элемента на его степень окисления. Например, стандартный окислительный потенциал полуреакции

$$6H_2O + N_2 \rightarrow 2NO_3^- + 12H^+ + 10e^-$$

равен $-1,25$ В. На *диаграмме Фроста*, изображенной на рис. 16.9, иону нитрата соответствуют степень окисления $+5$ и вольт-эквивалент ВЭ $= 1,25 \text{ В} \cdot 5 = 6,25$ В. Разумеется, N_2 соответствует нулевое значение вольт-эквивалента, так

*Очевидно, длина волны такого света должна быть достаточно малой, чтобы он обладал энергией, необходимой для осуществления фотоэффекта (см. разд. 4.7).— *Прим. перев.*

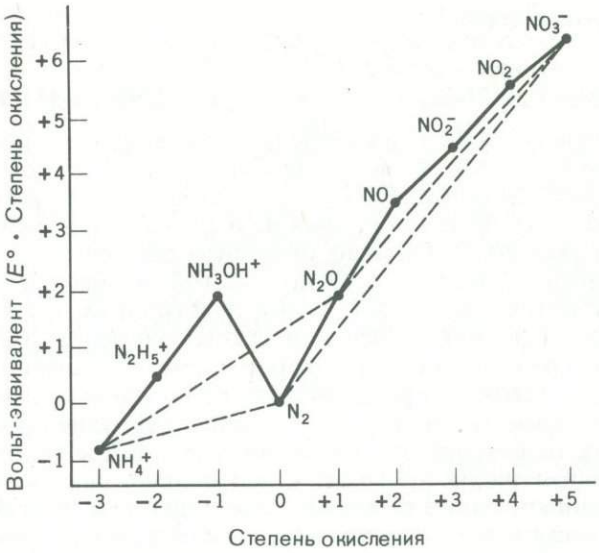


Рис. 16.9. *Диаграмма Фроста для азота в кислом растворе.*

как в элементарном состоянии азот имеет степень окисления 0. Потенциал, отвечающий какому-либо изменению окислительного состояния элемента, определяется отрицательным тангенсом угла наклона прямой, которая соединяет два соответствующих состояния на диаграмме Фроста. Например, тангенс угла наклона прямой, соединяющей на диаграмме точки для N_2 и NO_3^-, равен $6{,}25/5 = 1{,}25$, и, следовательно, потенциал окисления N_2 до NO_3^- должен быть равен $-1{,}25$В. Потенциалы восстановления определяются тангенсом угла наклона прямой, проведенной от более высокого состояния окисления к более низкому. Тангенс угла наклона прямой, идущей от NO_3^- к N_2, и, следовательно, потенциал восстановления при переходе от NO_3^- к N_2 равен $+1{,}25$ В.

Диаграммы Фроста для отдельных элементов дают много полезной информации. Помимо основных линий, соответствующих наблюдаемым реакциям, на них можно провести дополнительные линии для предполагаемых реакций и определить соответствующие потенциалы восстановления. Кроме того, сравнивая наклон различных линий, легко оценить возможность взаимодействия между различными веществами. Так, например, на глаз видно, что наклон прямой, соединяющей NO_3^- с N_2, превышает наклон прямой, которая соединяет NH_4^+ с N_2. На этом основании можно сделать вывод, что NO_3^-, очевидно, будет окислять NH_4^+ до N_2. Однако наклоны прямых $NO_3^- — N_2O$ и $NH_4^+ — N_2O$ показывают, что при реакции между NH_4^+ и NO_3^- может образовываться также N_2O.

Недостаток диаграмм Фроста (как и всякой информации, получаемой на основе использования окислительно-восстановительных потенциалов) заключается в том, что они способны лишь отделить принципиально возможные реакции от невозможных. С их помощью нельзя установить, какая из возможных реакций окажется предпочтительной (т. е. будет протекать в более благоприятных условиях), как нельзя и указать — будет ли данная реакция протекать вообще. Такую информацию дает энергия активации реакции (см. гл. 13), поскольку именно эта характеристика реакции определяет скорость ее протекания. Проблема установления связи между вольт-эквивалентом окислительно-восстановительной реакции и ее движущей силой будет более подробно обсуждаться в гл. 17. В приведенном выше примере твердый NH_4NO_3 при повышении температуры дает N_2O

$$NH_4NO_3 \xrightarrow{\Delta} N_2O + 2H_2O.$$

Для получения N_2 необходимо очень сильное нагревание N_2O. Ни одна из этих реакций не протекает при нормальных условиях в водном растворе.

На рис. 16.10 изображена диаграмма Фроста для нескольких элементов. В последующих главах нам встретится ряд случаев, когда для рассмотрения окислительно-восстановительных потенциалов конкретных химических систем привлекаются как диаграммы Фроста, так и диаграммы Латимера.

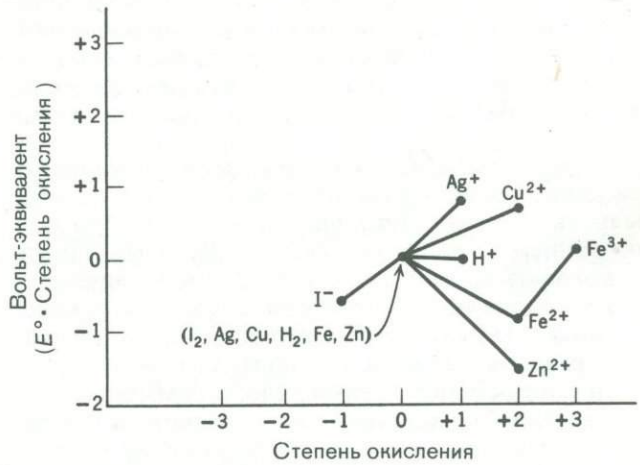


Рис. 16.10. *Диаграмма Фроста для нескольких элементов в 1 М растворе* H^+.

16.7. Практическое использование электрохимических процессов

Важнейшим применением электролиза является извлечение с его помощью ряда химических элементов из природного сырья. Например, хлор, водород и натрий получают путем электролиза соляных растворов или расплавленного NaCl. Почти весь вырабатываемый в настоящее время алюминий — продукт электролиза раствора Al_2O_3 в расплаве криолита. Расплавленный $MgCl_2$ путем электролиза превращается в магний и хлор.

Окончательная стадия получения меди — ее электрорафинирование. В этом электролитическом процессе неочищенная медь играет роль анода, а катодом служит лист высокоочищенной меди. Элементы с более низким, чем медь, электрохимическим потенциалом, как, например, серебро и золото, неспособны окисляться на аноде и стекают с него на дно ванны, а элементы, имеющие более высокий электрохимический потенциал по сравнению с медью, не могут восстанавливаться на катоде. Процесс ведется так, что только медь окисляется на аноде и восстанавливается на катоде, где благодаря этому получается медь высокой степени чистоты.

Процесс электроосаждения металлов основан на общих законах электрохимии, однако для нанесения хороших покрытий необходимо соблюдать столько мер предосторожности, что эта техника порой граничит с искусством. Хорошего серебряного покрытия трудно добиться при работе с растворами Ag^+, однако цианидный комплекс серебра $Ag(CN)_2^-$ позволяет поддерживать очень низкую равновесную концентрацию ионов Ag^+, благодаря чему достигается осаждение серебра равномерным и плотно прилегающим слоем. В других случаях для обеспечения высоких свойств электропокрытий приходится вводить в раствор, из которого ведется электроосаждение, такие добавки, как сахар, крахмал и мочевина.

Среди гальванических элементов, получивших большое практическое применение, следует упомянуть *элемент Лекланше*, известный всем под названием *сухого элемента*. Цинковый сосуд, в котором помещается этот элемент, представляет собой анод; катодом служит угольный стержень. На катоде происходит довольно сложная реакция. Электролит содержит мелко размельченный MnO_2, а также хлорид аммония; оба эти вещества участвуют в восстановительной реакции. Анодную и катодную реакции, протекающие в элементе Лекланше, обычно описывают уравнениями

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-,$$

$$2MnO_2 + 2NH_4^+ + 2e^- \rightarrow Mn_2O_3 + 2NH_3 + H_2O.$$

Выделяющийся на катоде аммиак образует с ионами цинка, возникающими на аноде, комплексный ион $Zn(NH_3)_4^{2+}$, и элемент может действовать до тех пор, пока не израсходуется один из реагентов. Обычно цинковую оболочку элемента делают достаточно толстой, чтобы предотвратить вытекание из нее электролита. Казалось бы, при нагревании сухого элемента или выдерживании его некоторое время в разомкнутом состоянии произойдет его регенерация, однако таким путем достигается лишь диффузия продуктов реакции от электродов, где повышение их концентрации приводит к перенапряжению, или возникновению обратного потенциала, который препятствует протеканию прямой реакции. Таким образом, сухой элемент невозможно регенерировать или перезарядить, и поэтому его называют *первичным элементом*.

Перенапряжение характеризует отклонение от условий равновесия в электрохимическом элементе. Оно представляет собой просто дополнительное напряжение сверх того, которое теоретически необходимо для процесса электролиза. Когда на электроде происходит растворение или, наоборот, осаждение металла, перенапряжение обычно очень невелико, однако, если в электродной реакции принимают участие газы, перенапряжение может достигать величины порядка 1 В. Например, стандартный потенциал водородного электрода равен 0,0 В. Однако, чтобы на ртутном электроде мог с достаточной скоростью выделяться газообразный H_2, необходимо создать перенапряжение 1,1 В. Вместе с тем перенапряжение водорода на платинированной платине не превышает 0,05 В. В электрохимических элементах перенапряжение приводит, наоборот, к снижению напряжения элемента относительно теоретически предсказываемого, или равновесного, значения.

Вторичными элементами называются электрохимические элементы, основанные на легко обратимых электродных реакциях. Наиболее известным элементом такого типа является *свинцовый аккумулятор*. На его электродах происходят обратимые реакции окисления и восстановления свинца

$$Pb(\text{тв.}) + SO_4^{2-} \rightleftarrows PbSO_4(\text{тв.}) + 2e^- \text{ (на аноде)}$$

$$PbO_2(\text{тв.}) + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightleftarrows PbSO_4(\text{тв.}) + 2H_2O \text{ (на катоде)}$$

$$Pb(\text{тв.}) + PbO_2(\text{тв.}) + 4H^+ + 2SO_4^{2-} \overset{\text{Разрядка}}{\underset{}{\leftrightarrows}} 2PbSO_4(\text{тв.}) + 2H_2O$$

Электролитом в полностью заряженном свинцовом аккумуляторе является серная кислота (уд. вес 1,275). При работе свинцового аккумулятора

сульфатные ионы и ионы свинца на каждом из электродов образуют сульфат свинца, и это понижает концентрацию серной кислоты в электролите. Поэтому удельный вес электролита позволяет судить о степени расходования запасенной в нем электрохимической энергии. После перезарядки свинцового аккумулятора исходный удельный вес сернокислого электролита восстанавливается.

Элемент Эдисона состоит из железного электрода и электрода из диоксида никеля, погруженных в щелочной электролит. На электродах протекают обратимые реакции, описываемые уравнениями

$$Fe + 2OH^- \rightleftarrows Fe(OH)_2 + 2e^- \text{ (на аноде)},$$

$$NiO_2 + 2H_2O + 2e^- \rightleftarrows Ni(OH)_2 + 2OH^- \text{ (на катоде)}.$$

Приведенные полуреакции показывают, что при работе аккумулятора концентрация основания в электролите не изменяется. Железо-никелевый аккумулятор значительно легче свинцового и может храниться в заряженном состоянии не разрушаясь.

Для ряда специальных целей разработаны также другие перезаряжаемые элементы, удовлетворяющие требованиям миниатюризации. В качестве примера можно привести перезаряжающийся элемент со щелочным электролитом для электробритвы или электрической зубной щетки. Обратимые электродные реакции в таком элементе напоминают реакции в элементе Эдисона.

Развитие космической техники привело к разработке серебряно-цинкового аккумулятора, который нашел также широкое применение для гоночных автомобилей. В этом аккумуляторе используются хорошо известные электрохимические реакции, протекающие в 40%-ном растворе KOH.

На аноде осуществляется реакция

$$Zn + 2OH^- \rightleftarrows Zn(OH)_2 + 2e^-,$$

а на катоде

$$2e^- + Ag_2O + H_2O \rightleftarrows 2Ag + 2OH^-.$$

Обе реакции протекают в прямом направлении (слева направо) при разрядке батареи и в обратном направлении на стадии ее зарядки.

Хотя такой аккумулятор значительно дороже обычного свинцового кислотного аккумулятора, он на 70% легче последнего. Напряжение серебряно-цинкового аккумулятора 1,59 В.

В последнее время затрачиваются большие усилия на создание так называемых *топливных элементов*, т. е. электрохимических элементов, требующих в процессе своего действия постоянного расходования электродного вещества. В одном из простейших топливных элементов происходит поглощение водорода и кислорода в присутствии щелочного раствора. Газы поступают в элемент сквозь пористые угольные электроды. Электродные полуреакции описываются уравнениями

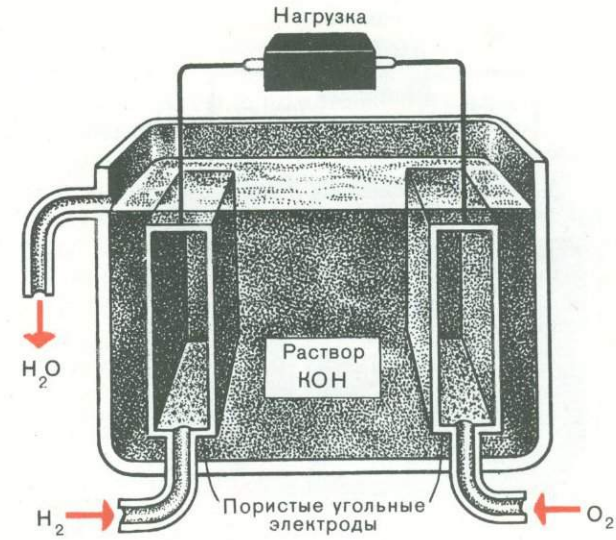


Рис. 16.11. *Топливный электрохимический элемент на водороде и кислороде.*

$$2H_2 + 4OH^- \rightarrow 4H_2O + 4e^-$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$$

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

Устройство водородно-кислородного топливного элемента показано на рис. 16.11. В подобных элементах используют также многие другие топлива. В качестве окисляемых на аноде веществ можно применять газообразные углеводороды, а кислорода, содержащегося в воздухе, вполне достаточно для обеспечения катода электродным веществом. Предполагаемый коэффициент полезного действия промышленных топливных элементов должен вдвое превосходить КПД обычных паровых турбин и двигателей внутреннего сгорания.

Недавно создан биологический топливный элемент, в котором используются ферменты и мембраны, обладающие селективной проницаемостью для анионов и катионов. В одном из вариантов такого элемента фермент гидролизует амид (см. гл. 28), разлагая его на ионные составляющие

$$RCONH_2 + H_2O \rightarrow RCOO^- + NH_4^+.$$

Селективная мембрана представляет собой твердое, пористое вещество, на внутренней поверхности пор которого находятся фиксированные ионы, позволяющие диффундировать сквозь поры лишь ионам противоположного знака. На рис. 16.12 схематически показано устройство подобного топливного элемента.

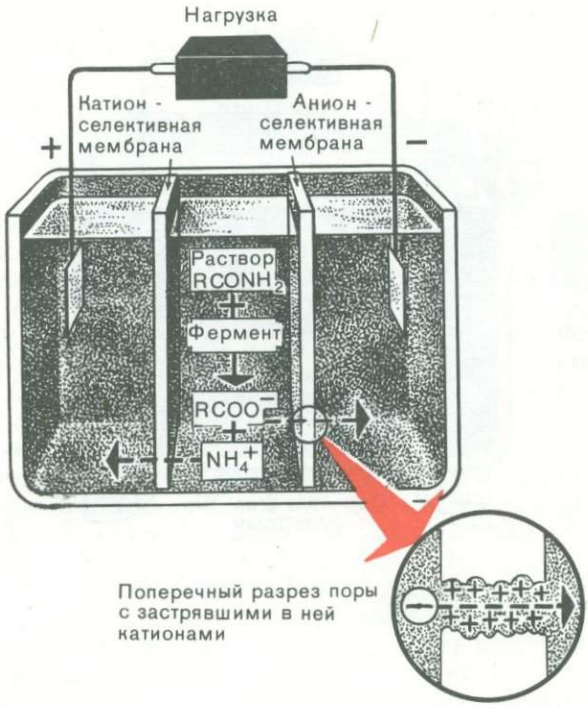


Рис. 16.12. *Биологический топливный элемент.*

16.8. Коррозия

В повседневной жизни мы часто встречаемся с металлами, которые реагируют с окружающей средой. Серебро тускнеет, железо ржавеет, медь и бронза постепенно покрываются пáтиной, на алюминии появляется пленка оксида (образующаяся на его поверхности чрезвычайно тонкая пленка оксида алюминия предохраняет металл от дальнейшей реакции), а цинк, свинец и даже нержавеющая сталь постепенно теряют свой металлический блеск, подвергаясь коррозии. Лишь золото и платина — металлы, расположенные в самом конце электрохимического ряда напряжений, — не подвергаются атмосферному воздействию.

Процесс коррозии можно рассматривать как способность металлов возвращаться к своему естественному состоянию или переходить в определенные соединения, подобные рудам этих металлов. Однако, если вникнуть в эту проблему глубже, оказывается, что коррозия представляет собой электрохимическое явление, во многом напоминающее химические процессы, которые протекают в гальваническом элементе с замкнутой электрической цепью. Напряжение такого элемента определяется концентрацией электролита, наличием достаточного количества электродных веществ и электрохимическим потенциалом электродов, однако оно может уменьшаться в результате накопления продуктов реакции.

Наиболее распространенный тип коррозии — ржавление железа. Этот процесс может зависеть от множества факторов, но здесь мы рассмотрим лишь несколько наиболее важных из них. Железо (или сталь) особенно сильно подвержено коррозии, так как его поверхность обладает высокой реакционной способностью и имеет гетерогенное строение. В электрохимическом отношении железо представляет собой довольно сильно электроположительный элемент по сравнению с водородом, кислородом и другими составляющими атмосферы. Поэтому железо обладает свойствами анода по отношению к примесям, ненапряженным участкам поверхности и другим точкам катодного характера на поверхности металла. Электродные реакции, чаще всего происходящие в процессе ржавления железа и схематически изображенные на рис. 16.13, описываются уравнениями

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \quad \text{(на аноде)},$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \quad \text{(на катоде)},$$

$$2H_2O + O_2 + 4e^- \rightarrow 4OH^- \quad \text{(на катоде)}.$$

В дальнейшем происходит окисление иона Fe^{2+} до Fe^{3+} атмосферным кислородом. Окончательным продуктом ржавления железа является гидратированный оксид трехвалентного железа, который обладает автокаталитическими свойствами, ускоряя процесс коррозии. Исследование указанных выше электродных реакций показывает, что скорость их протекания определяется главным образом концентрацией кислорода, pH среды, а также ее влажностью. Процесс ржавления железа усиливается также в присутствии различных электролитов, под воздействием блуждающих электрических токов, неоднородных механических напряжений и нагрузок в металле и неоднородностей в его структуре. Расстояния между анодными и катодными участками поверхности корродирующего металла могут быть микроскопически малыми или достигать метровой величины.

Коррозия алюминия обычно предотвращается образованием на его поверхности прочной, плотно прилегающей пленки оксида алюминия. Несмотря на то что алюминий имеет довольно высокий электрохимический потенциал, наличие этой оксидной пленки препятствует проникновению таких реагентов, как вода, кислород и водородные ионы, которые способны вызывать коррозию. Однако, если оксидная пленка образуется в присутствии хлорид-ионов, она становится неоднородной и непрочной, так как Cl^- не изоморфен с ионами O^{2-} (ионный радиус Cl^- равен 1,81 Å, а ионный радиус O^{2-} равен 1,33 Å). По этой причине прилегание пленки оксида алюминия (см. рис. 21.5) к поверхности металлическо-

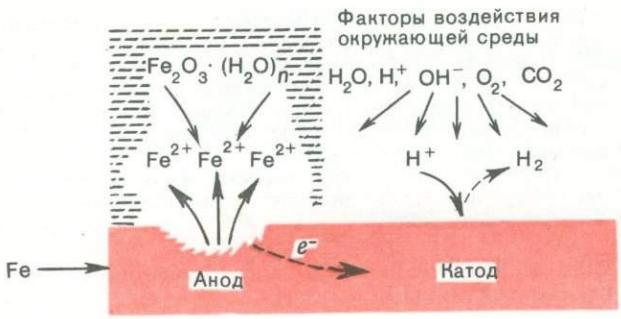


Рис. 16.13. *Схема коррозии железа.*

го алюминия при замещении ионами Cl^- ионов O^{2-} нарушается, и в таких местах алюминий подвергается коррозии. Это объясняет, почему алюминий корродирует гораздо быстрее в морской воде и в присутствии хлоридных солей. Избежать хлоридных ионов, хотя бы в небольших концентрациях, оказывается довольно трудно. Даже на континентальных аэродромах имеется достаточное количество хлоридных ионов, способное вызывать коррозию алюминиевых сплавов, из которых изготовлены корпуса самолетов.

Защита от коррозии осуществляется различными способами — окраской, нанесением покрытий из других металлов, осушением атмосферы и т.п. Очень эффективным методом предотвращения коррозии железа является создание электрохимического элемента, в котором железо играет роль катода. Анодом в этом элементе является металл более электроположительный, чем железо, например цинк или магний. Железо может быть также катодом в электролизном устройстве, где электрическое напряжение обеспечивается генератором, аккумулятором или выпрямителем от электросиловой линии.

Катодная защита часто применяется к подземным трубопроводам и емкостям и даже к корпусам судов. Принцип действия такой защиты применительно к подземному трубопроводу иллюстрируется на рис. 16.14. На некотором расстоянии от трубопровода в землю зарывают идущий параллельно ему магниевый анод. Этот метод настолько эффективен, что стальной трубопровод, проложенный по дну океана, может долгие годы сохраняться от разрушительного действия коррозии. Таким способом защищен, например, проложенный на несколько километров по дну океана стальной трубопровод диаметром около 50 см, с помощью которого в океан сбрасываются сточные воды города Лос-Анджелеса. Электрический ток, поставляемый береговой станцией, обеспечивает трубопроводу продолжительную катодную защиту. После нескольких лет службы трубопровод оказался совершенно не корродированным, и можно надеяться, что он прослужит еще десятки лет.



Рис. 16.14. *Схема катодной защиты от коррозии.*

Одной из нерешенных проблем коррозии является нитевидная коррозия, возникающая при очень высокой влажности (от 65 до 95%). В тропиках, в помещениях с кондиционированным воздухом и вообще во всех тех случаях, когда поддерживается высокая влажность, металлы подвергаются коррозии *под любым покрытием*, нанесенным на них с целью защиты от коррозии. Этот тип коррозии приводит к образованию длинных, узких нитей оксида металла (продукта коррозии), которые отрывают покрытие от поверхности металла. Оксидные нити могут расти со скоростью до сантиметра в месяц, и до сих пор не удалось разработать эффективного средства для приостановления или предотвращения коррозии такого типа.

Упражнения

А

16.1. Дайте определения реакциям окисления и восстановления как процессам, участвуя в которых реагенты теряют или приобретают электроны.

16.2. Объясните, почему вещество, являющееся окислителем, в результате само восстанавливается.

16.3. Покажите, что

$$\text{Вольты} \cdot \text{Амперы} = \text{Джоули/секунда}.$$

16.4. Пользуясь значениями числа Фарадея (96 490 Кл) и числа Авогадро, определите, сколько электронов содержится в заряде величиной 1 Кл.

16.5. При работе электролизера электрический ток во внешней цепи протекает по металлическим проводникам. Объясните, как протекает электрический ток внутри электролизера, т. е. какова роль электролита в образовании замкнутой электрической цепи.

16.6. Изобразите гальванический элемент, обозначаемый следующим образом: $Ni|1\ M\ Ni^{2+}||1\ M\ Cu^{2+}|Cu$. Чему равен стандартный потенциал этого элемента и в каком направлении перемещаются электроны в его внешней цепи?

16.7. Укажите для каждой из перечисленных ниже реакций химический элемент, который подвергается окислению, а также число электронов, отдаваемых атомом этого элемента при окислении.

а) $I_2 + H_2S \rightarrow 2HI + S$,

б) $SO_2 + NO_2 \rightarrow SO_3 + NO$,

в) $2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2$,

г) $2FeCl_3 + SnCl_2 \rightarrow 2FeCl_2 + SnCl_4$,

д) $3H_2SO_3 + 2HNO_3 \rightarrow 3H_2SO_4 + 2NO + H_2O$.

16.8. Составьте полные уравнения указанных ниже окислительно-восстановительных процессов, предварительно записав отдельные полуреакции и затем суммируя их с надлежащими коэффициентами.

а) Окисление меди разбавленным раствором HNO_3.

б) Получение хлора из HCl и MnO_2.

в) Окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} кислым раствором бихромат-ионов.
г) Окисление H_2S до свободной серы кислым раствором перманганат-ионов.
д) Окисление I^- до I_2 пероксидом водорода H_2O_2.
е) Восстановление MnO_4^- из кислого раствора с помощью H_2SO_3.

16.9. Через водный раствор сульфата двухвалентной меди пропускают в течение 12 мин ток силой 2 А с помощью пары медных электродов. В предположении, что как в окислительном, так и в восстановительном процессах принимает участие только медь, определите вес меди, потерянной при растворении одного из электродов и осадившейся на другом электроде.

Б

16.10. Какой объем газообразных водорода и хлора образуется (при нормальных условиях) при пропускании в течение 1 ч через водный раствор хлорида натрия тока силой 1 А? Какое весовое количество NaOH может быть получено при этом из раствора электролита? Сколько электронов принимает участие в процессе электролиза на катоде?

16.11. Придумайте опыт, позволяющий установить знаки электродов гальванического элемента с неизвестным составом, дающего напряжение не менее 1,5 В.

16.12. Пользуясь уравнением Нернста, определите при каком соотношении концентраций ионов Zn^{2+} и Cu^{2+} гальванический элемент Zn-Cu должен иметь нулевое напряжение.

16.13. Гальванический элемент, используемый в слуховых аппаратах, состоит из цинка, ртути, смешанной с оксидом ртути, и KOH в качестве электролита. При действии этого элемента цинк превращается в ZnO_2^{2-} и HgO восстанавливается до Hg. Какие реакции протекают на аноде и катоде этого элемента? Запишите условное обозначение этого электрохимического элемента.

16.14. Потускнение серебра объясняется образованием на его поверхности Ag_2S. Исходя из предположения, что окислительно-восстановительные полуреакции этого процесса описываются уравнениями

$$Ag \rightarrow Ag^+ + e^- \quad \text{и} \quad S + 2e^- \rightarrow S^{2-}$$

и что возникающая в процессе тускнения пленка способна пропускать ионы Ag^+ и электроны, изобразите диаграмму, показывающую, как на поверхности серебра может образовываться толстый слой Ag_2S.

16.15. Составьте уравнение, показывающее, как могут ионы Fe^{2+} при ржавлении железа превращаться в гидратированный оксид трехвалентного железа, реагируя с O_2 и H_2O.

16.16. Объясните, почему олово, будучи более электроотрицательным металлом по сравнению с железом, защищает его от ржавления и используется поэтому при изготовлении луженой жести. Объясните, почему цинк, являющийся более электроположительным металлом по сравнению с железом, также защищает его от ржавления и применяется с этой целью для изготовления оцинкованного железа.

16.17. Опишите химические процессы, протекающие в топливном элементе, где для получения электроэнергии потребляются уголь (углерод) и воздух (кислород).

16.18. Можно ли хранить раствор $AgNO_3$ в медном сосуде, раствор $ZnSO_4$ в свинцовом сосуде, раствор $AlCl_3$ в алюминиевом сосуде, расплавленный цинк в железном сосуде, ртуть в железном сосуде? Объясните данные ответы.

16.19. Укажите по крайней мере три окислительно-восстановительных процесса с миграцией электронов, которые встречаются в повседневной жизни, и составьте для них химические уравнения.

16.20. Пользуясь диаграммой Фроста, изображенной на рис. 16.9, вычислите потенциал окисления для полуреакции $N_2 \rightarrow NO_2$ при нормальных условиях. Какой из процессов должен протекать легче: окисление N_2 до NO_2 или окисление N_2 до NO_3^-?

16.21. Пользуясь диаграммой Фроста, изображенной на рис. 16.10, определите потенциал окислительно-восстановительной реакции

$$Zn + I_2 \rightarrow ZnI_2.$$

Обратите внимание на то, что один из элементов окисляется, а другой восстанавливается.

В

16.22. Какие анодные и катодные реакции должны протекать при электролизе
а) расплавленного KOH;
б) водного раствора KOH;
в) расплавленного $AlCl_3$;
г) водного раствора $AlCl_3$?

16.23. Какова сила тока (в амперах), требующаяся для получения тонны магния из расплавленного $MgCl_2$ в течение 3 ч?

16.24. Изобразите на рисунке и покажите с помощью уравнений, что происходит при электролизе раствора $MgSO_4$ между парой платиновых электродов.

16.25. Запишите условное обозначение гальванического элемента Mg-Cu, вычислите его напряжение и составьте уравнения его анодной и катодной реакций при нормальных условиях.

16.26. Определите напряжение элемента Zn-Cu, в котором $[Zn^{2+}] = 0{,}1$ моль/л и $[Cu^{2+}] = 0{,}001$ моль/л.

16.27. Определите электродный потенциал меди, играющей роль катода в 0,01 М растворе Cu^{2+}.

16.28. Опишите устройство электрохимического элемента

$$Br_2(\text{ж.})\,|\,1\ M\ Br^-\,||\,1\ M\ Cl^-\,|\,Cl_2(1\ \text{атм})$$

и определите его напряжение.

16.29. Дайте условное обозначение электрохимического элемента, действующего при разрядке свинцового аккумулятора.

16.30. Сколько тонн NaCl и сколько электричества, измеряемого в числах Фарадея, необходимо затратить для получения 5 млн. тонн (мегаграммов) хлора, ежегодно производимых в США?

16.31. Пользуясь значениями числа Фарадея и числа Авогадро, вычислите заряд электрона в кулонах. Проверьте ответ по приложению V.

16.32. Дайте условные обозначения и изобразите схемы действия (с указанием направления тока и напряжения на электродах при 25 °С) электрохимических элементов, в которых осуществляются следующие реакции:

$$Cu + 2Ag^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2Ag,$$

$$Pb + Cu^{2+} \rightarrow Pb^{2+} + Cu,$$

$$Fe + 2Fe^{3+} \rightarrow 3Fe^{2+},$$

$$H_2 + I_2 \rightarrow 2H^+ + 2I^-.$$

Концентрации всех ионов примите равными 0,1 моль/л.

16.33. Пользуясь уравнением Нернста и полагая E° постоянной величиной, вычислите электрическое напряжение, возникающее в цистерне с горячей водой из-за разности температур между впускным и выпускным отверстиями. Температура воды в нижней части цистерны 15°С, а в верхней ее части 80°С; $Q = 36$. Можно ли на основании результата такого расчета указать возможную причину коррозии цистерн с горячей водой?

Список литературы

1. *Slabaugh W. H.*, "Corrosion", J. Chem. Educ., **51** (4), 218—220 (1974). Элементарное введение в теорию коррозии и обсуждение некоторых связанных с коррозией проблем.
2. *Lawrence R. M., Bowman W. H.*, "Electrochemical Cells for Space Power", J. Chem. Educ., **48** (6), 359-361 (1971). Возможности применения топливных элементов в космической технике и земных условиях.
3. *Латимер В. М.* Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. Пер. с англ. – М.: ИЛ, 1954, Классический курс электрохимии.
4. *Uhlig H. H.*, Corrosion and Corrosion Control, Wiley, New York, 1963. Коррозионные свойства металлов; химические реакции, протекающие при коррозии; электрохимические основы коррозии и средства защиты от нее.

17. ДВИЖУЩАЯ СИЛА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Наука использует все возможные средства исследования, позволяющие прийти к более глубокому пониманию явлений природы. До сих пор мы занимались рассмотрением атомов, молекул, химической связи и различными вопросами микроструктуры вещества. Теперь обратимся к понятиям энергии и энтропии, которые представляют собой коллективные свойства большого числа молекул. В какой-то мере мы уже использовали такой подход при изучении свойств газов, жидкостей и твердых веществ. Например, закон Бойля — Мариотта позволяет связать между собой давление и объем газа, совершенно не затрагивая при этом вопроса о свойствах отдельных молекул.

Наиболее очевидные свойства окружающего нас физического мира поддаются наблюдению с помощью наших органов чувств или довольно простых приборов. Например, прикоснувшись к горячей плите, мы почувствуем ее жар, но после того, как газ будет выключен, мы обнаружим, что она остыла. Так мы приходим к очень важному наблюдению: тепловая энергия переходит от нагретого предмета к окружающей его среде. Можно выполнить подобный эксперимент более тщательно, измеряя температуру плиты термометром, однако в результате мы придем к такому же заключению.

В отличие от этого наши представления об атомарном строении вещества и строении молекул основаны на применении довольно сложных приборов. Использование таких приборов позволяет сделать довольно убедительные выводы, но по существу эти выводы нельзя проверить, опираясь на какое-либо из наших чувств. Очевидно, если твердо убеждены в существовании энергетических уровней атома водорода, у вас не должно возникнуть сомнений и в основных положениях, рассматриваемых в данной главе. В ней будет развит подход, применяемый для учета энергетических превращений, которыми сопровождаются физические и химические процессы. Этим вопросам посвящен раздел науки, называемый *термодинамикой*.

Представления термодинамики кажутся несколько формальными, однако они основаны на довольно простых наблюдениях. Например, всем известно, что вода всегда течет вниз и никогда не течет вверх, если только не расходуется энергия на ее перекачивание. Заведенные часы идут благодаря энергии, запасенной в их пружине, а сжатый воздух, вырывающийся из велосипедной камеры, кажется освежающе холодным даже в жаркий день. Обращаясь к химическим явлениям, мы замечаем, что в природе никогда не встречаются свободный натрий или свободный хлор, так как при соединении этих элементов с другими веществами выделяется столько энергии, что эти процессы протекают самопроизвольно. В качестве примеров укажем, что свободный натрий немедленно реагирует с водой, железо в естественном состоянии ржавеет, а дерево сгорает, соединяясь с кислородом воздуха и образуя более устойчивые продукты — диоксид углерода и воду.

Впрочем, вывод важнейших положений термодинамики основан отнюдь не на таких наблюдениях общего характера, а на результатах количественных измерений. Допустим, например, что требуется узнать, какое количество тепловой энергии высвобождается при сгорании моля углерода с образованием диоксида углерода. Измерения, которые необходимо выполнить для ответа на этот вопрос, проводятся с помощью довольно простого оборудования. Установив искомую величину, можно провести подобные эксперименты со многими другими веществами и на основании добытых результатов понять, почему для получения тепловой энергии используются горючие вещества, например бензин, а не вода или, скажем, песок. Далее, мы получаем возможность предсказать, насколько способна протекать та или иная химическая реакция и даже вычислить константу равновесия любой реакции, которая еще никогда не осуществлялась. Подобные теоретические рассуждения, основанные на законах термодинамики, позволили, в частности, предсказать возможность изготовления синтетических алмазов.

Термодинамика базируется на нескольких довольно простых обобщающих положениях, из которых выводятся многие важные закономерно-

сти. Для того чтобы был ясен смысл этих закономерностей, следует твердо запомнить обобщающие положения. Прежде чем перейти к их формулировке, сначала определим некоторые используемые в термодинамике понятия, а также рассмотрим различные формы существования энергии.

17.1. Системы, состояния и функции состояния

Выполняя любой эксперимент, мы имеем дело с *системой* — изолированной или ограниченной частью вселенной. В обычных случаях такое определение не сталкивается с особыми трудностями. Когда мы проводим химическую реакцию между водными растворами в химическом стакане, системой является содержимое стакана, а не сам стакан. Стакан, воздух и все окружающие предметы называются *окружающей средой* или *окружением* системы. Проведение экспериментов над газовыми системами требует использования прочных, замкнутых сосудов, обеспечивающих получение надежных результатов измерения давления, объема или температуры. В данном случае сосуд также является частью окружения, а не системы.

Мы уже знакомы с понятием *состояние* в применении к различным системам. Мы говорим о газообразном, жидком или твердом состоянии, а в термодинамике конкретную систему определяют ее состоянием. Простейшим примером описания состояния системы является применение к идеальному газу *уравнения состояния*: $PV = nRT$. Состояния реального газа удовлетворительно описываются уравнением Ван-дер-Ваальса. Более сложный вид имеют уравнения состояния для жидкостей и твердых веществ.

Параметры, описывающие состояние системы, называются *функциями состояния*. Так, функциями состояния идеального газа, входящими в его уравнение состояния, являются давление, объем и температура. Энергия также функция состояния. Важно помнить, что если заданы некоторые функции состояния, то остальные функции состояния могут принимать лишь вполне определенные значения. Скажем, задав давление и объем 1 моля идеального газа, мы тем самым вполне однозначно определим его температуру (а также энергию и другие функции состояния).

Одним из основных свойств любой функции состояния является независимость ее изменения от способа, или, как говорят, пути изменения состояния системы. Например, если изменить объем газа от V_1 до V_2, изменение ΔV не будет зависеть от любых промежуточных изменений объема. Это означает, что объем системы может быть сначала изменен до V_3, V_4 и т.д., но если окончательный объем равен V_2, то $\Delta V = V_2 - V_1$. Таким образом, пользуясь функциями состояния, следует учитывать лишь исходные и конечные значения, которые они принимают в результате изменения состояния системы.

Хотя в термодинамике рассматриваются не только равновесные состояния, нам придется иметь дело лишь с системами, находящимися в состояниях равновесия. Это означает, что температура, плотность, давление и другие подобные характеристики системы принимают одинаковые значения во всех точках системы, а в отношении химических систем — что равновесие в реакции достигнуто во всех точках системы.

17.2. Формы энергии и их эквивалентность

Тепловая энергия является наиболее известной формой энергии. Из повседневного опыта нам хорошо знакомы горячие и холодные предметы, мы знаем, что при горении выделяется энергия, а испарение жидкостей сопровождается их охлаждением. Чтобы изменить состояние системы, к ней подводят тепловую энергию — так поступают при необходимости расплавить твердое вещество, или испарить жидкость, или повысить температуру системы. Тепловая энергия совсем не то же самое, что температура. *Теплота* представляет собой одну из форм энергии, тогда как *температура* — это условная мера теплового состояния, по определению равная нулю в абсолютной шкале (шкала Кельвина) для такого состояния идеального газа, при котором его объем обращается в нуль. Абсолютная шкала определяется несколькими воспроизводимыми точками, одной из которых является, например, тройная точка воды (на 273,16° выше абсолютного нуля).

Для измерения тепловой энергии используется условная единица, называемая *калорией*. Калория представляет собой количество теплоты, необходимое для повышения температуры 1 г воды от 14,5 до 15,5 °С. Экспериментально установлено, что 4,184 Дж механической энергии могут быть превращены в 1 кал тепловой энергии, хотя следует отметить, что обратное превращение осуществляется далеко не так просто. Несмотря на это, механический эквивалент тепловой энергии установлен достаточно точно. Для измерения больших количеств тепловой энергии используется килокалория: 1 ккал = 1000 кал.

Механическая энергия может существовать в нескольких видах, основные из которых кинетическая и потенциальная энергии. В термодинами-

ке механическая энергия чаще всего принимает форму работы, которая измеряется произведением силы на путь ее действия (расстояние) или произведением давления на объем. В любом из этих случаев размерность работы одинакова, так как давление измеряется силой, приходящейся на единицу площади.

$$\text{Сила} \cdot \text{Расстояние} = \text{Давление} \cdot \text{Объем} = \frac{\text{Сила}}{\text{Площадь}} \cdot \text{Объем} = \text{Сила} \cdot \text{Расстояние}.$$

Отсюда видно, что произведение PV для газа соответствует энергии и имеет размерность работы. Как мы убедимся в следующем разделе, такая работа совершается системой над ее окружением. Но для выполнения такой работы между системой и ее окружением должна существовать какая-то связь, взаимодействие. Эту роль играет внешнее давление, оказываемое на систему окружением. Пусть, например, при расширении газа его объем изменяется от V_1 до V_2. При этом давление газа, наоборот, уменьшается от P_1 до P_2. Работа газа при расширении измеряется его воздействием на окружение (это работа против внешнего давления). Обозначив внешнее давление $P_{\text{внеш}}$, работу расширения газа $P\Delta V$ можно записать в виде $P_{\text{внеш}}(V_2 - V_1)$. Если газовая система окружена вакуумом, $P_{\text{внеш}} = 0$, и работа расширения в этом случае должна быть равна нулю, так как $P_{\text{внеш}}(V_2 - V_1) = 0$. Если же, например, 1 л сжатого газа расширяется до 10 литров, преодолевая внешнее давление 1 атм, то изменение объема составляет $\Delta V = 10 - 1 = 9$ л, и работа, выполненная системой над ее окружением, равна 9л-атм. Величина 1 л-атм эквивалентна 24,206 кал, и поэтому вычисленная работа эквивалентна ~ 218 кал.

В настоящее время в качестве единицы энергии предлагается во всех случаях использовать *джоуль*. В системе СИ в джоулях выражают все формы энергии. Размерность джоуля — $м^2 \cdot кг \cdot с^{-2}$. Однако весьма сомнительно, чтобы такие привычные единицы измерения энергии, как калория, килокалория или литр-атмосфера, быстро вышли из употребления, поскольку эти единицы естественным образом связаны с экспериментальными измерениями. До тех пор пока не будет предложена другая, столь же удобная для измерений единица тепловой энергии, как калория, и пока не будет найден простой метод измерений давлений в паскалях (один паскаль — это давление силы в один ньютон на площадь в один квадратный метр), старые, экспериментально установленные единицы измерения энергии скорее всего продолжат свое существование.

Электрическая энергия определяется тремя факторами — напряжением, силой тока и временем его протекания — и измеряется произведением единиц: вольты · амперы · секунды. Напомним, что размерности электрических единиц таковы: вольт = джоуль/кулон и ампер = = кулон/секунда. Следовательно,

$$\text{вольты} \cdot \text{амперы} \cdot \text{секунды} = \frac{\text{джоули}}{\text{кулоны}} \cdot \frac{\text{кулоны}}{\text{секунды}} \cdot \text{секунды} = \text{джоули}.$$

Таким образом, единицы измерения электрической энергии по размерности совпадают с единицами измерения тепловой и механической энергии. В табл. 17.1 приведены наиболее употребительные соотношения между единицами тепловой, механической и электрической энергии.

В термодинамике приходится иметь дело главным образом с тепловой, механической и электрической энергией. Другие формы энергии, как, например, энергия излучения и ядерная энергия, встречаются гораздо реже. Как известно, *энергия излучения* связана с частотой волнового движения соотношением $E = h\nu$, где ν — частота, а h — постоянная Планка, равная $6{,}62 \cdot 10^{-34}$ Дж/с. Для того чтобы энергию излучения E выразить в джоулях, частота ν должна быть задана в обратных секундах ($с^{-1}$).

Для количественного определения *ядерной энергии* существует несколько способов. В тех случаях, когда представляет интерес установление эквивалентности между ядерной энергией и массой, используют уравнение Эйнштейна $E = mc^2$, в котором энергия выражается в джоулях, если масса m выражена в килограммах, а скорость света c — в метрах в секунду ($c = 3 \cdot 10^8$ м/с). Выражая ядерную энергию в джоулях, можно сравнивать ее с тепловой или электрической энергией либо с энергией излучения.

В термодинамике часто возникает необходимость измерить тепловую энергию, связанную с химическим или физическим процессом. Для этой цели обычно используют прибор, называемый калориметром. Один из вариантов калориметра изображен на рис. 17.1. С помощью такого калориметра измеряют небольшие изменения тепловой энергии, происходящие в водных растворах, например теплоту нейтрализации кислоты основанием или теплоту растворения соли

Таблица 17.1. *Соотношения между различными единицами измерения энергии*

1 кал	$= 4{,}184$ Дж
	$= 4{,}184 \cdot 10^7$ эрг
	$= 4{,}130 \cdot 10^{-2}$ л-атм
	$= 0{,}4267$ кгм
1 Дж	$= 1 \cdot 10^7$ эрг
	$= 0{,}2390$ кал
	$= 9{,}869 \cdot 10^{-3}$ л-атм
	$= 0{,}1020$ кгм
	$= 1$ В · Кл
1 л-атм	$= 24{,}206$ кал
	$= 101{,}328$ Дж
	$= 10{,}333$ кгм
	$= 1{,}013 \cdot 10^9$ эрг

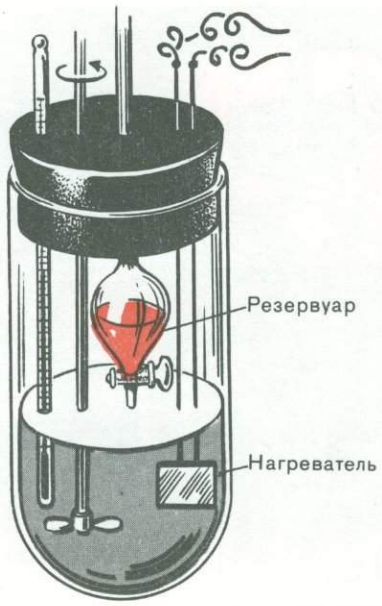


Рис. 17.1. *Устройство калориметра.*

в воде. Калориметр подобного типа калибруется путем пропускания электрического тока через проволочный нагреватель с известным сопротивлением и перевода измеренной электрической энергии в тепловую энергию. Электрическая энергия, как указано выше, определяется произведением напряжения E на силу тока I и время его протекания t, т. е. $E \cdot I \cdot t$. Поскольку, согласно закону Ома, $E = IR$, электрическая энергия, выделяющаяся в нагревателе с сопротивлением R за время t, должна быть равна I^2Rt. Например, при пропускании тока силой 0,5 А через сопротивление 50 Ом в течение 10 с, выделяется энергия $0{,}5\ \text{А}^2 \cdot 50\ \text{Ом} \cdot 10\ \text{с} = 125$ Дж, или 29,9 кал. Выделение этой энергии приводит к повышению температуры воды в калориметре, которое измеряется с помощью термометра.

Допустим теперь, что известное весовое количество реагента, заключенного в резервуаре, выпускается в воду, в которой находится какой-либо другой реагент или которая сама может рассматриваться как второй реагент. Энергия, выделяющаяся или поглощаемая при реакции между этими веществами, изменяет температуру воды в калориметре. Это изменение можно сопоставить с изменением температуры калориметра при его калибровке. Если, например, при калибровке калориметра его температура изменилась на 0,02°, а в результате реакции произошло изменение температуры на 0,01°, то теплота исследуемой реакции должна быть равна $29{,}9\ \text{кал} \cdot 0{,}01^\circ / 0{,}02^\circ = 15{,}0$ кал. Результаты наблюдений за изменением температуры калориметра в процессе реакции представлены графически на рис. 17.2. Точные измерения времени и температурных изменений, тщательное перемешивание и надежная изоляция калориметра от окружающей среды позволяют измерять тепловую энергию с большой точностью даже в тех случаях, когда эти изменения очень невелики.



Рис. 17.2. *График изменения температуры калориметра при его калибровке и в процессе реакции.*

17.3. Сохранение энергии

Подобно тому как в химии для стехиометрического описания реакций применяются представления о сохранении массы, термодинамика основывается на представлениях о сохранении энергии при изучении энергии химических связей и их устойчивости, а также способности к протеканию химических реакций. На основе этих представлений термодинамики удалось, например, сделать успешные предсказания режима изменения температуры и давления, необходимого для получения синтетических алмазов. Познакомимся теперь, как формулируются в термодинамике представления о сохранении энергии.

Экспериментальное обнаружение эквивалентности различных форм энергии послужило основой для вывода о том, что энергия сохраняется во всех физических и химических превращениях. Представление о сохранении тепловой энергии формулируется в виде *первого закона термодинамики*. Принято считать, что в системе, которая получает извне определенное количество тепловой энергии q, происходит *изменение внутренней энергии* ΔE; вместо этого система за счет полученной энергии может выполнить над своим окружением некоторую *работу* w. В общем случае поступившая в систему извне тепловая энергия может быть частично израсходована на изме-

нение внутренней энергии системы, а частично — на выполнение работы. Математически это соотношение между тепловой энергией, внутренней энергией и работой описывается уравнением $q = \Delta E + w$, которое обычно представляют в таком виде:

$$\Delta E = q - w. \qquad (17.1)$$

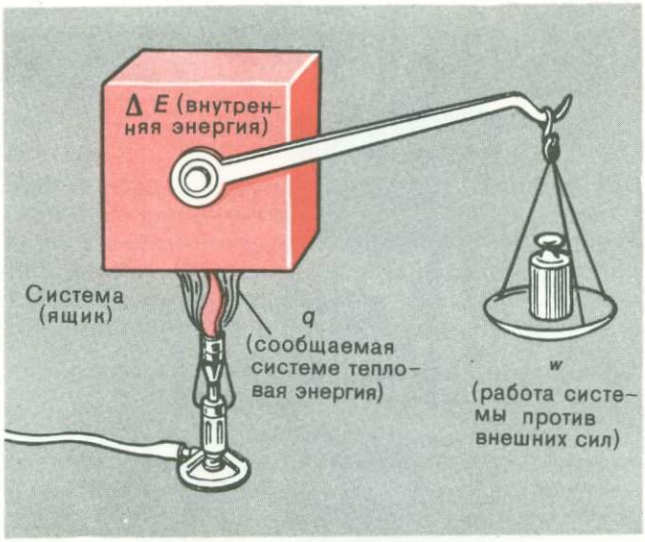
В уравнении (17.1) q и w — экспериментально измеряемые величины, а ΔE — изменение внутренней энергии системы — представляет собой функцию состояния, которая не поддается экспериментальному определению, а может быть выражена лишь через q и w. Таким образом, уравнение (17.1) по существу является определением изменения внутренней энергии.

Очень важно правильное понимание смысла входящих в уравнение (17.1) членов: q — это тепловая энергия, поступающая в систему в процессе изменения ее состояния. Знак q положителен, если теплота поступает в систему, и отрицателен, если теплота выделяется системой. Например, если одному молю воды (система) с помощью нагревателя передается 100 кал теплоты, то $q = 100$ кал. Но если при остывании теплой воды из нее выделится 100 кал, то $q = -100$ кал.

Обсудим теперь знак w. Когда система выполняет работу над своим окружением, работа w считается положительной. Обычно работу выражают в виде $P\Delta V$, где P — внешнее давление, против которого действует газ или другая система. Знак w будет отрицательным в том случае, когда работа выполняется над системой. Например, когда мы толкаем поршень насоса, накачивающего велосипедную шину, работа выполняется над воздухом в цилиндре насоса и знак этой работы должен быть отрицательным. В данном случае в уравнении (17.1) следует записать такие знаки:

$$\Delta E = q - (-w) \text{ или } \Delta E = q + w.$$

Поскольку $q = 0$ (в воздух, находящийся в насосе, не поступает тепловой энергии), в данном случае $\Delta E = w$. Таким образом, работа, совершаемая над воздухом в велосипедном насосе, равна изменению внутренней энергии воздуха. Этот вывод подтверждается повышением температуры насоса, которое можно заметить сразу же после накачивания шины.



Смысл уравнения (17.1) и знаки, приписываемые его членам, можно лучше понять, рассматривая устройство, изображенное ниже. На этом рисунке ящик означает систему, к которой подводится тепловая энергия (q). Ящик связан с окружающей средой рычагом, с помощью которого он может совершать работу (w) над окружением. Всем хорошо известно, что тепло, выделяемое горелкой, *поступает* в систему (стакан с водой или цилиндр с воздухом). Достаточно понятно и то, что такое работа, выполняемая системой, — например, сжатым воздухом в пневматическом молоте.

Рассмотрим в качестве примера применения первого закона термодинамики превращение 1 г воды при 100°C в пар при той же температуре. Допустим, что это превращение совершается в закрытом цилиндре, где поддерживается постоянное давление. Такое условие осуществимо в изображенном на рис. 17.3 цилиндре с невесомым поршнем, который перемещается без трения. Для указанного превращения необходимо количество теплоты q, равное 540 кал. В результате превращения система выполняет работу расширения против атмосферного давления, составляющего 1 атм. Эта работа определяется произведением $P\Delta V$ или $P(V_2 - V_1)$, где V_1 — исходный объем системы 0,001 л, а

$$V_2 = \frac{1}{18}(22{,}4 \text{ л})\frac{373\text{K}}{273\text{K}} = 1{,}700 \text{ л}.$$

Таким образом, $P\Delta V = 1$ атм $\cdot (1{,}700 - 0{,}001)$л $=$ $= 1{,}699$ л-атм $= 41$ кал. (Соотношение между различными единицами энергии, 1 л-атм $= 24{,}2$ кал, отражает способность одной из форм механической энергии переходить в тепловую энергию.) Теперь можно подставить необходимые данные в уравнение (17.1), что дает

$$\Delta E = q - w = 540 \text{ кал} - 41 \text{ кал} = 499 \text{ кал}.$$

Итак, если подвести к 1 г воды при 100 °C 540 кал тепловой энергии, 41 кал из этого количества будет израсходована на работу образующегося пара против атмосферного давления и 499 кал пой-

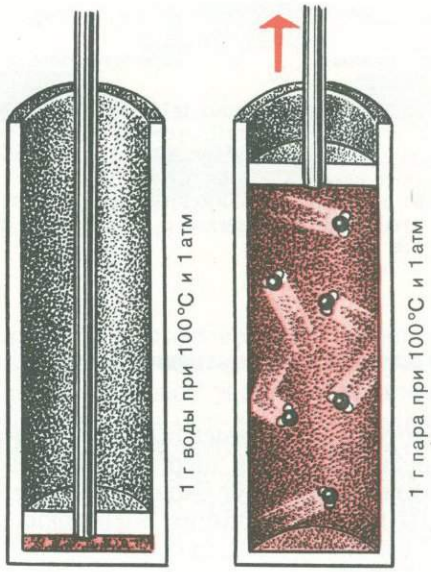


Рис. 17.3. *Работа, выполняемая расширяющимся газом.*

дет на повышение внутренней энергии воды при ее переходе в пар.

Найденные для данного примера численные значения величин ΔE и w имеют следующий смысл. Работа w, равная 41 кал, представляет собой энергию, которую необходимо затратить на перемещение поршня (см. рис. 17.3), действуя против внешнего давления 1 атм. Эта величина показывает, какая работа должна быть выполнена, чтобы отодвинуть внешнюю атмосферу и дать место объему образующегося пара (1,700 л), возникающего в рассматриваемом превращении. Интерпретация величины ΔE требует, чтобы мы несколько отвлеклись от обычных представлений термодинамики, которые ограничены статистическим подходом и не учитывают поведения молекул. В рассматриваемом примере $\Delta E = 499$ кал. Это показывает, что большая часть тепловой энергии, необходимой для превращения 1 г воды из жидкости в пар, расходуется на повышение внутренней энергии. Молекулы пара, как известно, располагаются приблизительно в 10 раз дальше друг от друга, чем молекулы жидкости, и, очевидно, для преодоления сил межмолекулярного взаимодействия в жидкости необходима большая энергия (см. разд. 11.1). Таким образом, под внутренней энергией обычно понимают потенциальную энергию молекул вещества (энергию, связанную с положением молекул или структурой вещества), а также кинетическую энергию, связанную с поступательным, колебательным и вращательным движением молекул.

В качестве еще одного примера применения первого закона термодинамики рассмотрим ограниченный объем газа, к которому подводится тепловая энергия. Если газ не имеет возможности расширяться и совершать работу над своим окружением, то вся подводимая к нему тепловая энергия расходуется на повышение внутренней энергии газа, т. е. $\Delta E = q$ и $w = 0$. Очевидно, вся тепловая энергия, подводимая к газу в указанных условиях, должна расходоваться на повышение кинетической энергии его молекул. Если же в процессе нагревания газа он имеет возможность расширяться, то часть тепловой энергии расходуется на совершение механической работы (см. рис. 17.3).

Вообще говоря, в тех случаях, когда тепловая энергия q поступает в систему, находящуюся при постоянном объеме (вследствие чего $w = 0$), можно записать

$$\Delta E = q_v, \qquad (17.2)$$

где q_v — количество теплоты, поступившей в систему при постоянном объеме. Поэтому, если бы можно было измерить количество теплоты, выделяемой при химическом превращении (например, при сгорании угля) в замкнутом сосуде, то выделяемая (или поглощаемая) теплота оказалась равной изменению внутренней энергии системы. Если же теплота химического превращения измеряется при постоянном давлении, как это чаще всего и делается в химической лаборатории, уравнение (17.2) становится непригодным для определения изменения внутренней энергии системы.

В тех случаях, когда экспериментальные измерения теплоты, поглощаемой или выделяемой в химической реакции, выполняются при постоянном давлении, необходимо учесть работу PV, которая совершается системой над ее окружением. С этой целью вводится определение нового понятия — *энтальпии* H. Энтальпия является еще одной функцией состояния, причем она определяется с помощью других, уже известных нам функций состояния следующим образом:

$$H = E + PV. \qquad (17.3)$$

При изменении состояния системы происходит также изменение энтальпии, равное

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV) = \Delta E + P\Delta V + V\Delta P. \quad (17.4)$$

Хотя члены типа PV, входящие в это уравнение, могут отвечать изменениям энергии, связанным не только с совершением работы, мы ограничимся именно таким простейшим толкованием их смысла и напомним, что P означает внешнее давление, против которого система совершает ра-

боту при изменении объема, а потому запишем $\Delta E = q - P\Delta V$. Подставляя это определение функции ΔE в уравнение (17.4), получим

$$\Delta H = q - P\Delta V + P\Delta V + V\Delta P$$

или

$$\Delta H = q + V\Delta P.$$

Если изменение состояния системы происходит при постоянном давлении, т. е. $(P_2 - P_1) = 0$, то $V\Delta P = 0$, и, таким образом, можно записать

$$\Delta H = q_p, \qquad (17.5)$$

где q_p — количество теплоты, которое поступает в систему при постоянном давлении. Следовательно, изменение энтальпии ΔH оказывается равным q лишь при постоянном давлении. Это объясняет, почему для энтальпии системы часто используется еще одно название — *теплосодержание* системы.

Хорошим примером, иллюстрирующим закон сохранения энергии, является рассмотрение термодинамики процесса, который происходит в обычном велосипедном насосе. Не всем известно, что с помощью такого насоса можно добыть огонь. Если поместить внутрь насоса кусок пакли или другой «трут», закрыть отверстие и затем резко сжать воздух в насосе до $^1/_{30}$ его первоначального объема, пакля вспыхнет пламенем. Поскольку в данном случае к насосу не подводится тепловая энергия, $q = 0$. Однако над воздухом в насосе совершается работа $P\Delta V$, которая и является источником энергии, повышающим температуру системы. Происходящее в системе изменение внутренней энергии ΔE определяется произведением теплоемкости воздуха C_v (равной приблизительно $\frac{5}{2}R$ кал/моль) на изменение температуры ΔT. Согласно первому закону термодинамики,

$$\Delta E = q - w$$

или

$$\frac{5}{2}RdT = 0 - PdV.$$

Из уравнения состояния идеального газа имеем $P = RT/V$, и, следовательно,

$$\frac{5}{2}RdT = -\frac{RT}{V}dV.$$

Собирая в каждой части уравнения одинаковые переменные и представляя его в интегральной форме, получим

$$\frac{5}{2}\int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T} = -\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V}$$

Интегрирование этого уравнения дает

$$\frac{5}{2}\lg\frac{T_2}{T_1} = -\lg\frac{V_2}{V_1} = \lg\frac{V_1}{V_2}.$$

Если после сжатия насоса объем воздуха в нем становится равным $\frac{1}{30}$ его первоначального объема, то $\lg\frac{30}{1} = 1{,}48$ и, следовательно, $\lg(T_2/T_1) = 1{,}48 \cdot (2/5) = 0{,}59$. Полагая $T_1 = 300$ K, находим, что T_2 должно оказаться равным ~ 1170 K, а это вполне достаточная температура для зажигания пакли.

В наших довольно приближенных рассуждениях предполагалось, что опыт проводится с молем газа и что его теплоемкость постоянна.

17.4. Независимость изменения энергии от пути реакции

Некоторые экспериментально наблюдаемые особенности изменения энергии в процессах превращения веществ могут быть достаточно просто объяснены на основе общих логических рассуждений. Если, например, расплавить моль льда при 0 °C, а затем снова, не изменяя температуры, превратить расплавленную воду в лед, то для этого сначала понадобится подвести к системе тепловую энергию, а потом отнять эту энергию у системы. Поскольку в результате мы вернемся к тому же состоянию системы, с которого начался эксперимент, количество поступившей в систему тепловой энергии должно оказаться в точности равным количеству полученной от нее впоследствии тепловой энергии, и, следовательно, результирующее изменение тепловой энергии в системе, состоящей из одного моля льда, окажется равным нулю. Рассмотренное превращение представляет собой простейший энергетический цикл. Любые обратимые процессы, образующие замкнутый цикл, как и в приведенном выше примере, подчиняются общему правилу: результирующее изменение энергии в замкнутом цикле должно быть равно нулю.

К такому выводу можно прийти, в частности, на основании следующих рассуждений. Предположим, что результирующее изменение энергии в каком-либо циклическом процессе отлично от нуля. Допустим, например, что моль льда после расплавления и последующего перехода в твердое состояние приобретает большую тепловую энергию, чем он имел вначале. Тогда удалось бы, повторяя указанный цикл, получить источник тепловой энергии, с помощью которого можно было бы приводить в действие какой-нибудь непрерывно работающий двигатель. И наоборот, если бы моль льда после расплавления и последующего отвердевания потерял часть тепловой энергии, многократное повторение такого циклического процесса позволило бы создать столь совершенное холодильное устройство, что ему бы позавидовали конструкторы всех современных



Рис. 17.4. *Схема цикла, иллюстрирующего закон Гесса.*

холодильников и установок для кондиционирования воздуха. Невозможность получения или уничтожения тепловой энергии с помощью простого расплавления или замораживания какого-либо вещества настолько очевидна, что результирующее изменение энергии в любом циклическом процессе несомненно должно быть равно нулю.

Подобный ход рассуждений приводит к выводу о независимости изменения энергии от пути реакции. Этот вывод, основанный на многочисленных экспериментальных наблюдениях, известен как *закон Гесса*, или *закон постоянства теплоты реакции:* количество теплоты, выделяемое или поглощаемое в химическом процессе, не зависит от того, протекает ли этот процесс в одну или в несколько стадий.

Закон Гесса иллюстрируется схемой, изображенной на рис. 17.4, где H_1 означает теплосодержание реагентов, а H_2 — теплосодержание продуктов. Результирующее изменение теплосодержания системы после окончания реакции равно $H_2 - H_1$, или ΔH, причем эта разность не зависит от пути превращения реагентов в продукты реакции. По существу закон Гесса позволяет дать еще одно определение понятия энтальпии как функции состояния системы.

Обсуждение различных путей изменения энергии встречается во всех разделах термодинамики. В ближайшее время нам предстоит познакомиться с несколькими конкретными примерами такого подхода.

17.5. Термохимия

Одним из наиболее важных применений термодинамики является определение изменения энтальпии, которым сопровождаются химические реакции. Изменение энтальпии происходит во всех случаях, когда разрываются одни химические связи и образуются другие. Сведения о ΔH обычно позволяют судить о природе химической реакции, поскольку основные изменения энергии, которыми сопровождаются реакции, связаны с перестройкой химических связей. Мы ограничимся здесь в основном простейшими химическими реакциями, для которых изменения энтальпии устанавливают широко распространенными лабораторными методами. В частности, мы рассмотрим реакции в растворах типа нейтрализации между кислотами и основаниями, а также реакции сгорания. Нормальными условиями для реагентов и продуктов считаются температура 25 °C и давление 1 атм. Другими словами, предполагается, что реагенты вступают в химическую реакцию при нормальных условиях, а продукты, получающиеся в результате реакции, также находятся при нормальных условиях. Результирующее изменение теплосодержания системы, т. е. искомая величина ΔH, определяется экспериментальным путем.

Тепловую энергию, связанную с протеканием реакции нейтрализации, можно измерить с помощью описанного выше калориметра (см. рис. 17.1). Объединяя подобные данные с химическим уравнением реакции, мы получим так называемое *термохимическое уравнение.* В термохимических уравнениях энергию, высвобождающуюся в экзотермических реакциях, записывают в виде отрицательной величины, указывая тем самым, что подвергшаяся превращению система теряет энергию. Например, для реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием следует записать

$$HCl(\text{водн.}) + NaOH(\text{водн.}) \rightarrow NaCl(\text{водн.}) + H_2O(\text{ж.})$$

$$\Delta H = -13{,}7 \text{ ккал}$$

Поскольку важнейшей стадией этой реакции нейтрализации является образование воды из водородных и гидроксидных ионов, приведенное выше уравнение можно заменить ионным уравнением

$$H^+(\text{водн.}) + OH^-(\text{водн.}) \rightarrow H_2O(\text{ж.}).$$

Это уравнение показывает, что теплота нейтрализации любой сильной кислоты любым сильным основанием равна $-13{,}7$ ккал/моль. Действительно, в реакции нейтрализации любой сильной кислоты и сильного основания можно мысленно выделить систему, состоящую из 1 моля ионов H^+ и одного моля ионов OH^- при 25 °C, которая имеет исходное теплосодержание H_1. Реакция в указанной системе приводит к образованию 1 моля H_2O с теплосодержанием H_2. В результате реакции нейтрализации теплосодержание системы изменяется на величину $\Delta H = H_2 - H_1$, и, поскольку теплосодержание воды меньше, чем у реагентов, из которых она образуется, знак ΔH должен быть отрицательным, а это показывает, что в результате реакции система *теряет* энергию, отдавая ее своему

окружению. На рис. 17.5 представлена диаграмма изменения энергии в экзотермической реакции.

В термохимических уравнениях указывают такие количества веществ, которые соответствуют молярным количествам основных реагентов или продуктов, в согласии со стехиометрией реакции. Так, в реакции

$$C(\text{тв.}) + O_2(\text{г.}) \rightarrow CO_2(\text{г.})$$

$$\Delta H = -94{,}052 \text{ ккал}$$

12 г углерода и 32 г кислорода, соединяясь с образованием диоксида углерода, выделяют 94,05ккал. Обозначения (тв.), (г.) и (ж.) указывают физическое состояние веществ, принимающих участие в реакции. Эти *состояния следует обязательно указывать*, поскольку с их изменениями также связаны изменения теплосодержания веществ.

В уравнение реакции

$$H_2(\text{г.}) + \frac{1}{2}O_2(\text{г.}) \rightarrow H_2O(\text{ж.})$$

$$\Delta H = -68{,}32 \text{ ккал}$$

приходится ввести дробный коэффициент, чтобы изменение энтальпии относилось к *одному молю продукта*. В табл. 17.2 приведены стандартные энтальпии сгорания ряда веществ, обозначаемые символом ΔH°. Эти величины соответствуют процессу сгорания веществ с образованием диоксида углерода и воды (а также других продуктов сгорания, как, например, оксидов других элементов, входящих в то или иное соединение). Во всех случаях нормальным состоянием реагентов и продуктов считается то их физическое состояние, в котором они существуют при температуре 25 °С и давлении 1 атм, т. е. при обычных лабораторных условиях. Например, термохимическое



Рис. 17.5. *Диаграмма изменения энергии в экзотермической реакции.*

Таблица 17.2. *Стандартная энтальпия сгорания различных веществ при 25°С*

Соединение		ΔH°, ккал/моль
Моноксид углерода	CO(г.)	– 67,64
Метан	CH_4(г.)	– 212,7
Этан	C_2H_6(г.)	– 368,4
Пропан	C_3H_8(г.)	– 526,3
н-Пентан	C_5H_{12}(г.)	– 838,3
Бензол	C_6H_6(ж.)	– 782,3
Толуол	C_7H_8(ж.)	– 934,2
Метиловый спирт	CH_3OH(ж.)	– 170,9
Этиловый спирт	C_2H_5OH(ж.)	– 327,6
Нитрометан	CH_3NO_2(ж.)	– 169,4
Нитроэтан	$C_2H_5NO_2$(ж.)	– 322,2
Хлороформ	$CHCl_3$(ж.)	– 89,2
Тетрахлорид углерода	CCl_4(ж.)	– 37,3

уравнение сгорания бензола имеет вид

$$C_6H_6(\text{ж.}) + 7\frac{1}{2}O_2(\text{г.}) \rightarrow 6CO_2(\text{г.}) + 3H_2O(\text{ж.})$$

$$\Delta H^\circ = -782{,}3 \text{ ккал}$$

С термохимическими уравнениями можно обращаться точно так же, как и с обычными математическими уравнениями: все знаки в этих уравнениях могут быть изменены на обратные путем умножения всех членов уравнения на -1, члены уравнения можно переносить из одной его части в другую, сопровождая это заменой знака, и т. п. В качестве примера применения термохимических уравнений укажем, что изменение энтальпии при сгорании двух модификаций углерода — графита и алмаза — позволило обнаружить различие в структурной устойчивости этих двух кристаллических форм углерода. Термохимическое уравнение реакции сгорания для графита имеет вид

$$C(\text{графит}) + O_2(\text{г.}) \rightarrow CO_2(\text{г.})$$

$$\Delta H^\circ = -94\,052 \text{ кал},$$

а соответствующее уравнение для алмаза

$$C(\text{алмаз}) + O_2(\text{г.}) \rightarrow CO_2(\text{г.})$$

$$\Delta H^\circ = -94\,505 \text{ кал}.$$

Пользуясь законом Гесса, можно вычесть второе уравнение из первого, что дает

$$C(\text{графит}) - C(\text{алмаз}) \rightarrow 0$$

$$\Delta H^\circ = +453 \text{ кал}$$

или

$$C(\text{графит}) \rightarrow C(\text{алмаз}) \quad \Delta H^\circ = +453 \text{ кал}.$$

Такое сопоставление данных об энтальпиях сгорания показывает, что структура алмаза характеризуется на 453 кал/моль более высокой энергией, чем структура графита, и по этой причине графит должен обладать несколько большей устойчивостью по сравнению с алмазом. Правда, энергия активации для перехода между этими двумя формами углерода настолько велика, что можно совершенно не опасаться постепенного превращения алмазных драгоценностей в графит.

17.6. Энтальпия образования

Данные об энтальпиях сгорания различных веществ могут быть использованы для более общих целей и преобразованы таким образом, что с их помощью удается делать определенные выводы, касающиеся образования этих веществ. Например, сгорание углерода с образованием диоксида углерода позволяет представить соответствующее изменение энтальпии просто как энтальпию образования CO_2(г.) из 1 моля O_2(г.) и 1 моля C(тв.). Указываемые состояния реагентов и продуктов должны отвечать их стандартным состояниям (газообразному, жидкому или твердому) при нормальных условиях — температуре 25 °C и давлении 1 атм. Аналогично энтальпия образования воды из элементов, находящихся в стандартном состоянии, представляет собой не что иное, как энтальпию сгорания водорода. В данной реакции необходимо указывать конкретное состояние воды, поскольку оно может быть, например, жидким или газообразным.

В общем случае энтальпия образования соединения представляет собой разность между теплосодержанием этого соединения и теплосодержанием входящих в него химических элементов. Для сравнения теплосодержание всех элементов в их стандартном состоянии при температуре 25 °C и давлении 1 атм условно считают равным нулю. Так, энтальпия O_2(г.), H_2(г.), Na(тв.), Fe(тв.) и т. п. при 25 °C и 1 атм равна нулю. В табл. 17.3 приведены стандартные энтальпии образования нескольких веществ. Некоторые из этих веществ являются продуктами сгорания, и, если оно осуществляется при нормальных условиях, приведенные энтальпии образования совпадают со стандартными энтальпиями сгорания соответствующих элементов.

Таблица 17.3. *Стандартная энтальпия образования некоторых веществ при 25°C*

Соединение	$H^\circ_{обр}$, ккал/моль	Соединение	$H^\circ_{обр}$, ккал/моль
H_2O(г.)	− 57,80	NO(г.)	21,600
H_2O(ж.)	− 68,32	NO_2(г.)	8,091
CO(г.)	− 26,42	HF(г.)	− 64,2
CO_2(г.)	− 94,052	HCl(г.)	− 22,063
SO_2(г.)	− 70,96	HBr(г.)	− 8,66
Fe_2O_3(тв.)	− 196,5	HI(г.)	6,20

Следует четко разграничивать два различных термодинамических понятия — теплоту сгорания и энтальпию образования, хотя их численные значения в некоторых случаях могут совпадать; так, например, стандартные теплоты сгорания углерода и водорода совпадают со стандартными теплотами образования CO_2 и H_2O. Совпадение теплоты сгорания с теплотой образования вещества наблюдается в тех случаях, когда вещество представляет собой продукт сгорания входящих в него элементов, взятых в стандартных состояниях.

Энтальпии образования часто используют для вычисления энтальпий реакций, которые нельзя или трудно определить экспериментальным путем. Например, энтальпию реакции

$$C(тв.) + H_2O(г.) \rightarrow CO(г.) + H_2(г.)$$

очень трудно измерить калориметрическим методом, но ее совсем нетрудно вычислить как разность между энтальпией образования продуктов и реагентов этой реакции

$$\begin{array}{lccc} & C(тв.) + H_2O(г.) & \rightarrow & CO(г.) + H_2(г.) \\ \Delta H^\circ_{обр} & 0 \quad - 57{,}80 & & - 26{,}42 \quad 0 \text{ ккал} \end{array}$$

Следовательно, изменение энтальпии ΔH° для рассматриваемой реакции должно быть равно

$$-26{,}42 - (-57{,}80) = 31{,}38 \text{ ккал},$$

и, поскольку энтальпия реакции оказывается положительной, следует заключить, что данная реакция при 25°C является эндотермической.

Многие термохимические данные получают путем калориметрических измерений теплот сгорания. Например, стандартную теплоту образования метана нельзя определить непосредственно путем соединения углерода с водородом. Однако сам метан можно окислить, используя реакцию его сгорания в кислороде, из которой определяется теплота сгорания метана. Поскольку нам уже известны стандартные теплоты образования CO_2 и H_2O, с их помощью удается вычислить теплоту образования метана.

Энтальпию образования какого-либо соединения, например метана, нередко вычисляют по данным о теплоте его сгорания и об энтальпиях образования продуктов сгорания. Воспользуемся термохимическим уравнением сгорания метана

$$CH_4(г.) + 2O_2(г.) \rightarrow CO_2(г.) + 2H_2O(ж.)$$
$$\Delta H^\circ = -212{,}7 \text{ ккал},$$

а также уравнениями, определяющими энтальпии образования CO_2 и H_2O:

$$C(тв.) + O_2(г.) \rightarrow CO_2(г.)$$
$$\Delta H^\circ = -94{,}05 \text{ ккал},$$

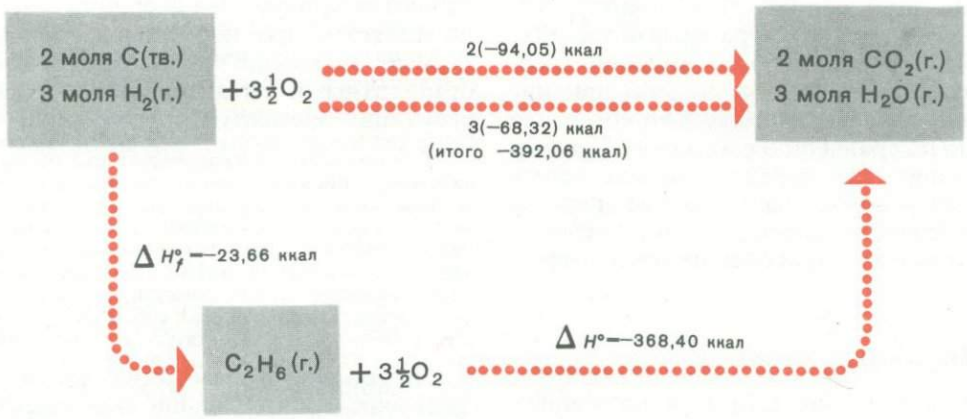


Рис. 17.6. *Схема цикла, иллюстрирующего применение закона Гесса для вычисления энтальпии образования этана* C_2H_6.

$$2H_2(г.) + O_2(г.) \rightarrow 2H_2O(ж.)$$
$$\Delta H^\circ = 2(-68{,}32) \text{ ккал.}$$

Вычитая два последних уравнения из уравнения сгорания метана, получим

$$CH_4(г.) - C(тв.) - 2H_2(г.) \rightarrow 0,$$
$$\Delta H^\circ = (-212{,}7 + 94{,}05 + 136{,}64) \text{ ккал,}$$

откуда после несложного преобразования находим

$$C(тв.) + 2H_2(г.) \rightarrow CH_4(г.)$$
$$\Delta H^\circ = -18{,}0 \text{ ккал.}$$

Таким образом, тепловая энергия, выделяемая при образовании 1 моля метана из входящих в него элементов при 25°C и 1 атм, равна 18,0 ккал, причем эта реакция является экзотермической.

Вычисление энтальпии образования иллюстрируется еще одним примером, схематически изображенным на рис. 17.6. В этом случае энтальпия образования этана C_2H_6 вычисляется из стандартных энтальпий образования CO_2 и H_2O и энтальпии сгорания этана.

17.7. Энергии связей

Выходя за пределы обычных интересов термодинамики, можно воспользоваться термохимическими данными в сочетании с данными молекулярной спектроскопии и на этой основе интерпретировать строение молекул, характеризуя его с помощью энергии связей. Обычно молекулы обладают меньшей энергией, чем те атомы, из которых они образованы, и энергия связи соответствует той энергии, которую теряет молекулярная система при образовании химической связи между ее атомами. Эта утрачиваемая энергия может быть приписана образованию химических связей; и наоборот, она характеризует энергию, которая необходима для разрыва имеющихся в молекуле связей. Энергию связей не всегда можно вычислить, исходя из одной лишь энтальпии образования, и в таких случаях приходится привлекать данные несколько более тонких экспериментальных методов спектроскопии. Например, спектральный анализ показывает, что для образования из 1 моля водорода 2 молей атомарного водорода требуется затратить энергию 104,2 ккал/моль. Такие данные не удается получить непосредственно путем калориметрических измерений. Тем не менее энергию связи молекулярного водорода можно выразить с помощью обычного термохимического уравнения

$$H_2(г.) \rightarrow 2H(г.) \qquad \Delta H = 104{,}2 \text{ ккал.}$$

Спектральный анализ молекул (см. также разд. 2.11) основан на их способности поглощать и испускать кванты энергии излучения определенной величины. Из гл. 5 мы знаем, что электроны в атомах поглощают и испускают энергию излучения определенными порциями, зависящими от расстояний между энергетическими уровнями атомов. Подобные энергетические уровни существуют и в молекулах.

Помимо электронных уровней энергии, молекулы обладают также энергетическими уровнями, соответствующими их колебательному, вращательному и поступательному движению. Энергия поступательного движения молекул рассматривалась в гл. 9 при изложении представлений молекулярно-кинетической теории. При изучении энергий связи основной интерес представляет колебательная энергия молекул. Можно представить себе, что двухатомная молекула, например H_2, состоит из двух масс, связанных между собой чем-то вроде пружины. Такая молекула вовсе не является жесткой структурой и скорее напоминает пару шариков, соединенных пружиной, причем вся эта система непрерывно колеблется. Колебания происходят с частотами, приходящимися на область инфракрасного излучения, и именно в этой области спектра молекулы способны поглощать энергию излучения. Например, для молекулы HCl по данным об энер-

гии вращательного движения установлено, что длина межатомного расстояния составляет 1,27 А, а колебательное движение этой молекулы на самом нижнем колебательном уровне происходит с амплитудой около 0,11 А. При возбуждении более высоких колебательных уровней эта амплитуда еще более возрастает. Если молекула получает достаточную энергию, чтобы ее атомы разлетелись в стороны друг от друга, можно определить энергию связи молекулы.

Об энергиях связи молекул судят также по данным о жесткости воображаемой пружины, которая связывает атомы в молекулярную структуру. Показатель этой жесткости называется *силовой постоянной* колебаний молекулы и является мерой силы, необходимой для определенной деформации химических связей в молекуле.

Познакомимся с вычислением энергии связи по данным о теплотах сгорания и спектроскопическим данным на примере связи C – H. Если воспользоваться значениями энтальпии образования CO_2 и H_2O в газообразном состоянии, то, как уже указывалось выше, можно установить, что энтальпия образования CH_4 равна $-18{,}0$ ккал/моль.

$$C(\text{тв.}) + 2H_2(\text{г.}) \rightarrow CH_4(\text{г.})$$

$$\Delta H^\circ = -18.0 \text{ ккал.}$$

Приведем также необходимые для дальнейшего данные о теплоте сублимации графита и об энергии связи H_2:

$$C(\text{тв.}) \rightarrow C(\text{г.}) \qquad \Delta H = 171{,}7 \text{ ккал},$$

$$2H_2(\text{г.}) \rightarrow 4H(\text{г.}) \qquad \Delta H = 2 \cdot 104{,}2 \text{ ккал}.$$

Обращая знаки двух последних уравнений и суммируя их в таком виде с первым уравнением, мы получим выражение, определяющее энергию, необходимую для образования молекулы метана из газообразного углерода и атомов водорода:

$$C(\text{г.}) + 4H(\text{г.}) \rightarrow CH_4(\text{г.})$$

$$\Delta H = -398{,}1 \text{ ккал.}$$

Поскольку в молекуле метана четыре связи C—H, на каждую из них приходится энергия связи, равная 1/4 от $-398{,}1$ ккал, что составляет $-99{,}5$ ккал/моль. Следует отметить, что все 4 связи в метане предполагаются одинаковыми, в согласии с экспериментальными данными. Разделение полной энергии между отдельными связями становится гораздо более трудным, когда связи заведомо не одинаковы, как, например, в молекуле CH_3Cl, где имеются три одинаковые связи C – H и еще одна связь C – Cl. В таких случаях прибегают к использованию уже известных значений энергии связей между такими же атомами в других, менее сложных молекулах или же вообще к другим способам определения энергии связи. При наличии резонанса или кратных связей применяют особые методы предосторожности для учета этих обстоятельств, что позволяет и в этих случаях приписать отдельным связям согласующиеся значения энергии. Энергии некоторых, чаще всего встречающихся связей приведены в табл. 17.4. Как показывают данные этой таблицы, для разрыва связи $C \equiv N$ требуется большая энергия (210 ккал/моль), чем для разрыва связи O – O (33,2 ккал/моль). В этом случае говорят, что связь $C \equiv N$ прочнее связи O – O.

Таблица 17.4. *Энергия некоторых связей в газообразных веществах*

Связь	Энергия, ккал/моль	Связь	Энергия, ккал/моль
H – H	104,2	H – F	134,6
C – C	83,1	H – Cl	103,2
C = C	145	H – Br	87,5
C ≡ C	198	H – I	71,4
O – O	33,2	N – N	38,4
O = O	117	N ≡ N	225
O – H	109	N – H	93,4
C – O	79	Cl – Cl	58
C = O	173	Br – Br	46
C ≡ N	210	I – I	35
C – H	99,5	F – F	37

Как и прочность каждой отдельной связи, прочность молекулы в целом можно приближенно оценить по ее энтальпии образования и полной энергии связи. Например, энтальпии образования HCl, HBr и HI и соответствующие энергии связей показывают, что наиболее устойчивой из этих трех молекул является HCl. Вскоре мы убедимся, однако, что изменение теплосодержания еще не дает основания судить о способности к протеканию той или иной реакции и что движущая сила физических и химических превращений определяется термодинамическими понятиями, включающими не только теплосодержание.

17.8. Движущая сила химических реакций

Первый закон термодинамики не позволяет судить о способности физических и химических процессов к самопроизвольному протеканию. Он лишь констатирует сохранение энергии при любых превращениях. Известно, что многие превращения протекают самопроизвольно: камни скатываются с горы, тепло переходит от нагретых предметов к более холодным, а химические реакции достигают состояния равновесия. По-видимому, протекание всех этих процессов определяется какой-то причиной или, как принято говорить, движущей силой. Для того чтобы началось протекание некоторых химических реакций, им необходим, подобно камням, скатывающимся с горы, определенный толчок, однако,

поскольку термодинамика имеет дело с энергией реакций, а не со скоростью их протекания, мы не будем здесь интересоваться барьерами активации, которые приходится преодолевать, для того чтобы вызвать те или иные реакции.

Прежде чем подойти к определению движущей силы физических или химических превращений, познакомимся еще с одной функцией состояния, которая вводится с помощью уже известных функций. В тех случаях, когда некоторое количество тепловой энергии поступает в систему в результате обратимого процесса, оно может быть полностью отдано системой при проведении этого процесса в противоположном направлении. Например, если к 1 г льда при 0 °С и 1 атм обратимо подведено 80 кал теплоты, то точно такое же количество ее может быть снова получено от этой системы при превращении воды в лед. Если это превращение является обратимым процессом, можно ввести определение новой функции состояния, называемой *энтропией*, изменение которой равно отношению $q_{обр}/T$ при постоянной температуре

$$\Delta S = \frac{q_{обр}}{T}. \qquad (17.6)$$

Уравнение (17.6) полностью определяет изменение энтропии в математическом отношении, однако следует разобраться в физическом смысле этой вновь введенной функции состояния. Энтропия системы является мерой *неупорядоченности* ее состояния. Согласно уравнению (17.6), это означает, что если в систему поступает тепловая энергия, она обусловливает повышение неупорядоченности.

Используемое в термодинамике представление об обратимости процессов является такой же идеализацией, как и представление молекулярно-кинетической теории об идеальном газе. Ни один реальный газ на самом деле не подчиняется объединенному газовому закону $PV = RT$, но тем не менее модель идеального газа позволяет дать правильное объяснение основных свойств любых газов. Впрочем, как отмечалось в гл. 9, отклонения свойств реальных газов от предсказываемых для идеального газа также дают много полезных сведений о природе газового состояния.

Аналогичное положение дел имеет место и в термодинамике. Представление об обратимости процессов, которая на самом деле никогда не реализуется на практике, намного шире, чем понятие о реакции, способной протекать как в прямом, так и в обратном направлении. В таком ограниченном смысле мы пользовались понятием обратимости в применении к химическому равновесию. В термодинамике представление об обратимости связано с предположением, что реакцию можно в любой момент времени заставить протекать в обратном направлении в результате чрезвычайно небольших изменений температуры, давления и концентрации, способных вызвать столь же малое смещение реакции в обратном направлении. При этом основной принцип обратимости требует, чтобы изменение направления реакции не сопровождалось какими-либо изменениями в окружении системы. Таким образом, чтобы удовлетворить принципу обратимости, следовало бы, например, очень медленно сжечь небольшое количество углерода, превратив его полностью в диоксид углерода, собрать всю выделившуюся при этом энергию и использовать ее для обратного превращения диоксида углерода в чистый углерод и кислород, не вызвав абсолютно никаких изменений в окружении. Нетрудно догадаться, что все это совершенно неосуществимо на практике. Точно так же можно представить себе, что мы пытаемся измерить напряжение электрохимического элемента и, чтобы соблюсти принцип обратимости, стараемся не производить никакого воздействия на систему и ее окружение, но тогда мы, по-видимому, не смогли бы получить от электрохимического элемента малейшего тока, необходимого хотя бы для проведения измерения.

Несмотря на те ограничения, которые возникают при введении понятия обратимости и требования к соблюдению принципа обратимости в термодинамике, все основанные на таком подходе выводы удается обобщить, перенеся их с рассмотрения бесконечно малых превращений, осуществляемых за бесконечно большое время, на реальные реакции и используя результаты термодинамических расчетов для надежных предсказаний и объяснения наблюдаемых процессов.

Чтобы понять, как энтропия системы характеризует ее неупорядоченность, приведем такой пример. Допустим, что мы поместили в коробку 100 маленьких шариков — 50 белых и 50 черных — и что все остальные свойства этих шариков — их масса, плотность, размеры и т. п. — совершенно одинаковы. Если мы уложим эти шарики в коробке таким образом, что с одной стороны будут лежать только белые, а с другой — только черные шарики, а потом закроем коробку и как следует встряхнем ее несколько раз, мы несомненно обнаружим, что шарики полностью перемешались друг с другом. Система из перемешанных шариков имеет большую энтропию (неупорядоченность), чем система из рассортированных шариков, и крайне мало вероятно, чтобы продолжительное встряхивание смогло восстановить первоначальное высокоупорядоченное состояние этой системы. Таким образом, возрастание энтропии означает не что иное, как уменьшение порядка в системе или, что то же самое, возрастание неупорядоченности системы. Молекулярные системы обычно содержат неизмеримо большее число частиц, чем в рассмотренном выше примере с шариками; кроме того, молекулы могут отличаться друг от друга различными признаками и взаимодействовать между собой гораздо более сложным образом, вступая в химические реакции. Тем не менее к молекулярным системам в равной мере применимо представление об энтропии как о мере неупорядоченности состояния системы.

Несмотря на то что уравнение (17.6) относится к обратимому изменению в системе, происходящему при постоянном давлении и постоянной температуре, оно применимо к любым превращениям, однако с той оговоркой, что изменение эн-

тропии ΔS для любого процесса должно быть равно или больше отношения q/T. При рассмотрении обычных термодинамических процессов мы будем предполагать, что они являются обратимыми и, следовательно, уравнение (17.6) применимо к ним в форме равенства. Так, например, если моль воды при 100 °С получает достаточное количество теплоты, чтобы превратиться в пар при 100 °С, соответствующее этому превращению изменение энтропии составляет

$$\Delta S = \frac{9720 \text{ кал}}{373 \text{ K}} = 26 \text{ кал/град} =$$

$$= 26 \text{ энтропийных единиц (энтр. ед.)}$$

Таким образом, в результате превращения моля воды в пар при постоянной температуре энтропия, или неупорядоченность, этой системы возрастает на 26 энтр. ед. Это означает, что образец вещества в парообразном состоянии обладает более неупорядоченным внутренним строением, чем тот же образец в жидком состоянии; нетрудно сообразить, что в твердом состоянии внутреннее строение образца должно характеризоваться большей степенью упорядоченности (и, следовательно, он обладает меньшей энтропией), чем в жидком состоянии.

В разд. 17.1 было указано, что основы термодинамики связаны с рассмотрением равновесных систем. Следует также иметь в виду, что в превращениях, которым подвергаются рассматриваемые в термодинамике системы, должен применяться принцип обратимости, хотя, разумеется, в реальных ситуациях он нередко нарушается. Медленное превращение воды в лед при 0 °С и 1 атм является обратимым процессом только в том случае, если лед можно затем превратить в воду, медленно возвращая ему точно то же самое количество энергии, которое было выделено водой при ее замерзании. Обратимые процессы, проведенные в противоположном направлении до исходного состояния системы, не должны вызывать абсолютно никаких изменений в окружении системы. В отличие от этого, при попытке провести в противоположном направлении какой-либо необратимый процесс в системе или ее окружении возникают энергетические изменения. Одним из простейших критериев обратимости процесса является условие

$\Delta S = q/T$, если превращение имеет обратимый характер,

или

$\Delta S \neq q/T$, если превращение имеет необратимый характер.

В тех случаях, когда $\Delta S > (q/T)$, превращение оказывается самопроизвольным.

Подлинно обратимые процессы, разумеется, абстракция, недостижимая на практике, и можно говорить лишь о приближенном соответствии им тех или иных реально протекающих процессов. Но точно так же, как при рассмотрении свойств реальных газов мы с успехом пользуемся абстрактным представлением об идеальном газе, в термодинамике удобно изучать превращения различных систем, пользуясь понятием обратимости, хотя условия ее соблюдения представляются скорее чисто умозрительными, чем реально осуществимыми.

Вычисление изменений энтропии основывается на результатах термохимических измерений, но определение абсолютных значений энтропии требует, кроме того, установления условной точки ее отсчета. Принято, что энтропия совершенного кристалла при температуре абсолютного нуля равна нулю (в такой системе полностью устраняется всякая неупорядоченность) и что энтропия всех веществ при приближении к 0 K стремится к нулю. Имея в виду это условие, можно вычислить энтропию различных веществ путем измерения тепловой энергии, необходимой для нагревания вещества от температуры абсолютного нуля до 25 °С. Изменение энтропии при переходе между этими двумя состояниями равно

$$\Delta S = S_{298\text{ K}} - S_{0\text{ K}}. \qquad (17.7)$$

Поскольку $S_{0\text{ K}} = 0$, энтропия вещества в нормальных условиях, при 298 K и 1 атм, определяется суммой всех изменений энтропии, соответствующих каждой стадии перехода вещества из состояния, в котором оно находится при 0 K, в состояние, присущее ему при $T = 298$ K. Это означает, что необходимо измерить количество теплоты, требуемое для повышения температуры вещества до указанного значения, и при этом учесть все изменения состояния, происходящие с веществом в данном температурном интервале. На каждой стадии соответствующее количество теплоты следует разделить на температуру T и затем просуммировать все члены $q_{\text{обр}}/T$; результат дает энтропию вещества при 298 K. В табл. 17.5 приведены значения энтропии некоторых веществ при нормальных условиях.

Поскольку энтропия является функцией состояния, ее изменение, отвечающее какому-либо изменению состояния системы, вычисляется по данным об энтропии исходного и конечного состояний системы, если такие данные имеются. Другими словами, для реакции общего вида $A \rightarrow B$ изменение энтропии определяется как разность

$$\Delta S = S_B - S_A. \qquad (17.8)$$

Таблица 17.5. *Молярная энтропия некоторых веществ при 25° С и 1 атм*

Вещество	S, кал·моль$^{-1}$·град$^{-1}$	Вещество	S, кал·моль$^{-1}$·град$^{-1}$
H_2	31,21	H_2O(г.)	45,11
O_2	49,00	H_2O(ж.)	16,72
Cl_2	53,31	NO	50,34
N_2	45,77	CO_2	51,06
HCl	44,61	CH_4	44,50

Например, пользуясь данными табл. 17.5, нетрудно вычислить изменение энтропии при образовании моноксида азота из азота и кислорода

$$\frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow NO$$

$$S = \frac{1}{2}(45{,}77) + \frac{1}{2}(49{,}00) = 50{,}34 \text{ энтр. ед.}$$

$$\Delta S = 50{,}34 - 22{,}88 - 24{,}50 = 2{,}96 \text{ энтр. ед.}$$

Таким образом, выясняется, что образование NO из N_2 и O_2 сопровождается возрастанием энтропии, и это дает основание сделать вывод, что в результате рассматриваемого химического превращения неупорядоченность системы возрастает.

Попытаемся выяснить, по какой причине превращение $\frac{1}{2}$ моля N_2 и $\frac{1}{2}$ моля O_2 в 1 моль NO вызывает повышение энтропии. На первый взгляд в результате этой реакции не произойдет возрастания неупорядоченности системы, так как и реагенты и продукты реакции являются двухатомными молекулами. Однако следует учесть, что молекулы продукта состоят из атомов двух различных сортов, и поэтому в результате данной реакции неупорядоченность системы должна возрасти, на что и указывает знак изменения энтропии.

Теперь мы имеем возможность перейти к обсуждению движущей силы химических реакций. В разд. 17.5 с использованием понятия энтальпии были рассмотрены энергетические изменения в химических реакциях. По-видимому, протекание таких явно выраженных экзотермических реакций, как образование воды из водорода и кислорода, во многом обусловливается тем, что в результате реакции система отдает энергию своему окружению. Потеря энергии системой описывается как уменьшение ее теплосодержания, или энтальпии, т. е. характеризуется отрицательным значением величины ΔH системы. Однако, помимо изменений энтальпии, в системе происходят также изменения энтропии, и оба эти фактора — *изменение энтальпии и изменение энтропии — определяют движущую силу химической реакции*. Во всех случаях, когда в результате реакции должно произойти уменьшение энтальпии и возрастание энтропии, реакция обнаруживает способность к самопроизвольному протеканию.

Оба фактора, которые определяют движущую силу реакции, должны оцениваться одновременно, и такой подход осуществляется при использовании еще одной функции состояния, включающей как энтальпию, так и энтропию и называемой *функцией Гиббса* или *свободной энергией*; эта функция обозначается G (а в некоторых случаях F) и определяется выражением

$$G = H - TS. \qquad (17.9)$$

Вычисления изменений функции Гиббса, или свободной энергии, дают возможность делать обоснованные выводы о способности химических реакций к самопроизвольному протеканию. Из уравнения (17.9) следует, что изменение свободной энергии при постоянной температуре определяется выражением

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \qquad (17.10)$$

Изменение свободной энергии представляет собой энергию, связанную с изменением энтальпии, за вычетом энергии, необходимой для повышения неупорядоченности системы; другими словами, речь идет об энергии, которая выделяется системой и может быть использована для совершения работы над ее окружением. Поскольку любая система обнаруживает способность самопроизвольно переходить в состояние с более низкой энергией, процесс обладает способностью к самопроизвольному протеканию при условии, что знак ΔG отрицателен; процесс может протекать в обратном направлении при положительном ΔG, и процесс находится в состоянии равновесия при $\Delta G = 0$, когда свободная энергия остается неизменной.

Джозайя Уиллард Гиббс (1839—1903) родился, вырос и получил образование в Коннектикуте (США). Он известен как один из самых выдающихся американских ученых своими работами в области термодинамики и в других областях теории; его научные заслуги так велики, что память о нем в США увековечена в мемориале Дома славы Куперовского общества. Труды Гиббса, опубликованные в 1870-х гг., не потеряли значения до сих пор. Запоздалая слава этого ученого объясняется тем, что он был очень скромным человеком, а его термодинамические идеи далеко опережали свое время. Гиббсу принадлежит не только заслуга введения понятия свободной энергии, но также открытие правила фаз (см. разд. 11.4) и идея о поверхностной энергии адсорбции [см. уравнение (29.1)], которая была экспериментально подтверждена лишь спустя 50 лет после того, как он выдвинул ее.

Пример 1. Вычислим ΔG для обратимого превращения 1 моля жидкой воды при 100 °С и 1 атм в пар при тех же условиях.

Решение. Молярная энтальпия испарения воды $\Delta H = 9720$ кал. Согласно уравнению (17.6), ΔS представляет собой частное от деления требуемого количества теплоты на температуру

$$\Delta S = \frac{9720 \text{ кал}}{373 \text{ K}}.$$

Эти данные позволяют вычислить искомую вели-

чину

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

$$\Delta G = 9720 \text{ кал} - 373 \text{ K}\left(\frac{1}{373 \text{ K}} 9720 \text{ кал}\right) = 0.$$

Таким образом, изменение свободной энергии для процесса испарения 1 моля воды при 100 °C равно нулю. Этот результат ни в коей мере не является неожиданным, так как превращение воды в пар при указанных условиях не изменяет равновесного состояния системы, а нам уже известно, что при равновесии должно выполняться условие $\Delta G = 0$. Другими словами, равновесная система не обладает движущей силой, способной вызвать какое-либо изменение ее состояния, и поэтому превращения, осуществляемые в равновесных состояниях, не позволяют получить полезной энергии.

Пример 2. Вычислим ΔG для химической реакции, в которой из 1 моля хлора и 1 моля водорода получается 2 моля HCl, если процесс протекает при 25 °C и 1 атм.

Решение. Необходимые данные относительно $\Delta H^\circ_{\text{обр}}$ можно найти в табл. 17.3, а данные об энтропии веществ при нормальных условиях приведены в табл. 17.5. Для обсуждаемой реакции

$$H_2\,(\text{г.}) + Cl_2\,(\text{г.}) \rightarrow 2HCl\,(\text{г.})$$

имеем

$$\Delta H^\circ = 2\,(-22\,063 \text{ кал}),$$

$$\Delta S = S_B - S_A = S_{2HCl} - S_{H_2} - S_{Cl_2} =$$
$$= 2\,(44{,}61) - 31{,}21 - 53{,}31 = 4{,}70 \text{ кал/град}.$$

Интересно отметить, что реакция образования хлористого водорода из водорода и хлора характеризуется небольшим, но положительным изменением энтропии. Воспользуемся теперь уравнением (17.10):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S =$$
$$= -44\,123 \text{ кал} - (298 \text{ K}/4{,}70 \text{ кал}\cdot\text{град}^{-1}) =$$
$$= -45\,523 \text{ кал}.$$

Отметим, что это изменение свободной энергии относится к образованию двух молей HCl. Большое уменьшение свободной энергии в рассматриваемой реакции указывает, что она должна осуществляться практически до полного завершения.

В заключение этого раздела еще раз кратко сформулируем основные законы термодинамики. Первый закон термодинамики по существу представляет собой закон сохранения энергии, но ничего не говорит о вероятности того или иного превращения. Второй закон термодинамики основан на использовании понятия энтропии и позволяет получить критерий, указывающий способность к протеканию реакций. Наше рассмотрение касалось только термодинамически обратимых процессов, в которых может происходить изменение энтропии системы, хотя полная энтропия вселенной (энтропия системы и ее окружения) должна оставаться постоянной. При необратимых превращениях, в которых ΔG принимает ограниченные значения, направление процесса определяется его движущей силой, позволяющей предсказать возможность самопроизвольного протекания процесса. Свободная энергия превращения при постоянных температуре и давлении служит полезным и надежным критерием установления движущей силы реакции, или, что то же самое, ее способности к самопроизвольному протеканию. В тех случаях, когда $\Delta G = 0$, система находится в состоянии равновесия, но если ΔG отрицательно (что указывает на уменьшение свободной энергии в результате превращения), процесс способен протекать самопроизвольно. На подобных рассуждениях основан известный вывод о том, что свободная энергия вселенной стремится к минимуму, а ее энтропия, наоборот, стремится к максимальному значению.

17.9. Термодинамика химических процессов

Применение термодинамики к химии дает такие сведения о химических реакциях, которые не могут быть получены никаким другим путем. В данном разделе мы рассмотрим три различных аспекта применения термодинамики к химии. Начнем с установления взаимосвязи между свободной энергией и константой равновесия химической реакции.

Можно показать, что свободная энергия 1 моля идеального газа при давлении P равна

$$G = G^\circ + RT\ln P. \qquad (17.11)$$

Здесь G° — свободная энергия идеального газа при нормальных условиях. Уравнение (17.11) описывает свободную энергию идеального газа при любом давлении.

Вывод уравнения (17.11) основан на введенном Гиббсом определении свободной энергии: $G = H - TS$. Дифференцирование этого уравнения дает

$$dG = dH - TdS - SdT.$$

Поскольку $H = q + PV$ [см. уравнения (17.2) и (17.3)], то при постоянном объеме $dH = dq + VdP$, и тогда

$$dG = dq + VdP - TdS - SdT.$$

Но для всякого обратимого процесса должно выполняться условие $dq = TdS$, и поэтому при постоянной температуре

$$dG = VdP.$$

Это уравнение определяет изменение свободной энергии 1 моля идеального газа при постоянной температуре и постоянном объеме. Интегрируя это уравнение в пределах между G°, свободной энергией моля идеального газа при нормальном давлении P°, и G, свободной энергией этого газа при произвольном давлении P, получим

$$\int_{G^\circ}^{G} dG = \int_{P^\circ}^{P} V dP = \int_{P^\circ}^{P} \frac{RT}{P} dP = RT \int_{P^\circ}^{P} \frac{dP}{P}.$$

Здесь мы воспользовались тем, что для 1 моля идеального газа $V = RT/P$. Интегрирование левой и правой частей полученного уравнения приводит к следующему результату:

$$G - G^\circ = RT \ln \frac{P}{P^\circ}.$$

Учитывая, что $P^\circ = 1$ атм, нетрудно перейти от этого уравнения к уравнению (17.11).

Рассмотрим химическую реакцию, в которой взаимодействие между двумя идеальными газами, A и B, приводит к образованию двух других идеальных газов согласно уравнению

$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightarrow c\mathrm{C} + d\mathrm{D}.$$

С помощью уравнения (17.11) можно выразить свободную энергию каждого из веществ, участвующих в данной реакции:

$$\begin{aligned}
&\text{для газа A:} \quad aG_\mathrm{A} = aG_\mathrm{A}^\circ + aRT \ln P_\mathrm{A},\\
&\text{для газа B:} \quad bG_\mathrm{B} = bG_\mathrm{B}^\circ + bRT \ln P_\mathrm{B},\\
&\text{для газа C:} \quad cG_\mathrm{C} = cG_\mathrm{C}^\circ + cRT \ln P_\mathrm{C},\\
&\text{для газа D:} \quad dG_\mathrm{D} = dG_\mathrm{D}^\circ + dRT \ln P_\mathrm{D}.
\end{aligned} \qquad (17.12)$$

Отметим, что число молей каждого газа в приведенных выше выражениях соответствует коэффициенту a, b, c или d в стехиометрическом уравнении реакции перед символом каждого участника реакции.

Поскольку свободная энергия является функцией состояния, ее изменение в химической реакции определяется разностью G(продукты) − − G(реагенты), т. е.

$$\Delta G = cG_\mathrm{C} + dG_\mathrm{D} - aG_\mathrm{A} - bG_\mathrm{B}. \qquad (17.13)$$

Применительно к стандартным изменениям свободной энергии, которые входят в уравнение (17.12), также можно записать

$$\Delta G^\circ = cG_\mathrm{C}^\circ + dG_\mathrm{D}^\circ - aG_\mathrm{A}^\circ - bG_\mathrm{B}^\circ. \qquad (17.14)$$

Комбинируя уравнения (17.12), (17.13) и (17.14), найдем изменение свободной энергии в рассматриваемой химической реакции

$$\Delta G = \Delta G^\circ + cRT \ln P_\mathrm{C} + dRT \ln P_\mathrm{D} - aRT \ln P_\mathrm{A} - bRT \ln P_\mathrm{B}.$$

Объединим теперь все члены, содержащие произведения вида $RT \ln P$, и тогда получим следующее уравнение:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{(P_\mathrm{C})^c (P_\mathrm{D})^d}{(P_\mathrm{A})^a (P_\mathrm{B})^b}. \qquad (17.15)$$

Уравнение (17.15) описывает изменение свободной энергии, происходящее в результате превращения газообразных реагентов при определенных давлениях в газообразные продукты, находящиеся при некоторых иных давлениях. Нетрудно заметить, что дробь в правой части уравнения (17.15) имеет точно такой же вид, как выражение для константы равновесия. Однако эта дробь будет действительно совпадать с выражением для константы равновесия только при условии, что все входящие в нее давления соответствуют равновесным условиям.

Предположим, что в уравнение (17.15) подставлены значения равновесных давлений всех газов, участвующих в реакции. Тогда дробь в правой части этого уравнения будет совпадать с выражением для константы равновесия K данной реакции, но при этом должно выполняться условие $\Delta G = 0$, так как в состоянии равновесия реакция не обладает способностью смещаться ни в прямом, ни в обратном направлении. Следовательно, в состоянии равновесия

$$\Delta G = 0 = \Delta G^\circ + RT \ln K,$$

откуда находим

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -RT 2{,}303 \lg K. \qquad (17.16)$$

Полученное соотношение между изменением свободной энергии и константой равновесия в реакции между идеальными газами применимо к самым разнообразным химическим реакциям, протекающим не только в газовой фазе, но и в разбавленных растворах. Уравнение (17.16) можно применять к любым химическим реакциям при условии, что константа равновесия K для этих реакций является безразмерной величиной.

С помощью уравнения (17.16) можно вычислить значение константы равновесия K для реакции, протекающей при температуре T, если известно изменение стандартной свободной энергии для происходящего в этой реакции превращения. Следует лишь позаботиться о том, чтобы значение универсальной газовой постоянной R было выражено в единицах, согласующихся с единицами измерения ΔG°. В качестве примера рассмотрим вычисление константы равновесия для реакции, протекающей в электрохимическом элементе, если известно изменение стандартной

свободной энергии происходящего при этом превращения. Для нормального электрохимического элемента Zn-Cu при 25 °C $\Delta G^\circ = 50{,}7$ ккал/моль. Вычислим с помощью уравнения (17.16) константу равновесия для этого элемента

$$-\lg K = \frac{\Delta G^\circ}{2{,}303\ RT} =$$

$$= \frac{-50{,}7 \text{ ккал/моль}}{2{,}303\,(1{,}98 \text{ кал/моль})\ 298^\circ} = -37{,}0,$$

откуда $\lg K = 37{,}0$. Следовательно, константа равновесия для нормального элемента Zn-Cu равна 10^{37}, это очень большое число указывает, сколь велика движущая сила подобных химических реакций.

Вторым важным применением термодинамики к химии является установление соотношения между изменением свободной энергии в окислительно-восстановительной реакции и электрохимическим потенциалом этой реакции. В гл. 16 было показано, что окислительно-восстановительную реакцию можно осуществить в электрохимическом элементе, где она создает электрическое напряжение. Например, напряжение нормального элемента Zn-Cu составляет 1,10 В. Движущая сила реакции, протекающей в гальваническом элементе, пропорциональна его напряжению; чем выше это напряжение, тем больше свободная энергия системы. Можно показать, что для таких реакций изменение свободной энергии определяется произведением протекающего через гальванический элемент электрического заряда nF [см. уравнение (16.3)] на напряжение элемента E, или

$$\Delta G = -nFE. \qquad (17.17)$$

Если напряжение элемента измеряется при нормальных условиях, то оно обозначается E°, и поэтому соответствующее изменение свободной энергии должно обозначаться ΔG°. Отрицательный знак правой части уравнения (17.17) показывает, что если электрохимический элемент самопроизвольно создает электрическое напряжение, то в результате система должна терять энергию. Следовательно, изменение свободной энергии для стандартного элемента Zn-Cu, содержащего молярные концентрации цинка и меди, должно быть равно

$$\Delta G^\circ = -nFE = -2\,(96\,490 \text{ Кл}) \cdot 1{,}10 \text{ В} =$$
$$= -212\,278 \text{ Дж} = -50{,}7 \text{ ккал/моль}.$$

Такая энергия может быть использована во внешней цепи элемента Zn-Cu, и эта энергия равна изменению свободной энергии в рассматриваемом процессе.

Вывод уравнения (17.17) основан на использовании уже известных нам соотношений. Действительно, уравнение (17.16) позволяет выразить стандартное изменение свободной энергии ΔG° через константу равновесия K

$$\Delta G^\circ = -RT\ln K.$$

Из уравнения Нернста (16.3) следует, что при равновесии напряжение гальванического элемента E должно быть равно нулю. Следовательно,

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF}\ln K = 0,$$

откуда

$$E^\circ = \frac{RT}{nF}\ln K.$$

Таким образом, комбинируя уравнение (17.16) с частным случаем уравнения Нернста для равновесной реакции, получим соотношение

$$RT\ln K = E^\circ nF,$$

которое дает необходимый результат:

$$\Delta G^\circ = -RT\ln K = -nFE^\circ.$$

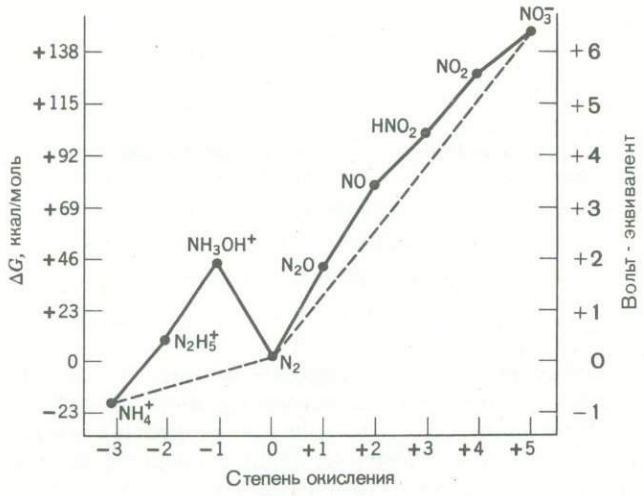
Уравнения (17.17) и (17.16) позволяют определить значение константы равновесия любой химической реакции, которую удается провести в электрохимическом элементе, если измерено ее напряжение. Хотя концентрация ионов Cu^{2+}, находящихся в равновесии с ионами Zn^{2+}, как мы выяснили выше, несоизмеримо мала, можно физически разделить полуреакции

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \quad \text{и} \quad Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$$

и измерить напряжение между электродами, после чего нетрудно вычислить константу равновесия реакции между медью и цинком. Интересно сопоставить установленное нами соотношение между константой равновесия и напряжением электрохимической реакции с приведенными в разд. 16.5 [в связи с обсуждением уравнения (16,3)] определениями величин K и Q.

Если известно изменение стандартной свободной энергии реакции, то это дает возможность предсказывать способность реакции к самопроизвольному протеканию, оценивая ее по величине константы равновесия. Если K велика, как в случае гальванического элемента Zn-Cu, величина ΔG° отрицательна и реакция может протекать самопроизвольно, так как она обладает большой движущей силой. И наоборот, если для обратимой реакции K имеет очень низкое значение, скажем 10^{-20}, величина ΔG° положительна и реакция не может протекать самопроизвольно; иногда говорят, что в этом случае реакция неспособна выполнять полезную работу.

Изменение свободной энергии в окислительно-восстановительной реакции можно также связать с ее вольт-эквивалентом (см. разд. 16.6), если принять во внимание, что 1 вольт-эквивалент = 23,060 ккал/моль. Изменение свободной энергии, как и вольт-эквивалент реакции, связано с ее электрохимическим потенциалом и изменением степени окисления. Это позволяет построить диаграмму Фроста (см. рис. 16.9 и 16.10), на которой, кроме вольт-эквивалентов, будут указаны изменения свободной энергии; ΔG откладывают по ординате, параллельной ординате вольт-эквивалентов. В качестве примера покажем, как можно преобразовать рис. 16.9, включив в него параллельно изменениям вольт-эквивалента соответствующие значения свободной энергии



Из полученной таким образом диаграммы можно непосредственно определять изменения свободной энергии для интересующих нас полуреакций. Например, для реакций, указанных на приведенной выше диаграмме пунктирными линиями,

$$NO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + 3H_2O$$

$$\Delta G = -144 \text{ ккал/моль},$$

$$NH_4^+ \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + 4H^+ + 3e^- \qquad \Delta G = +20 \text{ ккал/моль}.$$

Умножая первое уравнение на 3, а второе на 5 и складывая эти две полуреакции, получим

$$3NO_3^- + 5NH_4^+ \rightarrow 4N_2 + 9H_2O + 2H^+,$$

$$\Delta G = -332 \text{ ккал/моль}.$$

Третья область применения термодинамики в химии связана с вычислением константы равновесия обратимого химического превращения при различных температурах на основании данных о значении этой константы при какой-либо одной температуре и об изменении энтальпии для рассматриваемой реакции. С помощью уравнений (17.10) и (17.16) нетрудно получить следующее соотношение:

$$2{,}303 \lg K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S}{R}.$$

Если ΔH° и ΔS не зависят от температуры, то $\lg K$ связан линейной зависимостью с величиной, обратной температуре, $1/T$. Рассматривая два значения константы равновесия, K_1 и K_2, относящиеся к различным температурам, можно преобразовать полученное выше соотношение к более удобному виду

$$2{,}303 \lg \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right). \qquad (17.18)$$

Это уравнение применяют для двух различных целей. Если известна величина ΔH° для рассматриваемой реакции и ее константа равновесия при какой-либо одной температуре, то по уравнению (17.18) можно вычислить значение константы равновесия этой реакции при любой другой температуре. И наоборот, если известны значения константы равновесия реакции при двух различных температурах, это позволяет с помощью уравнения (17.18) найти изменение стандартной энтальпии ΔH° для рассматриваемой реакции. Допустим, например, что в некоторой экзотермической реакции A → B изменение стандартной энтальпии $\Delta H^\circ = -17$ ккал/моль и константа равновесия K при 25 °C равна 10. Вычислим константу равновесия K_2 этой реакции при 0°C. Учитывая, что $R = 1{,}98$ кал/моль, получаем

$$2{,}303 \lg \frac{K_2}{10} = \frac{17\,000}{1{,}98}\left(\frac{1}{273} - \frac{1}{298}\right)$$

или

$$\lg K_2 - \lg 10 = \frac{17\,000}{1{,}98}\left(\frac{1}{273} - \frac{1}{298}\right)\frac{1}{2{,}303},$$

откуда после несложных вычислений находим $K_2 = 140$. Константа равновесия для рассматриваемой реакции при 0 °C оказывается значительно больше, чем при 25 °C. Это означает, что при понижении температуры равновесие экзотермической реакции смещается вправо, в полном согласии с предсказаниями, основанными на применении принципа Ле Шателье. Интересно отметить, что уравнение (17.18) очень напоминает уравнение (11.2), которое связывает между собой давление паров над жидкостью при двух различных температурах.

Классическим примером применения термодинамики в последнем из обсуждавшихся выше аспектов является раз-

работка промышленного процесса получения аммиака из азота и водорода (см. разд. 29.3). Эта заслуга принадлежит немецкому ученому Фрицу Габеру, который начал проводить необходимые термодинамические расчеты и эксперименты в 1904 г. и получил патент на свое изобретение в 1908 г.; в 1914 г с помощью процесса Габера началось получение аммиака в промышленных масштабах. Термодинамика и в наше время используется как основа для разработки новых химических процессов. Правда, теперь уже никто не видит в этом ничего сенсационного, но именно то обстоятельство, что без термодинамических расчетов немыслима работа современной химической промышленности, указывает на особую важность этой науки.

Иногда высказывается мнение, что применение термодинамики к химии позволило Германии вести долгую и полную ужасов первую мировую войну, а затем и вторую мировую войну. Но, по-видимому, это так же нелепо, как если бы мы обвинили в развязывании войны простых людей, которые куют из железа мечи, а не плуги или, скажем, автомобили. Человеческие знания оборачиваются благом или несчастьем не из-за каких-то особых свойств стали или термодинамики, а из-за того, с какой целью используются эти свойства. Вероятно, Софокл был прав, сказав, что люди всегда осыпают проклятиями все то великое, что входит в их жизнь.

Упражнения

А

17.1. Дайте определения понятиям «система», «состояние», «функция состояния».

17.2. Перечислите различные формы энергии и укажите, какая взаимосвязь существует между ними.

17.3. Покажите, что произведение давления на объем имеет размерность энергии (работы).

17.4. Объясните смысл каждого члена, входящего в уравнение, которое описывает первый закон термодинамики. Объясните, какие знаки отвечают получению энергии системой или выделению из нее энергии.

17.5. Объясните, почему E и H представляют собой функции состояния, в то время как q и w не являются такими функциями.

17.6. Объясните, почему нельзя использовать всю энергию, соответствующую изменению энтальпии ΔH в химической реакции, для выполнения полезной работы. Воспользуйтесь уравнением (17.10).

17.7. Составьте термохимические уравнения, которые включают молярную теплоту сгорания вещества, пользуясь следующими данными о теплоте сгорания 1 г каждого из указанных ниже веществ:

Вещество	*Формула*	*Удельная теплота сгорания, ккал/г*
Нафталин	$C_{10}H_8$	9,63
Сахароза	$C_{12}H_{22}O_{11}$	3,94
Тринитротолуол	$CH_3C_6H_2(NO_2)_3$	3,62

17.8. Основываясь на законах термодинамики, объясните, какой тепловой эффект наблюдается: а) при расширении сжатого газа (например, воздуха, выпускаемого из велосипедной шины), б) при возвращении растянутой полоски резины в исходное состояние.

17.9. Вспомните, какой смысл имеют различные функции состояния, и укажите, при каких условиях могут обращаться в нуль отдельные функции q, w, ΔE, H, ΔH, S, ΔS и ΔG или сразу несколько из них.

17.10. Укажите, в каком случае энтропия больше:

а) В начале шахматной партии или в ее середине?

б) В нераспечатанной колоде игральных карт или в перетасованной колоде?

в) В кассе в день получения зарплаты или в любой другой день?

г) В кирпичной кладке здания или в разрушенной стене?

Б

17.11. Пользуясь данными о теплоте сгорания углерода и моноксида углерода, вычислите теплоту сгорания углерода в условиях недостатка кислорода, когда продуктом реакции является моноксид углерода.

17.12. Пользуясь данными о теплотах сгорания, помещенными в табл. 17.2, и об энтальпии образования продуктов в указанных ниже реакциях, вычислите стандартные энтальпии образования всех подчеркнутых веществ. Предполагается, что все вещества находятся в газообразном состоянии, за исключением тех случаев, когда их состояние указано особо.

а) $\underline{C_2H_6} + 3\frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O(ж.)$,

б) $\underline{C_6H_6} + 7\frac{1}{2}O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O(ж.)$,

в) $\underline{CH_3NO_2} + 1\frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + 1\frac{1}{2}H_2O(ж.) + NO_2$,

г) $\underline{C_6H_5CH_2Cl} + 8\frac{1}{2}O_2 \rightarrow 7CO_2 + 3H_2O(ж.) + HCl$,

д) $\underline{CH_3OH} + 1\frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O(ж.)$.

17.13. Пользуясь данными об энтальпии образования, приведенными в табл. 17.3, вычислите теплоту каждой из следующих реакций:

а) $NO(г.) + \frac{1}{2}O_2(г.) \rightarrow NO_2(г.)$,

б) $HBr(г.) + \frac{1}{2}Cl_2(г.) \rightarrow HCl(г.) + \frac{1}{2}Br_2(г.)$,

в) $CO(г.) + \frac{1}{2}O_2(г.) \rightarrow CO_2(г.)$,

г) $Fe_2O_3(тв.) + 3H_2(г.) \rightarrow 2Fe(тв.) + 3H_2O(ж.)$.

17.14. Вычислите энергию связи N – H в молекуле NH_3 на основании следующих данных (предполагается, что все вещества находятся в газообразном состоянии):

$$2NH_3 + 1\tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow N_2 + 3H_2O \qquad \Delta H^\circ = -182{,}8 \text{ ккал},$$

$$3H_2O \rightarrow 1\tfrac{1}{2}O_2 + 3H_2 \qquad \Delta H^\circ = 204{,}9 \text{ ккал},$$

$$N_2 \rightarrow 2N \qquad \Delta H^\circ = 170 \text{ ккал},$$

$$3H_2 \rightarrow 6H \qquad \Delta H^\circ = 309 \text{ ккал}.$$

17.15. При нормальной температуре кипения бензола, 80,1 °С, теплота его испарения составляет 94,3 кал/г. Чему должны быть равны величины q, w и ΔE, чтобы 1 моль жидкого бензола превратить в пар при 80,1°С и постоянном давлении 1 атм? Плотность жидкого бензола 0,88 г/мл.

17.16. Определите молярную свободную энергию свинцового аккумулятора, который в заряженном состоянии дает напряжение 2,05 В.

17.17. Вычислите изменение энтропии, соответствующее превращению 1 г воды в лед при 0 °С.

17.18. Константа равновесия для реакции

$$CO(г.) + H_2O(г.) \rightleftarrows CO_2(г.) + H_2(г.)$$

$$\Delta H = -10{,}2 \text{ ккал}$$

при постоянном давлении и 415 °С равна 10. Вычислите значение константы равновесия для этой реакции при 650 °С.

17.19. Вычислите работу w расширения 1 моля газа, которую он совершает против внешнего давления 1 атм, при изменении объема от 5 л до 20 л и 300 К.

17.20. При калибровке калориметра, подобного изображенному на рис. 17.1, через нагреватель сопротивлением 40 Ом в течение 15 с пропускают ток силой 30 мА. Сколько джоулей (или калорий) энергии поступает при этом в калориметр?

17.21. На основании приведенных ниже данных о давлении паров ацетона при различных температурах

T, °С	P, мм рт. ст.
40	421,5
50	612,6
60	860,6

вычислите температуру кипения и теплоту испарения ацетона.

17.22. Теплота сгорания пропана (при постоянном давлении) при 25 °С равна −530,6 ккал/моль. Какова теплота образования пропана при постоянном давлении?

17.23. Вычислите изменение свободной энергии реакции

$$N_2(г.) + O_2(г.) \rightleftarrows 2NO(г.)$$

при 25 °С и предскажите ее способность к самопроизвольному протеканию.

В

17.24. Вычислите константу равновесия реакции при 25 °С и 1 атм

$$H_2(г.) + Cl_2(г.) \rightleftarrows 2HCl(г.).$$

17.25. Вычислите функции ΔH, ΔS, ΔG и константу равновесия для реакции при 25 °С и 1 атм

$$H_2(г.) + \frac{1}{2}O_2(г.) \rightleftarrows H_2O(ж.).$$

17.26. Какое изменение энтропии происходит при превращении 1 моля льда в воду при 0 °С и 1 атм? (Воспользуйтесь данными табл. 16.2.)

17.27. Вычислите значения функций ΔH° и ΔG° для реакции

$$N_2(г.) + O_2(г.) \rightleftarrows 2NO(г.),$$

исходя из того, что константа равновесия этой реакции при различных температурах принимает следующие значения:

T, °С	1730	1930	2330
K	$4{,}1 \cdot 10^{-4}$	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	$5{,}0 \cdot 10^{-3}$

17.28. Зная, что ΔE для сгорания 1 моля ацетилена C_2H_2 равно −311,5 ккал, а для сгорания моля бензола C_6H_6 $\Delta E = -782{,}5$ ккал, вычислите значения функций ΔE и ΔH для превращения 3 молей ацетилена в 1 моль бензола при 153 °С и 1 атм.

17.29. Установлено, что константа равновесия некоторой реакции при 20 °С равна $2{,}0 \cdot 10^{-3}$, а при 30 °С она равна $1{,}0 \cdot 10^{-2}$. Вычислите изменение стандартной энтальпии ΔH° для этой реакции.

17.30. Известно, что для реакции $N_2O_4(г.) \rightleftarrows 2NO_2(г.)$ изменение энтальпии $\Delta H^\circ = +15\,300$ кал/моль и при 40 °С константа равновесия равна 0,460. Каково значение константы равновесия этой реакции при 100 °С?

17.31. Пользуясь данными, приведенными в упражнении 17.30, вычислите температуру, при которой константа равновесия реакции $N_2O_4(г.) \rightleftarrows 2NO(г.)$ равна 1,0.

Список литературы

1. *Sheehan W.F.*, "Pollution and Thermodynamics", J. Chem. Educ., **49** (1), 18 (1972). Термодинамические законы, которым подчиняется загрязнение окружающей среды.
2. *Nash L.K.*, Chemical Thermodynamics, Addison-Wesley, Reading Mass., 1962. Краткое руководство по основам химической термодинамики.
3. *Bent H.A.*, "The First Law", J. Chem. Educ. **50** (5), 323—328 (1973). Обращение к повседневному опыту при изучении законов термодинамики; применение первого закона термодинамики в повседневной жизни.
4. *Moore W.J.*, Physical Chemistry, Prentice-Hall, New York, 1972. Курс физической химии, включающий термодинамику.

18. ПРОСТЫЕ АНИОНЫ

Описательная химия элементов охватывает изучение их поведения в атомарном, ионном и молекулярном состояниях при различных температурах и давлениях, а также в различном окружении. Данный раздел химии может излагаться и изучаться различными способами. В этой главе и в нескольких последующих мы сконцентрируем внимание на периодических закономерностях для сходных типов частиц, и особенно на их химических свойствах. В качестве таких однотипных частиц в первую очередь рассматриваются простые (одноатомные) анионы неметаллических элементов. Установлено, что все эти сферические отрицательно заряженные частицы имеют много общих химических и физических свойств. Все одноатомные анионы обладают симметричным строением электронных оболочек, которое подобно строению атомов благородных газов, и это свойство в решающей степени обусловливает общность их химического поведения. Впрочем, поскольку анионы различных элементов отличаются друг от друга по таким важным параметрам, как ионный радиус и ионный заряд, у них обнаруживаются и некоторые химические различия. Всестороннее обсуждение этих ионов мы начнем с их общих свойств, после чего перейдем к различиям между ними и постараемся показать, как все это связано со сходством и различиями в строении самих частиц.

В последующих главах будет обсуждаться химия простых катионов, а затем оксианионов, полимерных ионов и, наконец, химия свободных элементов. Перед изучением всех этих глав целесообразно освежить в памяти материал гл. 6—8, касающийся периодических свойств элементов, а также молекул и ионов. Разумеется, наше изложение будет также опираться на те общие законы, с которыми мы познакомились в предшествующих главах.

18.1. Образование простых анионов

Одноатомные анионы типа Cl^-, Br^- или S^{2-} могут быть получены восстановлением соответствующих неметаллов. Легкость подобного восстановления непосредственно связана с такими важнейшими свойствами неметаллов, как их сродство к электрону, электроотрицательность и стандартный потенциал восстановления. Поэтому начнем с краткого напоминания о том, как определяются эти свойства.

Сродство к электрону (см. гл. 6) представляет собой энергию, высвобождающуюся в результате присоединения электрона к свободному атому элемента в газообразном состоянии, т. е. в результате реакции

$$X(г.) + e^- \rightarrow X^-(г.).$$

Электроотрицательность — это эмпирическая характеристика элементов, позволяющая оценить в условной шкале способность их атомов притягивать к себе электроны. *Стандартный потенциал восстановления* (см. гл. 16) является мерой способности неметаллического элемента к превращению его из свободного состояния (каким бы оно ни было) в водный раствор простых анионов с концентрацией 1 моль/л, т. е. мерой способности к протеканию реакции

$$\frac{1}{2}X_2(г.) + e^- \rightleftarrows X^-(водн.).$$

В периодической системе элементов наблюдается увеличение сродства к электрону и электроотрицательности при переходе слева направо вдоль каждого из периодов, что соответствует возрастанию заряда ядра элементов и, следовательно, числа их валентных электронов, а также уменьшению размеров атомов. Сродство к электрону и электроотрицательность достигают максимальных значений у галогенов — элементов седьмой группы, а затем резко убывают до нуля при переходе к благородным газам — элементам нулевой группы. Другая закономерность изменения сродства к электрону и электроотрицательности заключается в том, что они увеличиваются при переходе снизу вверх вдоль каждой группы периодической системы, что соответствует уменьшению атомного радиуса элементов. В связи с этим следует ожидать, что наибольшей способностью к восстановлению должен характеризоваться фтор. Способность к восстановлению

других галогенов убывает параллельно их электроотрицательности, поэтому из четырех первых галогенов наименьшей способностью к восстановлению в галогенидный ион обладает иод.

Поскольку стандартные потенциалы восстановления измеряют для водных растворов, их использование для предсказания способности элементов к образованию простых анионов несколько ограниченно. Как указывалось в гл. 16, измеряемый электрохимическим способом потенциал восстановления по существу представляет собой характеристику трехстадийного процесса. Например, стандартный потенциал восстановления фтора, равный 2,65 В, может быть представлен в виде суммы сродства к электрону, соответствующего процессу

$$F(г.) + e^- \rightarrow F^-(г.),$$

а также энергии диссоциации молекулярных частиц (взятой со знаком минус)

$$\frac{1}{2}F_2(г.) \rightleftarrows F(г.)$$

и теплоты гидратации фторид-иона

$$F^-(г.) \rightarrow F^-(водн.).$$

Несмотря на это, стандартные потенциалы восстановления позволяют не менее точно судить об относительной способности образования простых анионов, чем это удается по электроотрицательности соответствующих элементов.

В табл. 18.1 приведены стандартные потенциалы восстановления семи неметаллических элементов. Указанные в этой таблице полуреакции отвечают восстановительным процессам, так как в данном случае нас интересует получение простых анионов (отрицательных ионов). Приведенные уравнения обратны окислительным полуреакциям, которые рассматриваются в табл. 16.2, и поэтому знаки стандартных потенциалов в этих таблицах противоположны друг другу. Однако по абсолютной величине потенциалы в обоих случаях совпадают и отсчитываются от стандартного потенциала водородного электрода, соответствующего реакции $2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2$, которому условно приписывается нулевое значение.

Таблица 18.1. *Стандартные потенциалы восстановления неметаллических элементов при 25°C*

Полуреакция	$E°$, В
$\frac{1}{2}F_2 + e^- \rightarrow F^-$	2,65
$\frac{1}{2}Cl_2 + e^- \rightarrow Cl^-$	1,36
$\frac{1}{2}Br_2 + e^- \rightarrow Br^-$	1,07
$\frac{1}{2}I_2 + e^- \rightarrow I^-$	0,54
$S + 2e^- \rightarrow S^{2-}$	− 0,48
$Se + 2e^- \rightarrow Se^{2-}$	− 0,92
$Te + 2e^- \rightarrow Te^{2-}$	− 1,14

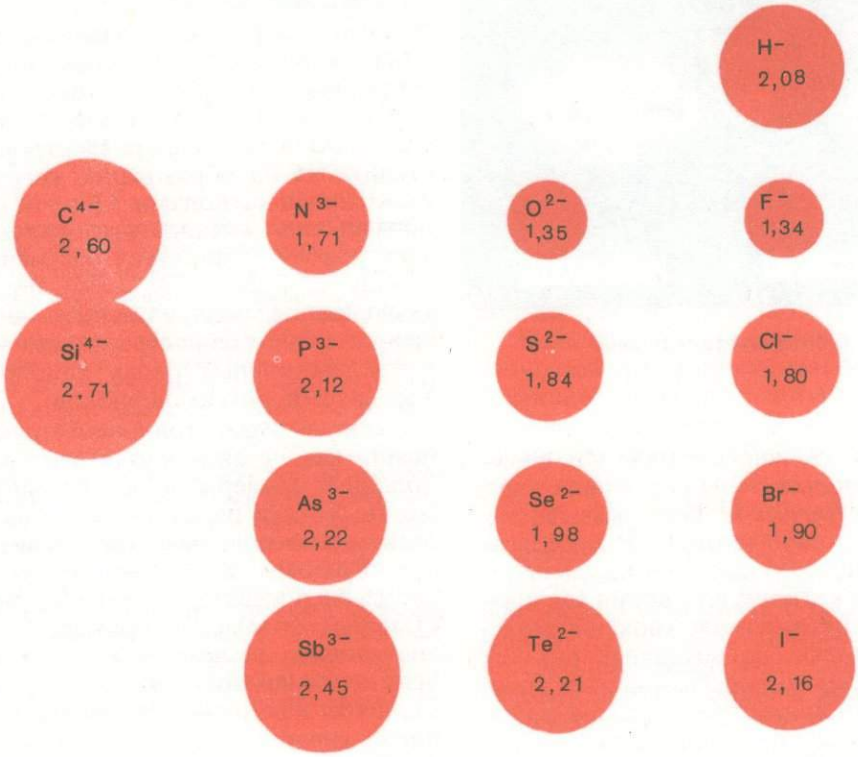
Другие одноатомные анионы неметаллов, такие, как N^{3-} или C^{4-}, не удается получить в водных растворах в достаточно высоких концентрациях, чтобы можно было измерить их потенциалы восстановления. Таким образом, обнаруживается, что некоторые одноатомные анионы легко получить непосредственно из неметаллических элементов их восстановлением в водных растворах, в то время как другие анионы настолько сильно взаимодействуют с водой, что при этом образуются многоатомные ионные и молекулярные частицы. Прежде чем познакомиться с методами получения тех или иных простых анионов, следует лучше выяснить свойства этих ионов и на этой основе понять, каким требованиям должны удовлетворять эффективные методы получения таких частиц.

18.2. Электронное строение простых анионов

Простые анионы могут быть охарактеризованы множеством различных свойств. Большинство этих свойств связано с важнейшими различиями в их электронном строении, в частности с размером ионов, их электрическим зарядом, электроотрицательностью и поляризуемостью. Между всеми этими свойствами существует определенная взаимосвязь. Например, электроотрицательность элементов обусловливается размерами их ионов и ионным зарядом, а размер аниона в свою очередь тесно связан с его зарядом.

Как свидетельствуют данные, приведенные в табл. 18.2, существует очень хорошее соответствие между ионным радиусом простых анионов и положением самих элементов в периодической системе. В каждой группе периодической системы наблюдается закономерное изменение ионного радиуса анионов. Например, в семействе галогенов ионный радиус анионов последовательно возрастает в направлении от F^- к I^-, по мере того как происходит заполнение очередных электронных оболочек. Разумеется, увеличение числа электронов сопровождается увеличением заряда атомного ядра, однако, поскольку новые элек-

Таблица 18.2. *Ионные радиусы*[а] *неметаллических элементов*



[а] Радиусы приведены в ангстремах.

троны поступают на все более удаленные от ядра оболочки, результирующим эффектом является увеличение размеров иона.

В пределах периода также отмечается закономерное, хотя и не всегда последовательное изменение ионного радиуса. Например, в ряду ионов F^-, O^{2-}, N^{3-}, C^{4-}, обладающих одинаковым числом электронов (такой ряд называется *изоэлектронным*), происходит заметное увеличение ионного радиуса. В данном случае его можно объяснить последовательным уменьшением заряда атомного ядра. Отношение числа электронов к числу протонов у иона F^- равно 10:9, в то время как у C^{4-} оно составляет лишь 10:6. Следовательно, электроны в C^{4-} притягиваются к ядру значительно меньшим положительным зарядом, и это обусловливает более диффузное распределение электронов в пространстве и соответственно больший ионный радиус.

Помимо указанных выше причин, на размеры ионов оказывают влияние эффект экранирования (см. гл. 6), величина ионного заряда и отталкивание между электронами внутри иона. Например, ион C^{4-} имеет большие размеры, чем I^-, несмотря на то что у иода в пять раз больше электронов, чем у углерода, и это обусловлено тем, что отношение числа электронов к числу протонов в C^{4-} равно 10:6, в то время как в I^- оно равно лишь 54:53. Другими словами, большой ионный заряд иона C^{4-} вызывает значительное изменение сил, с которыми положительно заряженное ядро противодействует отталкиванию между электронами, и именно этим объясняется столь большое различие в размерах анионов углерода и иода. Влияние величины ионного заряда на ионный радиус иллюстрируется также примером гидрид-иона (радиус 2,08 Å), в котором отношение числа электронов к числу протонов равно 2:1.

На свойства простых анионов влияют не только их размеры, заряд и электроотрицательность элемента, но и поляризуемость иона. Ионная *поляризуемость* является мерой того, с какой легкостью деформируется электронное облако иона под влиянием внешнего электрического поля. У поляризованного аниона (рис. 18.1) центр

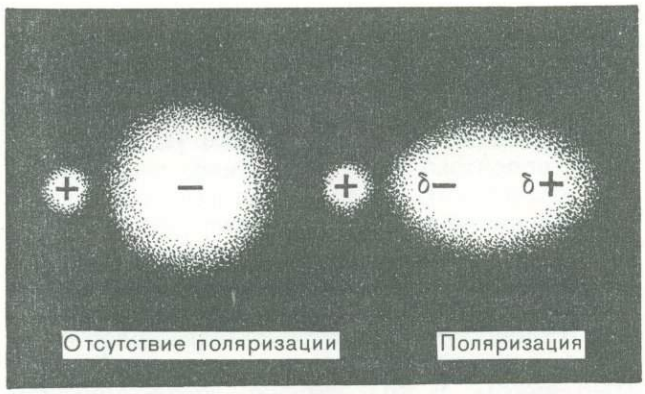


Рис. 18.1. *Поляризация аниона.*

распределения отрицательного заряда уже не совпадает с центром положительного заряда ядра. Если внешнее электрическое поле вызывается присутствием какого-либо катиона по соседству с анионом, электронное облако аниона смещается по направлению к катиону, в то время как ядро аниона смещается в противоположном направлении. При этом, однако, не возникает никаких новых зарядов. Поляризуемость простых анионов, имеющих электронное строение атомов благородных газов, прямо пропорциональна ионному объему. Так, ион I^-, имеющий радиус 2,16 Å, обладает намного большей поляризуемостью, чем F^-, радиус которого всего 1,34 Å; ион C^{4-} также обладает намного большей поляризуемостью по сравнению с F^-.

Поляризация, возникающая у анионов, зависит не только от их поляризуемости, но также от напряженности действующего на них внешнего электрического поля. В химии обычно приходится иметь дело лишь с электрическими полями катионов, находящихся по соседству с анионами. Напряженность создаваемого катионами электрического поля определяется их зарядом и размерами (другими словами, ионным потенциалом катионов): чем выше заряд катиона и меньше его радиус, тем больше его поляризующая способность. Например, поляризующее воздействие Ca^{2+} намного больше, чем у Na^+ (см. табл. 19.2).

Поляризуемость простых анионов оказывает определяющее влияние на характер образуемых этими ионами химических связей (ионные или ковалентные). Чем больше поляризуемость, тем более вероятно, что анион образует ковалентную связь. При наличии поляризации электроны аниона испытывают все большее влияние ядра соседнего катиона. Если достигается обобществление этих электронов соседними ионами с противоположными знаками, взаимодействие между этими ионами обусловливает образование связей ковалентного характера. Например, высокополяризуемый анион C^{4-} взаимодействует с Ca^{2+} с образованием связи, степень ионности которой составляет всего 32%. Таким образом, если бы ион C^{4-} вообще мог существовать, он должен был либо потерять свои электроны, либо предоставить их на образование ковалентных связей с соседними катионами. Обе эти возможности — образование ковалентных связей или потеря электронов — становятся все менее вероятными в ряду C^{4-}, N^{3-}, O^{2-}, F^-, по мере того как уменьшается поляризуемость анионов. Аналогичная закономерность должна наблюдаться и в изоэлектронных рядах анионов, образуемых элементами других периодов.

Анионы элементов одной группы при перемещении сверху вниз вдоль нее приобретают все большие размеры и все большую поляризуемость. Хотя в рядах такого типа ионный заряд остается постоянным, увеличение поляризуемости обусловливается тем, что этот заряд оказывается распределенным в последовательно возрастающем объеме. Например, I^- поляризуется значительно легче, чем F^-, так как первый из этих ионов намного больше второго. Эта закономерность изменения поляризуемости и ее влияние на характер образуемых элементами химических связей очень хорошо иллюстрируются на примере соединений AgF, AgCl и AgI: AgF является соединением преимущественно ионного типа (степень ионности связи в нем достигает 55%), AgCl лишь на 40% ионное соединение, а AgI — всего на 13%. Электрическое поле катиона Ag^+ поляризует иодид-ион в гораздо большей степени по сравнению с тем, как оно поляризует намного меньшие по размерам хлорид- и фторид-ионы. Многие иодиды других элементов также обладают преимущественно ковалентным характером, в то время как фториды и хлориды соответствующих элементов оказываются гораздо более ионными соединениями.

Эффекты поляризации анионов можно проиллюстрировать, сравнивая температуры кипения различных соединений, например солей. В ряду солей с одинаковыми ионами при наличии преимущественно ионного характера связи должно происходить уменьшение температуры кипения по мере возрастания формульного веса соединения. Предсказание этой закономерности основано на учете уменьшения ионного потенциала по мере увеличения ионных размеров (и, следовательно, формульного веса). В гл. 8 указывалось, что ионный потенциал оказывает аналогичное влияние на энергию кристаллической решетки. Так, в ряду галогенидов натрия, каждый из которых содержит одинаковый катион Na^+, наблюдается последовательное уменьшение температуры кипения по мере перехода от NaF к NaI в соответствии с умень-

шением ионного потенциала галогенидных ионов.

Соль	*Формульный вес*	*Температура кипения, °С*
NaF	42,0	1695
NaCl	58,5	1413
NaBr	102,9	1380
NaI	149,9	1300
MgF_2	62,3	2239
$MgCl_2$	95,3	1412

Следует также ожидать, что в солях с преимущественно ионным типом связи температура кипения должна увеличиваться по мере возрастания ионного заряда (и ионного потенциала). Например, MgF_2 кипит при гораздо более высокой температуре, чем NaF, что должно быть обусловлено более высоким ионным потенциалом иона Mg^{2+} по сравнению с потенциалом иона Na^+. Однако $MgCl_2$ кипит приблизительно при такой же температуре, что и NaCl, на основании чего следует сделать вывод, что $MgCl_2$ не является соединением с высокой степенью ионности, а имеет ковалентный характер. При переходе к аниону Cl^-, размеры которого по сравнению с ионом F^- велики, его поляризация двукратно заряженным катионом магния существенно возрастает, что обусловливает повышение ковалентного характера связи, и, следовательно, температура кипения $MgCl_2$ должна быть ниже, чем это можно предсказать, основываясь лишь на учете ионного потенциала. Влияние поляризуемости становится еще более очевидным при переходе к хлоридам других элементов, например $AlCl_3$ и CCl_4. В этих соединениях поляризация хлорид-иона очень велика, и поэтому связь в них имеет преимущественно ковалентный характер. Температуры кипения $AlCl_3$ и CCl_4 равны соответственно 183 и 77 °С.

Здесь уместно сделать следующее замечание: в описательной химии существует опасность запутаться, забыв, какие факты наблюдаются экспериментально, а какие получены на основе теоретических соображений и различного рода рассуждений, призванных объяснить наблюдаемые факты.

В данном разделе мы обсудили некоторые экспериментально наблюдаемые свойства анионов: их заряд, ионный радиус, сродство к электрону, электроотрицательность и стандартный потенциал восстановления. На основании сопоставления всех этих данных мы попытались найти причины существования определенных закономерностей в изменении перечисленных свойств, а затем, учитывая эти причины, предсказать, какие дополнительные факты могут наблюдаться в лабораторных условиях.

С учетом выясненных закономерностей и предложенного для них объяснения теперь можно рассмотреть различные реальные химические системы.

18.3. Поведение простых анионов в водных растворах

Поведение простых анионов в водных растворах позволяет подразделить их на три типа. К первому типу относятся простые анионы, которые не могут существовать в водной среде, так как они энергично присоединяют к себе протоны воды и образуют ковалентно связанные продукты. Простые анионы другого типа частично реагируют с водой и поэтому существуют в ней в виде анионных частиц лишь в небольших концентрациях. Концентрация анионов третьего типа в водных растворах может быть довольно высокой. Хотя свойства анионов каждого типа значительно варьируют, в пределах каждого типа они выражены настолько четко, что такая классификация намного облегчает рассмотрение химии водных растворов простых анионов.

Простые анионы первого типа экстрагируют из водной среды протоны и образуют с ними ковалентно связанные продукты, что приводит к возникновению в воде гидроксидных ионов согласно уравнению общего вида

$$A^{n-} + nH_2O \rightarrow AH_n + nOH^-.$$

Учитывая, что анионы A^{n-} являются акцепторами протонов, а молекула воды — донором протонов, можно применить к рассмотрению их взаимодействия представления теории кислот и оснований Бренстеда — Лаури. А именно, поскольку простые анионы акцептируют протоны с образованием гидроксидных ионов, следовательно, эти анионы принадлежат к более сильным основаниям, чем гидроксидный ион.

К простым анионам, реагирующим с водой указанным образом, относятся анионы неметаллических элементов IV и V групп. В качестве примера можно привести карбидный, нитридный и фосфидный ионы, которые энергично реагируют с водой, образуя ковалентно связанные частицы и ионы гидроксида:

$$C^{4-} + 4H_2O \rightarrow CH_4 + 4OH^-,$$
$$N^{3-} + 3H_2O \rightarrow NH_3 + 3OH^-,$$
$$P^{3-} + 3H_2O \rightarrow PH_3 + 3OH^-.$$

Оксидный и гидридный ионы также вступают в реакции подобного типа

$$O^{2-} + H_2O \rightarrow 2OH^-,$$
$$H^- + H_2O \rightarrow H_2 + OH^-.$$

Может показаться странным, что гидридный ион H^- более сильное *основание*, чем гидроксидный ион OH^-, однако следует напомнить, что представления о силе кислот и оснований базируются на сопоставлении поведения частиц в присутствии других кислот и оснований. Просто гидрид-ион сильнее акцептирует протон, чем гидроксидный ион. Вследствие этого взаимодей-

ствие гидрид-ионов с водой можно использовать как быстрый и удобный способ получения водорода в лабораторных условиях.

Ко второму типу относятся простые анионы неметаллических элементов VI и VII групп (за исключением оксидного иона), которые являются более слабыми основаниями, чем ионы гидроксида. Например, ионы S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-} и F^- реагируют с водой намного слабее, чем простые анионы элементов IV и V групп. К третьему типу принадлежат анионы Cl^-, Br^-, и I^-, которые реагируют с водой настолько ограниченно, что это приводит лишь к их гидратации, вполне обычной для водных растворов ионного типа.

Способность простых анионов взаимодействовать с H_3O^+ удобнее рассматривать в рамках представлений о химическом равновесии. Одноатомные анионы элементов IV и V групп, а также оксидный ион (относящиеся к первому типу) практически полностью протонируются ионами H_3O^+. Как было указано выше, эти анионы протонируются и водой, но ион гидроксония H_3O^+ еще лучший донор протонов, чем вода. Анионы элементов VI группы (за исключением оксидного иона), а также F^- в кислых растворах акцептируют протоны от иона гидроксония H_3O^+ и образуют соответствующие гидриды в виде недиссоциированных молекул

$$S^{2-} + H_3O^+ \rightleftarrows HS^- + H_2O,$$
$$HS^- + H_3O^+ \rightleftarrows H_2S + H_2O,$$
$$Se^{2-} + H_3O^+ \rightleftarrows HSe^- + H_2O,$$
$$HSe^- + H_3O^+ \rightleftarrows H_2Se + H_2O,$$
$$Te^{2-} + H_3O^+ \rightleftarrows HTe^- + H_2O,$$
$$HTe^- + H_3O^+ \rightleftarrows H_2Te + H_2O,$$
$$F^- + H_3O^+ \rightleftarrows HF + H_2O.$$

Константа равновесия для этих реакций принимает значения, обратные величине константы ионизации соответствующих гидридов (см. приложение IX). Например, K_1 для диссоциации H_2S в воде ($H_2S + H_2O \rightleftarrows HS^- + H_3O^+$) равна $9{,}1 \cdot 10^{-8}$. Обратная величина, равная $1{,}1 \cdot 10^7$, дает значение равновесия для второй из приведенных выше реакций.

Учитывая, что последовательное акцептирование двух протонов представляет собой двухстадийный процесс, обратный двухстадийной ионизации двухосновных кислот, нетрудно вычислить значения константы равновесия для всех перечисленных выше реакций:

	K_1	K_2
S^{2-}	$8{,}3 \cdot 10^{14}$	$1{,}1 \cdot 10^7$
Se^{2-}	$1{,}0 \cdot 10^{10}$	$5{,}9 \cdot 10^3$
Te^{2-}	$1{,}0 \cdot 10^5$	$4{,}4 \cdot 10^2$
F^-	$1{,}4 \cdot 10^3$	

Величина этих констант равновесия показывает, в какой мере каждый из простых анионов является более сильным основанием, чем вода. Конкуренция любого из анионов с водой за обладание протонами протекает так, что она благоприятствует образованию гидридов, а не иона H_3O^+.

Остальные одноатомные анионы элементов VII группы — Cl^-, Br^- и I^- — в нейтральных и кислых водных растворах существуют почти полностью в виде свободных ионов. Их способность акцептировать протоны от иона гидроксония H_3O^+ в равновесиях

$$H_3O^+ + Cl^- \rightleftarrows H_2O + HCl,$$
$$H_3O^+ + Br^- \rightleftarrows H_2O + HBr,$$
$$H_3O^+ + I^- \rightleftarrows H_2O + HI$$

довольно мала, так как константы равновесия всех этих реакций имеют порядок величины 10^{-7}. Другими словами, вода является более сильным основанием, чем ионы I^-, Br^- и Cl^-, а гидриды HI, HBr и HCl — более сильными кислотами, чем H_3O^+.

Обобщим теперь приведенные выше сведения о свойствах простых анионов неметаллических элементов в нейтральных и кислых водных растворах с учетом положения этих элементов в периодической системе. На рис. 18.2 схематически изображены те области периодической таблицы, к которым относятся простые анионы каждого из трех указанных выше типов.

1. Простые анионы первого типа сильно реагируют с водой, акцептируя от нее протоны; они не способны существовать в водных растворах в сколько-нибудь значительных концентрациях.

2. Простые анионы второго типа незначительно реагируют с молекулами воды в основных растворах, но хорошо реагируют с ионом гидроксония (в кислых растворах), акцептируя от него протоны; поэтому они находятся в основных растворах в виде свободных ионов, а в кислых растворах — в виде практически полностью недиссоциированных кислот.

3. Простые анионы третьего типа заметно не реагируют с молекулами воды или ионами гидроксония.

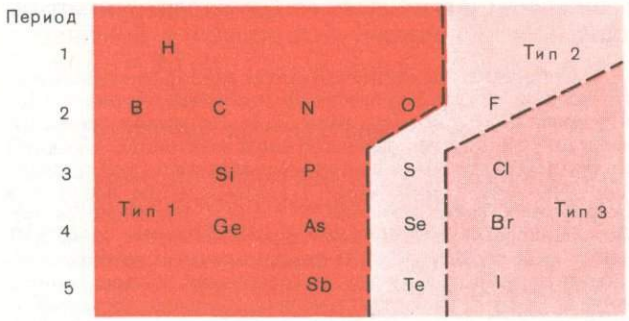


Рис. 18.2. *Химические свойства простых анионов в водных растворах.*

Сильно выраженные основные свойства простых анионов, образуемых неметаллическими элементами IV и V групп, непосредственно связаны с наличием у них высокого ионного потенциала (см. разд. 8.2). Обладая ионным зарядом 4− или 3−, они характеризуются высокой плотностью отрицательного заряда, что обусловливает сильное притяжение к ним любых положительно заряженных центров. У молекул воды, имеющих значительную полярность, такими положительно заряженными центрами являются протоны. Большой заряд подобных анионов позволяет им оторвать протон от молекулы воды, в результате чего образуется новая ковалентная связь между водородом и неметаллом. Такое поведение наиболее характерно для первых членов указанных групп, C^{4-} и N^{3-}, так как они обладают одновременно и высокой поляризуемостью, и большим зарядом.

Оксидный ион отличается от ионов других элементов VI группы сравнительно малым размером (см. табл. 18.2), и хотя у него имеется отрицательный заряд такой же величины, как и у сульфид-, селенид- и теллурид-ионов, этот заряд распределен в гораздо меньшем объеме. Большая плотность заряда у оксидного иона обусловливает сходство его свойств со свойствами анионов элементов V группы. По этой же причине притяжение протонов к фторид-иону осуществляется гораздо более сходным образом с тем, как оно происходит у сульфидного, селенидного и теллуридного ионов, чем у других анионов элементов VII группы, к которой принадлежит фтор. Вследствие этого HF намного меньше ионизован в водном растворе, чем водородсодержащие кислоты других галогенов, например HCl; в этом отношении свойства HF гораздо больше напоминают свойства H_2S, H_2Se или H_2Te.

18.4. Сила кислот, образуемых простыми анионами

Одним из наиболее общих представлений химии кислот и оснований, с которыми мы ознакомились в гл. 14, являются представления Бренстеда и Лаури, согласно которым кислота рассматривается как донор протонов, а основание — как акцептор протонов. Поскольку каждое вещество в одних условиях может вести себя как кислота, а в других — как основание, кислотно-основные свойства веществ необходимо рассматривать только в их конкретном окружении. Относительная сила кислот и оснований всегда определяется конкуренцией двух веществ за обладание протонами.

Обратимся к рассмотрению гидридов простых анионов в водных растворах и постараемся выяснить, насколько больше их кислотность кислотности воды. Сила протонной кислоты в водном растворе измеряется тем, насколько смещено вправо равновесие реакции

$$H_nA + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + H_{n-1}A^-.$$

Чем легче происходит перенос протона к воде, тем сильнее кислота H_nA. Наше рассмотрение будет ограничено переносом лишь одного протона исследуемой молекулы к воде, так как перенос следующих протонов от молекул многоосновных кислот всегда осуществляется с гораздо большим трудом.

Степень легкости, с которой молекула какой-либо протонной кислоты отдает свой протон, определяется двумя факторами. Одним из них является степень ионности связи H—A, а другим — размер атома A, точнее, его ковалентный радиус. Размер атома A играет важную роль потому, что прочность связи H—A возрастает по мере уменьшения ее длины, в результате чего затрудняется отрыв протона. Судить о длине, и следовательно прочности, связи H—A следует по ковалентному, а не ионному радиусу атома A, так как молекула H_nA является ковалентно связанной частицей (данные о ковалентных радиусах неметаллических элементов, образующих рассматриваемые анионы, приведены в табл. 18.3). Если бы на кислотность гидридов H_nA неметаллических элементов влиял только ковалентный радиус этих элементов, наиболее слабой кислотой среди указанных соединений должен был оказаться HF. Однако, как было указано выше, на кислотность соединений этого типа влияет еще степень ионности связи H—A, а следовательно, электроотрицательность элемента A; и поскольку фтор является самым электроотрицательным из всех элементов, HF обладает наиболее ионным характером среди всех гидридов простых анионов.

Таблица 18.3. *Ковалентные радиусы неметаллических элементов*

Период	Радиус[a] элемента			
	IV группы	V группы	VI группы	VII группы
2	C	N	O	F
	0,77	0,74	0,74	0,72
3	Si	P	S	Cl
	1,17	1,10	1,04	0,99
4	Ge	As	Se	Br
	1,22	1,21	1,17	1,14
5		Sb	Te	I
		1,41	1,37	1,33

[a] Радиусы приведены в ангстремах.

В пределах каждого периода периодической системы различие ковалентных радиусов элементов, как правило, очень невелико; в то же время электроотрицательность элементов заметно возрастает при перемещении слева направо вдоль периода. Поэтому наиболее сильные кислоты образуют неметаллические элементы VII группы. В частности, сила кислот, образуемых водными растворами гидридов простых анионов элементов второго периода, возрастает в последовательности $NH_3 < H_2O < HF$; в третьем периоде относительная сила кислот возрастает в последовательности $PH_3 < H_2S < HCl$.

Вместе с тем в пределах каждой группы периодической системы преобладающим фактором, который определяет силу кислот, образуемых гидридами неметаллических элементов, является заметно изменяющийся ковалентный радиус этих элементов. В VII группе степень ионности связи H—A убывает при переходе от HF к HI, однако большой ковалентный радиус иода (приблизительно вдвое больший, чем у фтора) настолько уменьшает энергию связи HI, что это соединение оказывается лучшим донором протонов, чем HF. По этой причине относительная сила кислот для водных растворов гидридов простых анионов неметаллических элементов VII группы возрастает в ряду $HF < HCl < HBr < HI$. По той же причине сила кислот для гидридов элементов VI группы возрастает в ряду $H_2O < H_2S < H_2Se < H_2Te$. Водные растворы гидридов NH_3, PH_3, CH_4 и т.д. обнаруживают различные свойства. Аммиак является чрезвычайно слабой кислотой, но в конкуренции с водой ведет себя как основание (акцептирует протоны). Метан практически инертен в водных растворах, что указывает на большую прочность связей в этом соединении и его насыщенную валентную структуру.

Сопоставление свойств простых анионов в водных растворах можно также провести на основании теории кислот и оснований Льюиса (см. разд. 14.1). Льюисово основание является донором неподеленной пары электронов, а каждый из рассматриваемых анионов предоставляет электронную пару протону, отнимаемому у молекул воды или ионов гидроксония. Такие ионы, как N^{3-} и O^{2-}, оказываются лучшими донорами электронной пары, чем, скажем, ионы S^{2-} или F^-, что соответствует их относительной способности акцептировать протоны у других соединений. В свою очередь ионы S^{2-} и F^- являются лучшими донорами электронной пары, чем Cl^- и Br^-. Поэтому последовательность, в которой убывает сила льюисовых оснований

$$N^{3-} > O^{2-} > S^{2-} > F^- > Cl^- > Br^-,$$

полностью согласуется с последовательностью, в которой уменьшается сила оснований этих ионов, рассматриваемых в рамках представлений Бренстеда—Лаури, если судить о ней по константам гидролиза.

18.5. Цианидный ион

Несмотря на то что цианидный ион CN^- является двухатомной частицей, по своим химическим свойствам он очень сходен с одноатомными анионами, и поэтому его следует рассматривать вместе с ними. Хотя CN^- часто называют псевдогалогенидным ионом, на самом деле его свойства подобны свойствам простых анионов второго типа (см. рис. 18.2).

Размер цианидного иона приблизительно такой же, как и у хлорид-иона, однако эти ионы имеют совершенно различное строение. В то время как Cl^- обладает электронным строением атома благородного газа, строение цианидного иона описывается несколькими резонансными формами, среди которых основную роль играют $^-:C{\equiv}N:$ и $:C{=}\ddot{N}:^-$, и наличие в каждой из них кратных связей обусловливает большую подвижность электронов. По этой причине цианидный ион обладает гораздо более высокой поляризуемостью. Цианидные ионы легко отбирают протоны у ионов гидроксония, но с большим трудом акцептируют их у молекул воды. Поэтому равновесие

$$CN^- + H_3O^+ \rightleftarrows NCN + H_2O$$

сильно смещено в правую сторону ($K = 1{,}1 \cdot 10^7$), а равновесие

$$CN^- + H_2O \rightleftarrows HCN + OH^-,$$

наоборот, сильно смещено в левую сторону ($K = 2 \cdot 10^{-5}$). На основании такого поведения цианидного иона в водных растворах его следует отнести к тому же типу анионов, к которому принадлежат F^-, S^{2-}, Se^{2-} и Te^{2-}. Кроме того, HCN напоминает кислоты этой группы ионов по

величине константы ионизации ($K_a = 5 \cdot 10^{-10}$), сравнимой с константой первичной ионизации H_2S ($K_a = 9{,}1 \cdot 10^{-8}$).

18.6. Получение простых анионов

В форме простого аниона элемент находится в самом низком состоянии окисления. Поэтому простые анионы получают непосредственно из соответствующих элементов или путем восстановления их из соединений, где они обладают положительной степенью окисления. Такое восстановление достигается с помощью различных реакций между подходящими металлами и неметаллами. Используемый для этой цели металл должен обладать достаточным потенциалом окисления, чтобы восстанавливать неметалл (сам металл, являющийся восстановителем, в результате окисляется). Кроме того, он должен быть удобен в обращении и образовывать с восстанавливаемым неметаллом продукты, которые легко отделяются от реакционной смеси. Щелочноземельные металлы лучше удовлетворяют указанным требованиям, чем щелочные металлы, и поэтому чаще используются для получения одноатомных анионов.

Некоторые простые анионы получают восстановлением неметаллов кальцием. Приведем ряд примеров подобных реакций:

$Ca + Cl_2 \rightarrow CaCl_2$ (также восстанавливают Br_2, I_2 и F_2),

$2Ca + O_2 \rightarrow 2CaO$,

$Ca + S \rightarrow CaS$ (также восстанавливают Se и Te),

$3Ca + N_2 \rightarrow Ca_3N_2$,

$6Ca + P_4 \rightarrow 2Ca_3P_2$,

$Ca + H_2 \rightarrow CaH_2$.

Перечисленные реакции показывают, что при сжигании кальция в токе воздуха должна образовываться смесь его оксида и нитрида; то же самое происходит и при сжигании в токе воздуха магния.

Условия протекания перечисленных выше реакций весьма несходны и зависят от электроотрицательности неметалла. Все эти реакции являются экзотермическими. Кальций реагирует с фтором со взрывом и самопроизвольно воспламеняется в атмосфере хлора и брома. Реакции с другими неметаллами требуют инициирования путем нагревания смеси, однако затем происходит быстрое сгорание.

Подобные реакции протекают в большинстве случаев и между другими активными металлами и рассматриваемыми неметаллами. Важнейшим исключением является прямое взаимодействие кислорода с более тяжелыми щелочными и щелочноземельными металлами, в результате которого образуются пероксиды и супероксиды

$2K + O_2 \rightarrow K_2O_2$ (пероксид калия),

$Ba + O_2 \rightarrow BaO_2$ (пероксид бария),

$Cs + O_2 \rightarrow CsO_2$ (супероксид цезия).

Способность этих более тяжелых металлических элементов образовывать соединения с необычными состояниями окисления кислорода приписывается тому обстоятельству, что пероксидный (O_2^{2-}) и супероксидный (O_2^-) анионы образуют с крупными катионами более устойчивые кристаллические решетки, чем обычный оксидный ион. При изменении температуры некоторые пероксиды и супероксиды могут претерпевать превращения. Например, при повышенных температурах пероксид бария разлагается с выделением кислорода:

$$2BaO_2 \rightarrow 2BaO + O_2.$$

Поскольку барий обладает способностью связывать кислород воздуха с образованием пероксида бария, а затем высвобождать часть этого кислорода при повышении температуры, его можно использовать как химическое средство для извлечения кислорода из воздуха. Однако такой способ не выдерживает конкуренции с физическим методом получения кислорода из воздуха путем сжижения последнего.

Молекулярный кислород является основным окислителем в метаболических процессах, протекающих в человеческом организме. В обычных условиях в присутствии одного из ферментов (цитохромоксидаза) он переходит в состояние со степенью окисления -2, так что молекула O_2 присоединяет четыре электрона и образует две молекулы воды. В присутствии других ферментов O_2 может присоединять только два электрона и образовывать пероксид водорода. Хотя пероксид водорода токсичен для большинства клеток организма, в них имеются другие ферменты (пероксидазы), которые превращают H_2O_2 в воду.

Когда молекула O_2 присоединяет только один электрон, она образует супероксидный ион, который представляет еще большую опасность для живых организмов. В человеческом теле содержится фермент супероксиддисмутаза, который катализирует дальнейшее восстановление O_2^- исключительно в воду. Исследования последних лет (см. Chem. and Eng. News, August, **19**, 1974, p. 24) показали, что многочисленные аэробные организмы (способные жить в атмосфере воздуха) содержат супероксиддисмутазу, а анаэробные организмы (погибающие в атмосфере воздуха) не содержат этого фермента. По-видимому, отсутствие этого ферментативного катализатора в составе таких организмов приводит к их разрушению в атмосфере воздуха.

Обнаружено также, что один из типов лейкоцитов (белых кровяных шариков), так называемые полиморфноядерные лейкоциты, при уничтожении бактерий образует супероксидный ион. Ревматические артриты часто сопрово-

ждаются выбросом полиморфноядерных лейкоцитов во внутрисуставную жидкость. Известно, что супероксиддисмутаза существует в высокой концентрации только внутри клеток, а ее концентрация во внеклеточном пространстве очень низка. По-видимому, воспаление суставов, характерное для ревматических артритов, вызывается разрушением наружной поверхности клеточных мембран и изменением состава внутрисуставной жидкости под действием супероксидного иона.

Заслуга открытия кислорода (1774 г.) и установления ряда его свойств принадлежит английскому священнику Джозефу Пристли (1733—1804), научная деятельность которого носила любительский характер. Из записей Пристли следует, что он получал кислород при нагревании оксида ртути HgO солнечными лучами, сфокусированными зажигательным стеклом диаметром около 30 см. Он обнаружил, что свеча горит много ярче в полученном таким образом газе и что находившиеся в нем две мыши не только не погибли, но, наоборот, казались очень возбужденными. После этого Пристли попробовал сам вдыхать кислород, но предостерегал от этого других, так как считал, что этот газ способен ускорять процесс жизнедеятельности и сокращать нормальную продолжительность человеческой жизни точно так же, как он воздействует на горящую свечу. Приблизительно в то же время Пристли, интересовавшийся возможным применением диоксида углерода — побочного продукта пивоваренного производства, придумал газированную воду. Несомненно, этому открытию способствовала близость к его дому пивоваренного завода.

Впоследствии за свои политические и религиозные убеждения Пристли был изгнан из Англии и вынужден эмигрировать в Америку; находясь в Пенсильвании, он продолжал заниматься химией. В настоящее время его дом в Нортумберленде превращен в мемориальный музей. Хотя Пристли придерживался устаревших представлений об участии в реакциях горения мифического вещества флогистона, его работы сыграли важную роль для последующих исследователей, создавших современные представления о процессе горения.

Как было указано выше, все щелочноземельные металлы реагируют с газообразным азотом с образованием соответствующих нитридов. Однако среди щелочных металлов только литий непосредственно соединяется с газообразным азотом с образованием нитрида. В этом и во многих других отношениях литий, благодаря своему относительно высокому ионному потенциалу, ближе по свойствам к щелочноземельным металлам, чем другие металлы той группы, к которой он принадлежит (см. табл. 8.1).

Неметаллы VI и VII групп вступают в реакции почти со всеми элементами, как металлами, так и неметаллами, способными предоставлять электроны для образования ионных или ковалентных связей. Так, кислород непосредственно соединяется со всеми элементами, кроме благородных газов и некоторых металлов с предельно низкой химической активностью (Au, Ir и т. п.). В табл. 18.4 приведены типичные значения теплоты образования и стандартной свободной энергии образования оксидов металлов. Последовательное уменьшение этих характеристик по абсолютной величине приблизительно соответствует уменьшению реакционной способности металлов. Подобные закономерности изменения термодинамических свойств обнаруживаются также для бинарных соединений других неметаллических элементов VI и VII групп с различными металлами. Наиболее реакционноспособный неметаллический элемент, фтор, способен к прямому взаимодействию с тяжелыми благородными газами, давая такие соединения, как KrF_4, XeF_2, XeF_4 и XeF_6.

Таблица 18.4. *Термодинамические характеристики реакций образования оксидов некоторых металлов*

Оксид металла	Теплота образования, ккал/г-экв. O	Свободная энергия образования, ккал/г-экв. O
CaO	−75,9	−72,2
MgO	−73,1	−68,1
BeO	−67,5	–
Al_2O_3	−63,7	−62,8
Na_2O	−49,5	–
K_2O	−43,0	–
FeO	−33,2	−29,2
CuO	−19,0	−15,2
HgO	−10,8	−7,0
Ag_2O	−3,7	−1,3
As_2O_3	1,8	6,5

Неметаллы IV и V групп обладают довольно ограниченной способностью к образованию простых анионов. При высоких температурах элементы V группы вступают в непосредственное взаимодействие с щелочноземельными металлами и литием, образуя различные соли. При сжигании в воздухе некоторые из этих металлов (например, магний) настолько разогреваются, что становится возможным их прямое взаимодействие с азотом воздуха

$$3Mg + N_2 \xrightarrow{\Delta} Mg_3N_2,$$

$$6Ca + P_4 \xrightarrow{\Delta} 2Ca_3P_2,$$

$$6Ca + As_4 \xrightarrow{\Delta} 2Ca_3As_2.$$

В кристаллической решетке продуктов этих реакций, по-видимому, существуют ионы N^{3-}, P^{3-} и As^{3-}, и поэтому не удивительно, что для них характерна высокая температура плавления (как и должно быть для соединений с ионными связями); при взаимодействии с водой эти продукты образуют соответствующие гидриды

$$Mg_3N_2 + 3H_2O \rightarrow 3MgO + 2NH_3,$$
$$Ca_3P_2 + 3H_2O \rightarrow 3CaO + 2PH_3,$$
$$Ca_3As_3 + 3H_2O \rightarrow 3CaO + 2AsH_3.$$

Более активные металлы первой группы (Na, K, Rb, Cs) не реагируют с элементами V группы указанным образом. Очевидно, для этого необходим катион с довольно высокой плотностью заряда, а это показывает, что на самом деле связи в рассмотренных выше соединениях неметаллических элементов V группы обладают в значительной мере ковалентным характером и что простые анионы этих элементов не могут образовывать соединения с катионами, обладающими слабой поляризующей способностью, типа Na^+, K^+, Rb^+ или Cs^+.

Сжигание магния в токе воздуха может служить экспериментом, который позволяет оценить относительные потенциалы восстановления кислорода и азота. Гидролиз образующейся смеси MgO и Mg_3N_2 в воде и измерение количества выделяющегося при этом газообразного аммиака позволяют определить содержание в этой смеси нитрида магния, а следовательно, и оксида магния. Зная, что в воздухе 21% кислорода и 78% азота, нетрудно произвести необходимые вычисления.

Высокая экзотермичность реакций щелочноземельных металлов с некоторыми неметаллами иллюстрируется способностью магния гореть в атмосфере диоксида углерода в соответствии с реакциями

$$Mg + CO_2 \rightarrow MgO + CO$$

и

$$2Mg + CO_2 \rightarrow 2MgO + C.$$

Указанные реакции настолько экзотермичны, что погасить горящий магний, используя огнетушитель с диоксидом углерода, совершенно невозможно, более того, это даже опасно, так как в результате образуется токсичный моноксид углерода (угарный газ).

К карбидам, содержащим ионы C^{4-}, относится очень немного солей; существование простых карбидных ионов подтверждается некоторыми данными лишь для Be_2C и Al_4C_3. Кратчайшее расстояние между углеродными центрами в решетке этих карбидов составляет 3,16 Å, что намного превышает длину обычных ковалентных связей; поэтому можно считать, что в указанных соединениях действительно имеются ионы C^{4-}. Гидролиз Be_2C и Al_4C_3 приводит к образованию метана

$$Be_2C + 4H_2O \rightarrow 2Be(OH)_2 + CH_4,$$

$$Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 4Al(OH)_3 + 3CH_4.$$

Многие карбиды обладают довольно сложной структурой, с различным расположением атомов углерода. Например, получены данные, что в карбиде с эмпирической формулой Cr_3C_2 имеются длинные цепочки атомов углерода, проходящие сквозь весь кристалл. Длина связи C—C в этом соединении равна 1,67 Å, что лишь немного превышает длину обычной одинарной связи C—C, а зигзагообразное строение этих цепочек напоминает углеродный скелет типичных углеводородов парафинового ряда.

Тяжелые щелочноземельные и щелочные металлы образуют с углеродом соединения, в которых анион имеет вид $^-:C \equiv C:^-$, аналогичный пероксидному иону, образуемому кислородом. Эти соединения подвергаются быстрому гидролизу

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2.$$

Реакция гидролиза CaC_2 представляет исторический интерес. Во времена газового освещения с помощью этой реакции получали ацетилен, который использовался для многих нужд. Ацетиленовыми лампами освещались частные дома и общественные здания; их устанавливали даже на первых автомобилях. В шахтах до сих пор используются портативные ацетиленовые лампы. С помощью реакции гидролиза карбида кальция в наше время получают гораздо больше ацетилена, чем когда-либо раньше, но теперь уже ацетилен не является конечным продуктом синтеза. Он используется как полупродукт для синтеза самых разнообразных органических соединений (см. гл. 26).

Хотя рассматриваемые соединения обычно называют карбидами, гораздо правильнее называть их ацетилидами, так как они родственны органическому соединению ацетилену (см. гл. 26).

Карбиды можно получать прямым соединением металла с углеродом при высокой температуре. Однако карбид кальция обычно получают непрямым способом, нагревая смесь углерода (кокса) с оксидом кальция (негашеной известью) в электродуговой печи. Реакция протекает при 3000 °C и описывается уравнением

$$CaO + 3C \rightarrow CaC_2 + CO.$$

Карбиды (по существу — ацетилиды) инертных металлов (Cu, Ag, Au, Hg) можно получить при продувании ацетилена C_2H_2 через раствор какой-нибудь соли соответствующего металла. Например, из растворов солей меди удается получать значительные количества Cu_2C_2. Образование этого нерастворимого, ярко окрашенного коричнево-красного соединения используют в аналитических целях для определения наличия меди. В высушенном состоянии указанные соединения взрывоопасны.

При продувании ацетилена через растворы щелочных металлов в жидком аммиаке образуются такие соединения щелочных металлов, как $NaHC_2$. При нагревании до 200 °C $NaHC_2$ разлагается на карбид натрия и ацетилен

$$2NaHC_2 \xrightarrow{\Delta} Na_2C_2 + C_2H_2.$$

Водород обладает совершенно необычной способностью существовать как в виде одноатомного аниона, так и в виде гидратированного катиона. Хотя при рассмотрении обычных реакций в водных растворах чаще приходится встречаться с ионом гидроксония H_3O^+, здесь нас главным образом интересует анионная форма водорода. Одноатомный анион водорода, гидрид-ион $:H^-$, входит в различные соли, которые могут быть получены прямым соединением водорода с щелочными и щелочноземельными металлами. Например, при повышенных температурах водород соединяется с натрием или кальцием

$$2Na + H_2 \rightarrow 2NaH,$$

$$Ca + H_2 \rightarrow CaH_2.$$

Гидриды этих металлов представляют собой кристаллические вещества, плавящиеся при высокой температуре. Соединяясь с водой при комнатной температуре, они образуют газообразный водород в результате того, что гидридный ион оттягивает на себя протон воды:

$$NaH + H_2O \rightarrow NaOH + H_2,$$
$$CaH_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2H_2.$$

Как указывалось в разд. 18.3, эти реакции иллюстрируют относительную силу гидридов и гидроксидов как оснований. Тот факт, что водород в гидридных солях выступает в роли аниона, а не катиона, хорошо демонстрируется электролизом расплавленного гидрида или раствора гидрида в какой-либо расплавленной соли. В таком электролитическом процессе газообразный водород выделяется на аноде, где происходит реакция окисления

$$2H^- \rightarrow H_2 + 2e^-.$$

Помимо образования гидридов вполне определенного состава, водород способен реагировать с металлами с образованием соединений внедрения. *Соединения внедрения* (см. разд. 22.4) являются нестехиометрическими (другими словами, к ним неприменим закон постоянства состава). В этих соединениях часть свободного пространства между атомами металла или все это пространство занимают маленькие атомы неметалла; природа химической связи в соединениях внедрения остается еще далеко не выясненной, и для объяснения их строения пока что не предложено удовлетворительной модели. Однако какова бы ни была природа такой химической связи, она должна быть довольно прочной, поскольку ее образование приводит к некоторому расширению (до 7%) металла и заметному изменению многих его свойств. Среди соединений внедрения наибольшим отношением водорода к металлу характеризуются гидриды тория и церия (ThH_3 и CeH_3). В гидриде палладия Pd_2H количество внедренного водорода изменяется в зависимости от температуры и давления; весь водород можно выкачать из металла, поместив его в вакуумную систему. Формулы соединений внедрения всегда соответствуют максимальному содержанию в них водорода, а не тому количеству водорода, которое содержится в образце при конкретных условиях.

Тип гидрида, образуемого тем или иным элементом, зависит от электроотрицательности последнего. Из элементов с электроотрицательностью, превышающей 1,6, получают летучие ковалентно связанные гидриды. К числу таких элементов относятся главным образом неметаллы, однако к ним принадлежат также некоторые из переходных и непосредственно следующих за ними (постпереходных) элементов. Элементы с электроотрицательностью, не превышающей 1,0, образуют гидриды, относящиеся к классу солей. К этим элементам относятся наиболее реакционноспособные металлы. Элементы с электроотрицательностью, принимающей промежуточное значение между 1,0 и 1,6, дают гидриды неопределенной формулы или же вообще не образуют гидридов.

В спектрах излучения газоразрядных водородных источников наблюдаются линии, свидетельствующие о существовании очень неустойчивых гидридов металлов вида MH. Атомы металла при газовом разряде выбиваются из электродов и, по-видимому, реагируют с газообразным водородом, что и приводит к появлению в газе гидрида металла. Исследования таких спектров позволяют определить некоторые термодинамические свойства подобных гидридов металлов, однако эти соединения не обладают большим временем жизни и достаточной химической устойчивостью.

Многие бинарные соединения, обсуждавшиеся в данном разделе, нельзя с полной определенностью отнести к одному из трех типов соединений, которые мы называем ковалентными, ионными или соединениями внедрения, так как некоторые их свойства соответствуют комбинации двух или даже всех трех названных типов связи. Однако нет ничего удивительного в том, что эти соединения обладают смешанным характером связи; мы уже много раз отмечали, что в большинстве случаев химическая связь имеет промежуточный характер между теми предельными случаями, которые по существу могут использоваться лишь как модели. Тем не менее гораздо удобнее классифицировать соединения по преобладающему в них характеру связи, чем вообще отказаться от какой бы то ни было классификации.

18.7. Получение кислот простых анионов

Выше мы рассмотрели различные методы получения простых анионов и их свойства. Теперь сосредоточим внимание на получении определенных соединений простых анионов, а именно их кислот. При получении простых анионов, ковалентно связанных с водородом, как, например, в HX, мы столкнемся с некоторыми неожиданными реакциями. Впрочем, все эти реакции можно объяснить на основании таких общих понятий, как электроотрицательность, потенциал восстановления и ионный радиус. Нам предстоит рассмотреть главным образом получение кислот (доноров протонов), образуемых неметаллическими элементами VI и VII групп.

Известны два общих метода получения подобных кислот. Первый из них заключается в том, что одноатомный анион вводится во взаимодействие с достаточным количеством протонов

$$nH^+ + A^{n-} \rightarrow H_nA.$$

Именно таким образом получают HCl, используя

для этого обычную поваренную соль NaCl и серную кислоту H_2SO_4:

$$H^+ + Cl^- \rightarrow HCl.$$

Этот общепринятый метод часто используется в лабораторных условиях, так как он основан на использовании легко доступных веществ и не требует сложного оборудования.

Второй метод заключается в прямом соединении газообразного водорода с неметаллом в элементарном состоянии

$$nH_2 + 2A \rightarrow 2H_nA.$$

Например, газообразные хлор и водород реагируют со взрывом согласно уравнению

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl.$$

Для успешного проведения подобных реакций требуется несколько более сложное и дорогое оборудование, но тем не менее при получении некоторых кислот в промышленных масштабах используется именно этот метод.

Остановимся подробнее на первом методе. Источником протонов в данном случае должна быть достаточно сильная кислота, легко отдающая протоны, кроме того, она должна легко отделяться от продукта и не вступать в химические реакции с тем продуктом, который желательно получить в результате. Поскольку большинство кислот одноатомных анионов обладает довольно большой летучестью (многие из них при комнатной температуре находятся в газообразном состоянии), их удается отделить от реакционной смеси дистилляцией при условии, что сама кислота, являющаяся источником протонов, представляет собой нелетучее соединение. Всем изложенным требованиям чаще всего удовлетворяет серная кислота.

Разбавленная серная кислота пригодна для получения кислот простых анионов, которые плохо растворимы в воде. Например, сульфид водорода (раствор H_2S в воде называется сероводородной кислотой) легко получается путем добавления разбавленной серной кислоты к какой-либо сульфидной соли

$$CaS + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + H_2S\uparrow.$$

Образующийся сульфид водорода (сероводород) выделяется в виде газа (сернистый газ) и поэтому легко выводится из реакционной смеси. В лабораторных условиях принято получать сульфид водорода по реакции между серной кислотой и сульфидом двухвалентного железа FeS.

К числу других кислот, которые могут быть получены описанным способом, относятся HF, HCN и H_2Se. Для этого используют самые разные соли:

$$CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2HF,$$
$$2NaCN + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2HCN,$$
$$Na_2Se + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2Se.$$

Следует отметить, что во всех этих реакциях принимают участие простые анионы второго типа (согласно классификации, введенной нами в табл. 18.2). Как мы уже знаем, они обладают способностью акцептировать протоны от ионов гидроксония H_3O^+, но плохо акцептируют протоны от молекул воды.

Концентрированную серную кислоту необходимо использовать в тех случаях, когда продукт реакции очень слабо растворим в воде. Например, серная кислота, применяемая при получении HCl, практически не должна содержать воды, если необходимо получить HCl с большим выходом (растворимость газообразного HCl в концентрированной серной кислоте очень невелика)

$$NaCl + H_2SO_4(конц.) \rightarrow NaHSO_4 + HCl\uparrow.$$

Почти полное отсутствие воды в концентрированной серной кислоте (96%-ная H_2SO_4) приводит к уменьшению количества HCl, остающегося в растворе, и обеспечивает его извлечение в виде газа.

Получение HBr и HI также требует почти полного обезвоживания среды. Однако в этих случаях концентрированная серная кислота оказывается недостаточным источником протонов, так как она одновременно окисляет бромид- и иодид-ионы до соответствующих свободных элементов. Основные реакции, протекающие между солями брома и концентрированной серной кислотой, описываются такими уравнениями:

$$NaBr + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HBr,$$
$$2HBr + H_2SO_4 \rightarrow Br_2 + SO_2 + 2H_2O.$$

Поскольку летучим продуктом этих реакций является смесь HBr, Br_2 и SO_2, которую нелегко разделить, такой процесс нельзя признать удовлетворительным. Иодид-ион имеет еще более низкий потенциал окисления, чем бромид-ион, и поэтому концентрированная серная кислота также непригодна для получения HI.

Одной из немногих концентрированных кислот, которые способны поставлять достаточное количество протонов для получения HBr и HI и вместе с тем не окисляют их анионов, является сиропообразная ортофосфорная кислота (85%-ная H_3PO_4). Эта кислота нелетучая, содержит лишь небольшой процент воды и неспособна окислять бромид- и иодид-ионы до их свободных

элементов. Получение HBr и HI с использованием ортофосфорной кислоты протекает согласно реакциям

$$NaBr + H_3PO_4 \rightarrow NaH_2PO_4 + HBr\uparrow,$$
$$NaI + H_3PO_4 \rightarrow NaH_2PO_4 + HI\uparrow.$$

Однако обычно для получения HBr и HI используются PBr_3 и PI_3. При взаимодействии с минимальным количеством воды они образуют в результате гидролиза HBr и HI, которые оказываются единственными летучими продуктами (ортофосфористая кислота H_3PO_3 — нелетучая):

$$PBr_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HBr\uparrow,$$
$$PI_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HI\uparrow.$$

Гидриды углерода, азота и других элементов IV и V групп получают просто взаимодействием солей анионов этих элементов с водой, как описано в разд. 18.6. Скорость гидролиза таких солей обычно возрастает в кислых растворах, где имеется больше протонов, доступных для анионов, и где, согласно принципу Ле Шателье, основной продукт удаляется или нейтрализуется кислотой. Например, гидролиз нитрида кальция

$$Ca_3N_2 + 3H_2O \rightarrow 3CaO + 2NH_3$$

значительно ускоряется при добавлении в раствор небольшого количества кислоты, скажем разбавленной H_2SO_4.

Гидриды элементов IV и V групп остаются в водных растворах практически неионизованными. Поэтому они неспособны вести себя в водной среде как кислоты (доноры протонов), по сравнению с ними сама вода — гораздо лучший источник протонов. Более того один из гидридов этих элементов, аммиак, является акцептором протонов и выступает при взаимодействии с водой в роли основания

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

Реакция

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_2^- + H_3O^+$$

не происходит в сколько-нибудь значительной степени.

Протекающая в обратном направлении реакция между аммиаком и водой используется как один из удобных лабораторных методов получения аммиака. Обрабатывая сильным основанием какую-нибудь соль аммония, например NH_4Cl, можно получить аммиак

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftarrows NH_3 + H_2O.$$

В условиях избытка гидроксидного иона равновесие смещается вправо.

Обратимся теперь ко второму из общих методов получения кислот простых анионов, основанному на прямом соединении элементов. Водород непосредственно соединяется со многими неметаллами в результате реакций, описываемых уравнением общего вида

$$nH_2 + 2A(\text{или } A_2) \rightarrow 2H_nA.$$

Об относительной легкости образования гидридов неметаллов в такой реакции можно судить на основании данных табл. 18.5. Реакции галогенов с водородом — хороший пример того, как по мере возрастания атомного размера в пределах группы происходит уменьшение реакционной способности неметаллов (см. разд. 18.2).

			ΔG°, ккал/моль
$H_2 + F_2$	$\rightarrow$	2HF	−129,4
$H_2 + Cl_2$	$\rightarrow$	2HCl	−45,6
$H_2 + Br_2$	$\rightarrow$	2HBr	−25,4
$H_2 + I_2$	$\rightarrow$	2HI	+0,6

Условия протекания этих реакций могут весьма существенно различаться. Водород реагирует с фтором даже при −253 °C, когда фтор представляет собой твердое вещество, а водород — жидкость; при комнатной температуре реакция протекает со взрывом. Водород и хлор реагируют при комнатной температуре спокойно, если реакция протекает в темноте, но если смесь этих газов осветить ультрафиолетовым или солнечным светом, она взрывается. Вместе с тем реакция между водородом и бромом протекает спокойно и на свету. Наконец, реакция водорода с иодом оказывается эндотермичной, и ее удается ощутимо провести лишь в присутствии катализатора и при повышенных температурах.

Таблица 18.5. *Термодинамические характеристики реакций образования гидридов некоторых элементов*

Соединение	Теплота образования, ккал/г-экв. H	Свободная энергия образования, ккал/г-экв. H
HF	−64,5	−64,7
H_2O	−28,9	−27,3
HCl	−22,1	−22,8
HBr	−8,6	−12,7
HI	−5,9	0,3
NH_3	−3,7	−1,3
H_2S	−2,7	−3,9
PH_3	−0,6	1,4
H_2Se	9,3	8,5
AsH_3	12,2	14,0
H_2Te	17,0	16,6

Галогены в элементарном состоянии реагируют с водой с образованием галогенводородов и выделением кислорода

$$2X_2 + 2H_2O \rightleftarrows 4XH + O_2.$$

Стандартный потенциал этих реакций равен: $+2{,}0$ В для F_2, $+0{,}6$ В для Cl_2, $+0{,}3$ В для Br_2 и $-0{,}3$ В для I_2. Реакция воды с фтором протекает очень энергично, и в качестве продуктов образуется не только O_2, но и O_3. При комнатной температуре Cl_2 и Br_2 медленно высвобождают из воды кислород под воздействием ультрафиолетового света. Процесс Дикона, использовавшийся ранее для получения HCl по реакции указанного типа, протекает при 450 °C, когда равновесие смещено в сторону образования кислоты. Более распространенной реакцией галогенов с водой при комнатной температуре (за исключением F_2) является гидролиз или реакция диспропорционирования

$$X_2 + H_2O \rightleftarrows H^+ + X^- + HOX.$$

Константа равновесия этого процесса принимает следующие значения: $4{,}8 \cdot 10^{-4}$ для Cl_2, $5 \cdot 10^{-9}$ для Br_2 и $3 \cdot 10^{-13}$ для I_2.

Элементы VI группы также вступают в прямое взаимодействие с водородом; их реакционная способность в этом отношении параллельна описанной выше для галогенов. Реакция водорода с кислородом сильно экзотермична, но при комнатной температуре протекает неизмеримо медленно. Если же инициировать эту реакцию искрой или пламенем, происходит взрыв. Водород охотно реагирует с серой, причем эта реакция легко контролируется. Гидриды H_2Se и H_2Te представляют собой неустойчивые соединения, как это видно по их свободным энергиям образования при 25 °C; прямое соединение селена и теллура с водородом происходит лишь в небольшой степени и то при повышенной температуре.

			$\Delta G°$, ккал/моль
$2H_2O + O_2$	$\rightarrow$	$2H_2O$	$-109{,}2$
$H_2 + S$	$\rightarrow$	H_2S	$-7{,}8$
$H_2 + Se$	$\rightarrow$	H_2Se	$+17{,}0$
$H_2 + Te$	$\rightarrow$	H_2Te	$+33{,}2$

Из гидридов элементов V группы только аммиак можно получить прямым взаимодействием элементов

$$3H_2 + N_2 \rightleftarrows 2NH_3.$$

Эта реакция представляет значительный интерес, так как она послужила основой для разработки процесса Габера, применяемого в промышленном синтезе аммиака. При низких температурах преобладает прямая реакция, так как процесс экзотермичен; протеканию реакции благоприятствует также повышение давления, так как в результате реакции происходит уменьшение объема газа. На практике процесс проводится приблизительно при 500 °C и давлении от 100 до 1000 атм. Высокая температура необходима для повышения скорости реакции. В качестве катализатора реакции используется железо или оксид железа.

Хотя из истории известно, что поводом к началу первой мировой войны послужило покушение на эрцгерцога Фердинанда в Сараеве, техническая подготовленность Германии к войне стала возможной вследствие разработки процесса Габера, что позволило немецкой военной промышленности обходиться при производстве взрывчатых материалов без импорта чилийских нитратов. В процессе Габера (правильнее называть его процессом Габера — Боша) вначале использовали осмиевый катализатор, но в 1912 г. Бош разработал катализатор на основе смеси железа с его оксидом. Габер получил в 1918 г. Нобелевскую премию за свою научную деятельность, хотя косвенно его работа способствовала потере 20 млн. человеческих жизней, унесенных войной. Однако не следует забывать, что гораздо больше человеческих жизней было спасено от голодной смерти благодаря производству дешевых удобрений из синтетического аммиака. (Химия получения нитратов из аммиака рассматривается в разд. 20.7.)

18.8. Окисление простых анионов

Посмотрим теперь, с помощью каких реакций простые анионы окисляются до свободных элементов или, в некоторых случаях, до положительных степеней окисления. Нам уже известно, что относительная легкость окисления различных анионов противоположна относительной легкости их восстановления, указанной в табл. 18.1. Среди рассматриваемых в данной главе анионов легче всего окисляется теллурид-ион, а труднее всего — фторид-ион.

Напомним, что в водных растворах в виде свободных ионов могут находиться только хлорид-, бромид- и иодид-ионы (относящиеся, согласно классификации, приведенной на рис. 18.2, к анионам третьего типа). Другие анионы в водном растворе частично (второй тип) или полностью (первый тип) гидролизуются. В данном разделе мы ограничимся рассмотрением окисления гидридов и свободных одноатомных анионов в водных растворах.

За исключением фторид-иона, все простые анионы могут окисляться до свободных элементов или до высших положительных степеней окисления под воздействием химического окислителя, имеющего достаточно высокий потенциал восстановления. Предельно высокий отрицательный потенциал окисления фторид-иона (см. приложение VIII) показывает, что для него не существует никакого химического окислителя. Единственным способом окисления фторид-иона является электролиз, в условиях которого достаточно высокий потенциал обеспечивается внешним источником — генератором или батареей аккумуляторов. Электролиз часто используют также для окисления других простых анионов — хлорид-, бромид- и оксид-ионов.

При получении фтора расплавленный KHF (кислый фторид калия) помещают в специальный электролизер, способный выдержать химическое воздействие HF и F_2. Такой электролизер обычно изготавливают из меди (рис. 18.3), которая в результате эксплуатации сразу же покрывается непроницаемой пленкой CuF. Общее уравнение электролитической реакции получения фтора можно представить в виде

$$2KHF_2 \xrightarrow{\text{Электрический ток}} H_2 + F_2 + 2KF.$$

Используемая для электролиза фтора кислая соль KHF_2 имеет гораздо более низкую температуру плавления, чем KF. Добавление HF еще больше понижает температуру плавления вследствие образования других водородсодержащих веществ, типа KH_2F_3. Использование расплавленной соляной среды вызвано необходимостью исключить присутствие воды, которая оказалась бы в более благоприятных условиях окисления. В самом деле, если в процессе электролиза на одном из электродов могут протекать две или несколько полуреакций, преобладает та из них, которая происходит наиболее легко (т.е. имеет самый низкий окислительно-восстановительный потенциал). В водном растворе фторид-иона на аноде могут протекать реакции

			E°, В
$2F^-$	$\rightarrow$	$F_2 + 2e^-$	$-2{,}87$
H_2O	$\rightarrow$	$2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$	$-1{,}23$

Значения потенциала окисления для этих реакций показывают, что электролиз водного раствора фторид-иона привел бы к выделению на аноде кислорода, а не фтора.

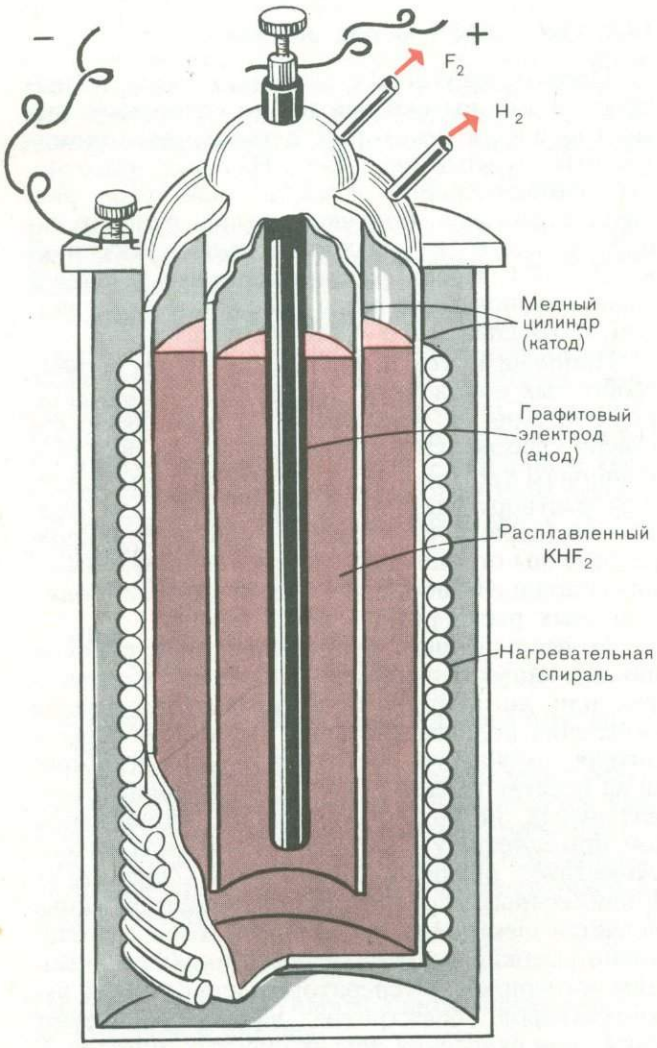


Рис. 18.3. *Электролитическое получение фтора.*

Фтор был впервые получен Муассаном во Франции в 1886 г. по реакции, которая очень напоминает современный способ его получения. Муассан проводил электролиз раствора KF в жидком HF в платиновом сосуде. Промышленное получение фтора началось во время второй мировой войны, когда его стали применять при разработке атомного оружия для превращения урана в UF_6. Гексафторид урана использовали в процессе разделения изотопов методом газовой диффузии, чтобы выделить U-235. Большая часть производимого в настоящее время фтора идет на производство полимерного вещества тефлона. Таким образом, производство фтора, начавшееся в чисто военных целях, направлено теперь в основном на бытовые нужды — изготовление прокладок для кухонной посуды, предохраняющих пищу от подгорания.

При электролитическом получении хлора в качестве электролита может использоваться расплавленная хлоридная соль или водный раствор хлорид-ионов. Например, при извлечении магния из морской воды (см. разд. 25.4) электролизу подвергается расплав хлорида магния

$$MgCl_2 \xrightarrow{\text{Электрический ток}} Mg + Cl_2.$$

Хлор — побочный продукт этой реакции, но тут же используется для получения HCl, который в свою очередь применяется в этом процессе.

Хлор легко получается при электролизе водного раствора хлорида натрия. Правда, из сравнения стандартных потенциалов окисления хлорид-иона и воды

			E°, В
$2Cl^-$	$\rightarrow$	$Cl_2 + 2e^-$	$-1{,}36$
H_2O	$\rightarrow$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$	$-1{,}23$

не сразу ясно, каким образом обеспечивается этот процесс. В самом деле, при стандартной (одномолярной) концентрации раствора продуктом электролиза на аноде являются приблизительно равные части хлора и кислорода. Однако при более высокой концентрации соли восстановление кислорода может происходить лишь при наличии перенапряжения (см. разд. 16.6), и это ограничивает выход кислорода на аноде до 1—2%.

Для промышленного получения хлора путем электролиза соляного рассола (раствора NaCl) широко используется электролизер Нельсона. Катодной полуреакцией в этом процессе является восстановление воды

$$2e^- + 2H_2O \rightarrow H_2 + 2OH^-,$$

а суммарная реакция описывается уравнением

$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{Электрический ток}} H_2 + Cl_2 + 2NaOH.$$

Электролизер должен быть устроен таким образом, чтобы предотвратить соприкосновение между выделяющимся на аноде хлором и образующимися на катоде H_2 и ионом OH^-, так как соединение хлора с водородом происходит со взрывом. Кроме того, при комнатной температуре хлор реагирует с гидроксидными ионами с образованием смеси хлоридных и гипохлоритных ионов; при повышенных температурах гипохлоритный ион ClO^- разлагается на хлорид- и хлорат-ионы

$$Cl_2 + 2OH^- \rightarrow ClO^- + Cl^- + H_2O,$$
$$3ClO^- \rightarrow 2Cl^- + ClO_3^-.$$

В электролизере Нельсона (рис. 18.4) используется перфорированный стальной катод, благодаря чему обеспечивается постоянное движение рассола от анода. Гидроксидные ионы по существу и не попадают во внутреннюю часть электролизера, а уносятся из него потоком непрореагировавшего хлорида натрия, который затем концентрируют и осаждают из него гидроксид натрия.

В промышленных условиях основное количество хлора производят электролизом соляного раствора (рассола). Некоторую часть хлора получают как побочный продукт при электролизе расплавленных солей различных металлов, проводимом с целью извлечения этих металлов. При электролизе расплава NaCl (т. пл. 800 °С) в него добавляют небольшое количество других солей, например Na_2CO_3, благодаря чему температура плавления снижается приблизительно до 600 °С.

Газообразный кислород получают при электролизе воды, как это было описано выше. Другие неметаллы также можно получать электролитическим окислением тех веществ, в которых они

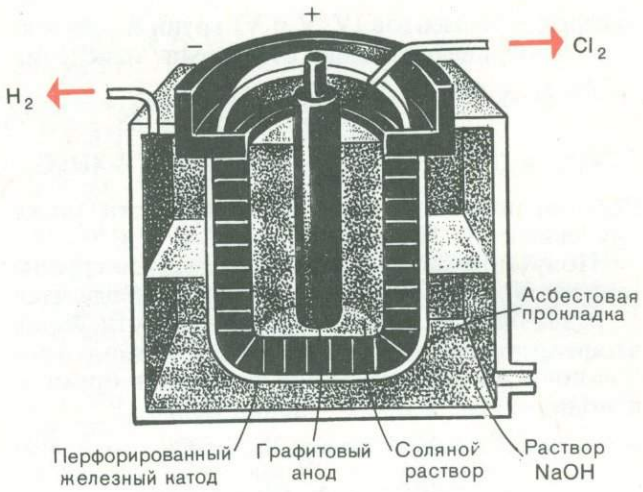


Рис. 18.4. *Электролизер Нельсона.*

находятся в отрицательном состоянии окисления, однако выделение чистого продукта связано при этом с такими проблемами, что обычно для этой цели оказывается удобнее применять химические методы получения.

Для окисления простых анионов и их гидридов применяется много эффективных реагентов; соответствующие полуреакции и стандартные потенциалы восстановления наиболее употребительных из таких реагентов указаны в табл. 18.6. Ниже приведены некоторые примеры их использования для окисления хлорид-иона. Аналогичные реакции могут быть проведены с бромид- или иодид-ионами.

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10Cl^- \rightarrow 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O,$$
$$MnO_2 + 4H^+ + 2Cl^- \rightarrow Mn^{2+} + Cl_2 + 2H_2O,$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6Cl^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 3Cl_2 + 7H_2O.$$

Очевидно, поскольку указанные окислители способны окислять галогенид-ионы до свободных галогенов, их можно использовать также и для

Таблица 18.6. *Потенциалы восстановления некоторых реагентов*

Полуреакция	$E°$, В
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$	1,46
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1,36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$	0,96

окисления элементов IV, V и VI групп из состояний с отрицательными степенями окисления

$$2MnO_4^- + 6H^+ + 5H_2S \rightarrow 2Mn^{2+} + 5S + 8H_2O,$$

$$2NO_3^- + 2H^+ + 3H_2S \rightarrow 2NO + 3S + 4H_2O.$$

Реакции подобного типа легко провести также для окисления H_2Se, H_2Te, NH_4^+ и т.д.

Получение менее активных элементов группы галогенов химическими методами основывается на различии в их электроотрицательности. Ясно, что фтор должен вытеснять хлорид-, бромид- и иодид-ионы из их солей, хлор вытесняет бромид- и иодид-ионы, а бром — иодид-ионы.

$$F_2 + 2Cl^- \rightarrow 2F^- + Cl_2,$$
$$F_2 + 2Br^- \rightarrow 2F^- + Br_2,$$
$$F_2 + 2I^- \rightarrow 2F^- + I_2,$$
$$Cl_2 + 2Br^- \rightarrow 2Cl^- + Br_2,$$
$$Cl_2 + 2I^- \rightarrow 2Cl^- + I_2,$$
$$Br_2 + 2I^- \rightarrow 2Br^- + I_2.$$

На практике для подобных целей редко используется фтор из-за его очень большой агрессивности. Получение же брома и иода путем окисления их анионов хлором имеет промышленное значение.

Заслуга получения хлора (1774 г.) приписывается шведскому ученому Карлу Вильгельму Шееле. Он использовал для этого реакцию

$$4HCl + MnO_2 \rightarrow MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$

и назвал ее продукт дефлогистированной муриевой кислотой (т.е. хлористоводородной кислотой, освобожденной от ее «горючего» элемента — флогистона). Однако лишь в 1810 г. Гемфри Дэви установил, что хлор является элементарным веществом. Метод получения хлора, примененный Шееле, до сих пор считается одним из самых удобных для использования в лабораторных условиях.

Гидриды неметаллических элементов, за исключением HF, вступают в обычные реакции горения с газообразным кислородом, в результате которых, как правило, получаются оксид неметаллического элемента и вода. Однако, если ограничить доступ кислорода, можно получить при этом свободный неметаллический элемент. Например, при сжигании сульфида водорода в ограниченном количестве кислорода образуется свободная сера

$$2H_2S + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2S.$$

Точно так же H_2Se и H_2Te при сжигании в условиях недостатка кислорода дают Se и Te соответственно, а неполное сгорание углеводородов, например CH_4, приводит к образованию углеродного налета (сажи).

Все эти и другие гидриды неметаллических элементов III-VI групп при наличии достаточного количества кислорода сгорают с образованием оксидов неметалла; единственным исключением является аммиак.

$2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2H_2O + 2SO_2$ (также реагируют H_2Se и H_2Te),

$2PH_3 + 4O_2 \rightarrow 3H_2O + P_2O_5 (H_3PO_4)$,

$2AsH_3 + 3O_2 \rightarrow 3H_2O + As_2O_3$ (также реагирует SbH_3),

$CH_4 + 2O_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2$ (также реагирует SiH_4),

$B_2H_6 + 3O_2 \rightarrow 3H_2O + B_2O_3$.

Гидриды PH_3, SiH_4 и B_2H_6 реагируют с кислородом очень живо, фосфин и силан самопроизвольно воспламеняются в атмосфере кислорода, а диборан взрывается с большой силой.

Аммиак является поразительным исключением из правила горения гидридов неметаллов с образованием их оксидов. Даже в присутствии избыточного количества кислорода аммиак сгорает с образованием свободного азота

$$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 6H_2O + N_2.$$

Получить оксид азота из этих веществ можно лишь в присутствии поверхностно-активного катализатора (см. разд. 29.3). Для этой цели прекрасно подходит платина, нанесенная тонким слоем на асбест:

$$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow[\Delta]{Pt} 4NO + 6H_2O.$$

Эта реакция используется в процессе Оствальда для получения азотной кислоты из аммиака (см. разд. 20.7).

Аммиак можно использовать как источник протонов в процессе их восстановления при пропускании газообразного аммиака над поверхностью некоторых раскаленных металлов. В этом процессе аммиак выступает в роли кислоты, в которой водород замещается металлом.

$$2Na + 2NH_3 \rightarrow 2NaNH_2 + H_2,$$
$$Ag + NH_3 \rightarrow AgNH + H_2,$$
$$6Li + 2NH_3 \rightarrow 2Li_3N + 3H_2,$$

Вместе с тем ионизация аммиака с образованием протонов чрезвычайно мала, и в воде амид натрия $NaNH_2$ полностью гидролизуется

$$NaNH_2 + H_2O \rightarrow Na^+ + OH^- + NH_3.$$

Окисление сульфидного иона из минеральных сульфидов играет важную роль в металлургии сульфидных руд. Над рудой пропускают горячий воздух, который увлекает за собой газообразный продукт, диоксид серы, что обеспечивает прове-

дение реакции почти до полного завершения

$$2MS + 3O_2(\text{воздух}) \rightarrow 2MO + 2SO_2.$$

Эта реакция более подробно рассматривается в разд. 25.4.

Упражнения

А

18.1. Основываясь на положении элемента в периодической системе, укажите, какое из каждой пары перечисленных ниже свойств должно благоприятствовать образованию аниона из атома того или иного элемента:
а) высокая или низкая электроотрицательность;
б) большое или малое сродство к электрону;
в) высокий или низкий стандартный потенциал восстановления;
г) большой или маленький атомный радиус;
д) большой или маленький порядковый номер элемента.

18.2. Какой из анионов в каждой из приведенных ниже пар должен сильнее поляризоваться одним и тем же катионом в соединении вида MA:

а) Cl^- или I^-;
б) O^{2-} или S^{2-};
в) O^{2-} или Cl^-;
г) C^{4-} или N^{3-};
д) O^{2-} или F^-.

18.3. Исходя из того, что вопрос, заданный в упражнении 18.2, относится к катиону Ca^{2+}, укажите, какое из соединений MA должно было бы в этом случае иметь более ковалентный характер связи, чем ионный.

18.4. Объясните, почему весьма маловероятно обнаружить в водном растворе ионы C^{4-}, хотя там вполне могут обнаруживаться ионы Cl^-.

18.5. Составьте уравнения, показывающие, какой из перечисленных ниже анионов реагирует с нейтральной водой, образуя устойчивые ковалентные связи с водородом: Cl^-, I^-, O^{2-}, N^{3-}, P^{3-}, C^{4-}.

Б

18.6. Объясните, почему HF не такая сильная кислота, как HI, несмотря на то что электроотрицательность фтора выше, чем у всех других элементов.

18.7. Укажите приблизительную концентрацию ионов OH^- в водном растворе, полученном при растворении 0,1 моля KCN в 1 л воды.

18.8. Подберите подходящую соль и нелетучую кислоту, необходимые для получения каждой из перечисленных ниже кислот, и составьте соответствующие уравнения реакций: HF, HCl, HI, H_2S, HCN, H_2Se, HBr.

18.9. Укажите два принципиально различных метода получения аммиака.

18.10. Назовите три реагента или способа окисления хлорид-иона до свободного хлора.

18.11. Основываясь на сопоставлении устойчивости гидридов неметаллических элементов, укажите, какой из этих гидридов представляется вам хорошим или очень хорошим горючим (сравните энергии, выделяемые при сгорании различных гидридов в кислороде).

18.12. Составьте полные уравнения указанных ниже реакций:

а) $H_2Se + O_2 \rightarrow$
б) $SbH_3 + O_2 \rightarrow$
в) $B_2H_6 + H_2O \rightarrow$
г) $NH_3 + H_2O \rightarrow$
д) $Br_2 + I^- \rightarrow$
е) $Cl_2 + H_2O \rightarrow$
ж) $PI_3 + H_2O \rightarrow$
з) $CaC_2 + H_2O \rightarrow$
и) $Ba + O_2 \rightarrow$

18.13. Составьте полные уравнения следующих реакций:

а) $MnO_4^- + H^+ + Cl^- \rightarrow$
б) $Cr_2O_7^{2-} + H^+ + H_2 \rightarrow$
в) $PbO_2 + H^+ + Br^- \rightarrow$
г) $NO_3^- + H^+ + H_2Se \rightarrow$
д) $MnO_2 + H^+ + I^- \rightarrow$

18.14. По какой причине элементы VБ, VIБ и VIIБ подгрупп периодической системы не образуют простых анионов?

18.15. Висмут, последний элемент V группы, образует соединение BiH_3, формула которого аналогична формулам гидридов других элементов этой группы (NH_3, PH_3 и т. д.). Однако в отличие от NH_3 и PH_3 при взаимодействии с водой BiH_3 образует $Bi(OH)_3$ и H_2. Как объяснить это различие?

18.16. В чем заключается различие при образовании ионов в процессе растворения HCl и NaCl в воде?

18.17. Составьте уравнения, описывающие возможные реакции между водой и каждым из следующих веществ: LiH, CaO, AlP, Mg_3N_2 и SiC.

18.18. Фтор и хлор способны окислять любые металлы. Какие металлы не способны окислять при нормальных условиях бром и иод, если судить по их стандартным потенциалам восстановления (см. табл. 18.1)?

18.19. Основываясь на данных о ионных радиусах, объясните, почему H^- обладает свойствами сильного основания, а H_3O^+ — свойствами сильной кислоты.

В

18.20. Водород образует ковалентные соединения, ионные соли и соединения внедрения. Составьте таблицу гидридов различных элементов, включающую гидриды каждого из указанных типов, и приведите в ней по крайней мере по три примера соединений каждого типа, указав их названия и формулы.

18.21. Подобно тому как это требуется сделать в упражнении 18.20 для гидридов, составьте таблицу трех типов соединений азота.

18.22. Молекулярный иод I_2 растворяется в растворе KI с образованием триодид-иона I_3^-. Однако I_2 намного хуже растворяется в растворе KCl. Объясните эти факты.

18.23. Взяв табл. 18.4 в качестве примера, составьте аналогичную таблицу значений ΔH° и ΔG° для хлоридов различных элементов. (Воспользуйтесь для этого каким-либо термодинамическим или химическим справочником.)

18.24. Зная, что нормальная температура кипения I_2 равна 183°C, а его молярная теплота испарения составляет 10,4 ккал/моль, определите давление паров I_2 при комнатной температуре (25°C).

18.25. При 1000 °C константа диссоциации для реакции $I_2 \rightleftarrows 2I$ равна 0,1. Пользуясь данными об энергии связей (см. табл. 17.4), приближенно оцените значение константы диссоциации Br_2 и Cl_2 при той же температуре.

18.26. Учитывая электроотрицательность, атомный радиус и электронное строение висмута, объясните, почему он не образует устойчивого одноатомного аниона или других частиц, в которых он имел бы отрицательную степень окисления.

18.27. Объясните, почему ионный радиус O^{2-} лишь немного больше, чем у F^-, но значительно меньше, чем у N^{3-}.

18.28. Если растворить 0,1 моля ионов S^{2-} в 1 л 1 М раствора HCl, какова будет приблизительно равновесная концентрация ионов S^{2-}, если исходить из предположения, что все участники реакции останутся в растворе?

Список литературы

1. *Cotton F. A., Wilkinson G.,* Advanced Inorganic Chemistry, 3rd Ed., Wiley, New York, 1972. Современный курс неорганической химии, в котором детально обсуждены многие темы, затрагиваемые в гл. 18—23 данной книги. Есть перевод 1-го издания: *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Современная неорганическая химия. В 3-х частях. Пер. с англ. – М.: Мир, 1969.
2. *Demitras G. C., et al.,* Inorganic Chemistry, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1972. Подробный курс описательной и теоретической неорганической химии.

19. ПРОСТЫЕ КАТИОНЫ

Большую часть элементов периодической системы составляют металлы, и все они могут быть превращены окислением в катионы. Поэтому нетрудно представить себе, какие разнообразные реакции приводят к образованию катионов и сколько существует различных типов катионов. Большинство простых (одноатомных) катионов можно подразделить по их основным свойствам на две-три категории, хотя, возможно, при этом будут наблюдаться отдельные исключения из общих правил. В некоторых случаях такие исключения удается объяснить, принимая во внимание особенности в основных свойствах катионов; иногда удается даже использовать необычное поведение катионов в каких-либо целях. Например, как будет показано ниже, алюминий характеризуется довольно большим положительным потенциалом окисления, что позволяет отнести его по способности образования катионов к активным металлам. Однако всем хорошо известно, что алюминий совершенно инертен по отношению к окружающим его в естественных условиях реагентам, таким, как кислород и вода. Если бы поведение алюминия в точности отвечало тому, что можно предсказать для этого металла, судя по его фундаментальным свойствам, любой самолет, сделанный из алюминия, просто растворился бы при первой же грозе. Однако ничего подобного не наблюдается, и алюминий ведет себя как инертный металл, потому что на его поверхности образуется прочная и непроницаемая пленка оксида алюминия, оказывающая защитное действие.

В данной главе мы познакомимся со свойствами простых катионов, начав с упрощенного рассмотрения их как одноатомных положительно заряженных частиц. Вообще говоря, следует ожидать, что простые катионы реагируют со своим окружением гораздо активнее, чем простые анионы, так как катионы обладают намного большей плотностью заряда. Разумеется, положительный заряд катионов часто распределяется по окружающим их молекулам или ионам в соответствии с принципом электронейтральности (см. разд. 8.5). Например, в водных растворах катионы вступают в тесное взаимодействие с водой, вследствие того что в водной среде они подвергаются гидратации или гидролизу.

Прежде чем изучать химические свойства катионов, следует сначала обсудить строение изолированных катионов — их размеры, заряд, ионный потенциал, после чего можно уже перейти к рассмотрению того, как все эти характеристики катионов сказываются на взаимодействии с другими окружающими их частицами.

19.1. Периодические закономерности в свойствах простых катионов

Периодические закономерности проявляются наиболее четко у тех катионов, которые образуются металлами I, II и III групп, т. е. так называемыми *типическими (непереходными) элементами.* Обычно все эти металлы способны отдавать электроны, приобретая электронное строение ближайших по периодической системе благородных газов. Так, элементы IA группы, с конфигурацией валентной оболочки ns^1, образуют ионы со степенью окисления $+1$ (Li^+, Na^+, K^+ и т. д.), имеющие электронное строение атомов благородных газов. Аналогично элементы группы IIA (ns^2) и группы IIIA (ns^2np^1) образуют ионы со степенью окисления $+2$(II) и $+3$(III) соответственно. Они также приобретают электронную конфигурацию соответствующих благородных газов.

В отличие от элементов групп IA — IIIA переходные и следующие непосредственно за ними (постпереходные) металлы IIБ группы способны отдавать в окислительных реакциях различное число валентных электронов и, следовательно, проявляют переменную валентность. В гл. 7 уже отмечалась чрезвычайно большая устойчивость сферически симметричных структур с конфигурациями $s^2p^6d^{10}$ и $s^2p^6d^{10}s^2$. Для атомов, имеющих меньше десяти, но больше двух d-электронов, особенно характерно образование нескольких состояний окисления. Так, марганец (s^2d^5) может существовать в пяти различных состояниях окисления, от $+2$(II) до $+7$(VII). В табл. 19.1 указаны

Таблица 19.1. *Катионы некоторых переходных и постпереходных металлов*

Ион[a]	Конфигурация внешней электронной оболочки иона	Название иона
(Cr^{2+})	$3d^4$	Хром(II), ион двухвалентного хрома
Cr^{3+}	$3d^3$	Хром (III), ион трехвалентного хрома
Mn^{2+}	$3d^5$	Марганец(II), ион двухвалентного марганца
(Mn^{3+})	$3d^4$	Марганец(III), ион трехвалентного марганца
Fe^{2+}	$3d^6$	Железо(II), ион двухвалентного железа
Fe^{3+}	$3d^5$	Железо(III), ион трехвалентного железа
Co^{2+}	$3d^7$	Кобальт(II), ион двухвалентного кобальта
(Co^{3+})	$3d^6$	Кобальт(III), ион трехвалентного кобальта
Ni^{2+}	$3d^8$	Никель(II) или просто катион никеля
Cu^{+}	$3d^{10}$	Медь(I), ион одновалентной меди
Cu^{2+}	$3d^9$	Медь(II), ион двухвалентной меди
Ag^{+}	$4d^{10}$	Серебро(I) или просто катион серебра
Zn^{2+}	$3d^{10}$	Цинк(II) или просто катион цинка
Cd^{2+}	$4d^{10}$	Кадмий(II) или просто катион кадмия
Hg^{2+}	$5d^{10}$	Ртуть(II), ион двухвалентной ртути
Sn^{2+}	$4d^{10}5s^2$	Олово(II), ион двухвалентного олова
Pb^{2+}	$5d^{10}6s^2$	Свинец(II) или просто катион свинца
Bi^{3+}	$5d^{10}6s^2$	Висмут(III) или просто катион висмута

[a] В скобках указаны некомплексованные ионы, неустойчивые в водном растворе вследствие реакции с водой. Катионы Cu^{+}, Fe^{2+} и Sn^{2+} в водном растворе медленно окисляются растворенным в воде кислородом.

некоторые наиболее распространенные катионы, образуемые переходными и постпереходными металлами. Состояния окисления, превышающие +3(III), приводят к образованию связей между металлами и неметаллами, в которых сильно выражен ковалентный характер. Поскольку в данный момент нас интересуют только простые катионы, отложим до следующей главы рассмотрение высоких степеней окисления металлов, входящих в качестве центрального атома в комплексные оксианионы.

Способность металла окисляться до соответствующего катиона может измеряться несколькими различными способами. Если нас интересует превращение газообразных атомов металла в его ионы, следует судить о легкости такого превращения по потенциалу ионизации металла (см. разд. 6.4). Если же речь идет о превращении металла в ионы в водной среде, о его легкости судят, измеряя энергию перехода твердого или жидкого металла в катионы, которые сразу же гидратируются. Если подобные измерения выполняются при нормальных условиях, их результатом являются стандартные потенциалы окисления металлов.

Может показаться, что два указанных выше метода измерения энергии окисления способны приводить к противоречивым результатам. Сопоставим, например, потенциалы ионизации лития и цезия

			E, эВ
$Li(г.)$	$\rightarrow$	$Li^{+}(г.) + e^{-}$	5,39,
$Cs(г.)$	$\rightarrow$	$Cs^{+}(г.) + e^{-}$	3,89.

Поскольку отрыв электрона от цезия требует меньшей работы, можно ожидать, что литий должен менее охотно отдавать свой *s*-электрон, чем цезий. Вместе с тем стандартные потенциалы окисления этих элементов равны:

			E°, В
$Li(тв.)$	$\rightarrow$	$Li^{+}(водн.) + e^{-}$	3,045,
$Cs(тв.)$	$\rightarrow$	$Cs^{+}(водн.) + e^{-}$	2,923.

Таким образом, в водной среде литий обнаруживает большую склонность к окислению, чем цезий. Это кажущееся противоречие, однако, разрешается, если рассмотреть энергию гидратации обоих ионов. Ион лития имеет значительно меньший радиус (0,71 Å), чем ион цезия (1,74 Å), и вследствие этого при гидратации Li^{+} высвобождается намного большая энергия, так как он сильнее притягивает молекулы воды. Атом лития сильнее притягивает свой валентный электрон (и имеет больший потенциал ионизации) по той же причине, по которой он сильнее притягивает молекулы воды. Это и объясняет, почему литий обладает наибольшим стандартным потенциалом окисления среди всех металлов.

Переход атома металла в катион всегда сопровождается уменьшением размеров, другими словами, катионы всегда меньше соответствующих атомов. Этого и следовало ожидать, поскольку при образовании катиона результирующая сила притяжения к ядру, действующая при удалении валентных электронов на каждый остающийся электрон, возрастает. В результате средний радиус электронов уменьшается. У многих атомов при образовании катионов вся внешняя электронная оболочка опустошается. В этих случаях средний радиус катионов становится намного меньше, чем у соответствующих атомов. Следует отметить, что при полном удалении всех валентных электронов происходит некоторое возрастание среднего радиуса остающихся остовных электронов. Этот эффект иллюстрирует рис. 19.1 на примере атомов щелочных металлов и их катионов. Дело в том, что из-за отсутствия отталкивания между валентными и остовными электронами каждая остовная обо-

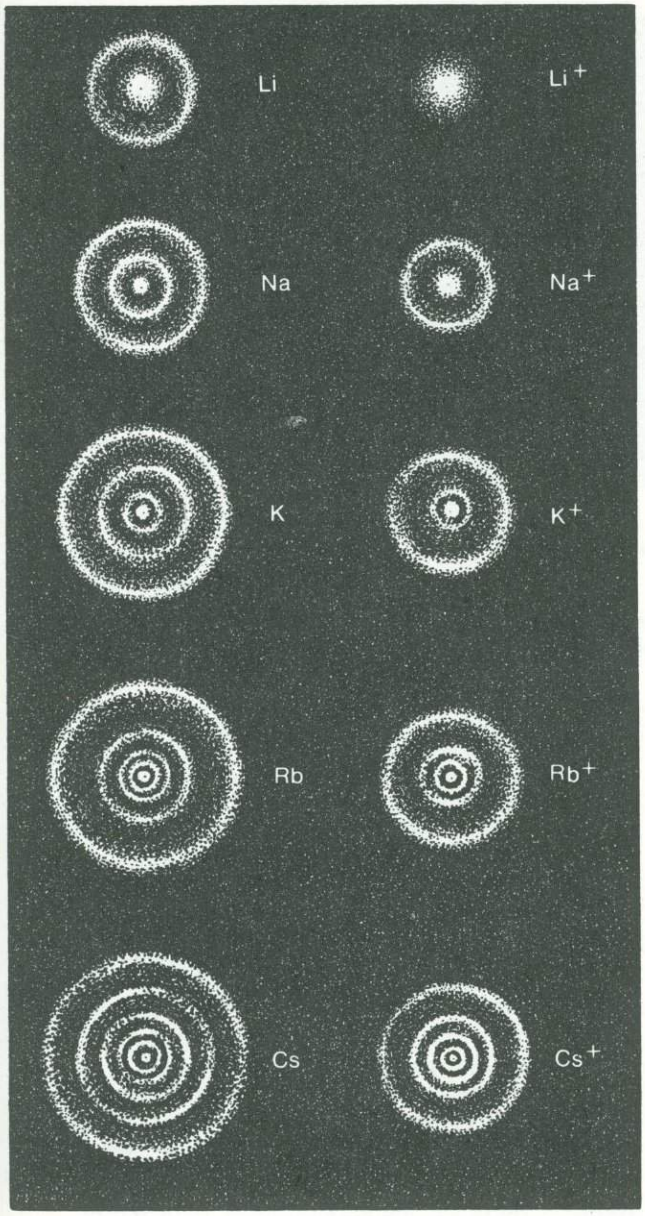


Рис. 19.1. *Сравнительные размеры атомов и ионов элементов I группы.*

лочка получает возможность несколько расшириться. И все же следует запомнить, что в результате ионизации атома всегда происходит такое изменение взаимодействий между электронами, а также между электронами и ядрами, которое приводит к общему уменьшению размеров образующегося катиона по сравнению с исходным атомом, как это хорошо видно на рис. 19.1.

19.2. Свойства простых катионов

Перейдем теперь к изучению важнейших физических свойств катионов, которые наряду с их электронным строением позволяют судить о взаимодействии катионов с анионами и молекулами.

Вместо того чтобы в отдельности рассматривать влияние размера и заряда катионов на другие их свойства, достаточно обсудить такую характеристику, как ионный потенциал (отношение заряда иона к его радиусу), понятие о котором было введено в гл. 8. Способность иона взаимодействовать со своим окружением в большой мере зависит от его ионного потенциала, так как он характеризует плотность заряда иона. Другим фактором, определяющим свойства катиона, является характер его ионного остова. Необходимо различать два типа катионов — «жесткие» и «мягкие». Этими терминами описывают свойства электронного облака, окружающего ядро иона. *Жесткие катионы* обладают конфигурацией внешнего электронного слоя s^2p^6, т.е. они изоэлектронны с атомами благородных газов. Их называют жесткими потому, что внешние полностью заполненные *s*- и *p*-подоболочки создают вокруг ядра плотное электронное облако, слабо поляризуемое внешним электрическим полем окружающих анионов. Подобные катионы типичны для элементов главных подгрупп I и II групп периодической системы (щелочные и щелочноземельные металлы), а также для алюминия и переходных металлов III группы (Sc, Y, La). К этому типу следовало бы также отнести такие ионы, как B^{3+}, Si^{4+}, Cr^{6+} и Mn^{7+}, если бы они существовали на самом деле. Иногда жесткие катионы называют еще *типическими ионами*.

У *мягких катионов* во внешней электронной оболочке имеются частично или полностью заполненные *d*-орбитали. Электронная конфигурация внешних подоболочек у таких катионов может изменяться от $s^2p^6d^1$ до $s^2p^6d^{10}$ включительно. Например, в IV периоде мягкими катионами являются Ti^{2+}, V^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, и Zn^{2+}. Другие катионы, образуемые этими элементами, скажем Fe^{3+}, также относятся к типу мягких катионов, если у них сохраняется хотя бы частично заполненная 3*d*-подоболочка.

Мягкие катионы, называемые также *нетипическими ионами*, имеют во внешней оболочке *d*-электроны, гораздо более диффузные, чем *s*- и *p*-электроны, и поэтому электронная оболочка этих ионов деформируется намного легче (см. гл. 8), чем у жестких катионов. Следует ожидать, что мягкие катионы значительно сильнее

взаимодействуют со своим окружением. Хотя основным фактором, определяющим такие свойства катионов, как теплота гидратации, является ионный потенциал, мягкие катионы взаимодействуют со своим окружением гораздо сильнее, чем можно ожидать, судя только по их ионному потенциалу.

Чтобы учесть более тонкие различия между катионами, следовало бы ввести понятие о степени их жесткости или мягкости. Однако для качественного рассмотрения достаточно знать об общем различии между этими двумя типами катионов. В табл. 19.2 указаны ионные потенциалы нескольких катионов каждого из двух типов.

Способность жестких (типических) катионов взаимодействовать с одним и тем же анионом закономерно возрастает по мере увеличения ионного потенциала. Например, в ряду NaCl, $MgCl_2$, $AlCl_3$ и $SiCl_4$ ковалентный характер связи последовательно возрастает, а связи, образуемые

Таблица 19.2. *Ионные радиусы и ионные потенциалы некоторых катионов*

Ион	Ионный радиус, Å	Ионный потенциал, $e/Å$
Жесткие (типические) ионы с конфигурацией s^2p^6		
Cs^+	1,74	0,58
Na^+	0,95	1,05
Li^+	0,71	1,41
Sr^{2+}	1,15	1,74
Ca^{2+}	0,99	2,02
Mg^{2+}	0,66	3,03
Be^{2+}	0,38	5,26
Al^{3+}	0,52	5,77
(Si^{4+})	0,41	9,75
(Cr^{6+})	0,52	11,54
(Mn^{7+})	0,46	15,22
Мягкие (нетипические) ионы с конфигурацией $s^2p^6d^{1-10}s^{0-2}$		
Ag^+	1,21	0,82
Sn^{2+}	1,10	1,82
Cd^{2+}	0,96	2,08
Pb^{2+}	0,84	2,38
Fe^{2+}	0,76	2,63
Zn^{2+}	0,72	2,77
Cu^{2+}	0,72	2,77
Fe^{3+}	0,64	4,70
Cr^{3+}	0,62	4,82
(As^{5+})	0,46	10,82

Таблица 19.3. *Теплота гидратации некоторых катионов*

Ион	Теплота гидратации, ккал/моль	Ион	Теплота гидратации, ккал/моль
Cs^+	−68	Ag^+	−116
Na^+	−100	Sn^{2+}	−374
Li^+	−125	Cd^{2+}	−437
Sr^{2+}	−350	Pb^{2+}	−359
Ca^{2+}	−382	Fe^{2+}	−468
Mg^{2+}	−464	Zn^{2+}	−492
Be^{2+}	−587	Cu^{2+}	−507
Al^{3+}	−1122	Fe^{3+}	−1072
		Cr^{3+}	−1105

гипотетическими ионами типа Si^{4+}, Cr^{6+} и Mn^{7+}, правильнее отнести к чисто ковалентным. Многие соединения алюминия обладают преимущественно ковалентным характером. Для мягких катионов соотношение между ионным потенциалом и типом связи выражено не столь явно, так как в этом случае характер химической связи нередко зависит от конкретных особенностей электронного строения катиона переходного металла.

Способность различных ионов поглощаться ионообменниками (см. разд. 12.8) в большой мере зависит от их ионного потенциала. Когда водный раствор, содержащий смесь ионов, пропускают через ионообменную смолу, заряженную протонами, замещение ее водородных ионов осуществляется преимущественно теми катионами, которые имеют больший заряд. Из смеси, содержащей ионы Al^{3+}, Ca^{2+} и Na^+, ионы Al^{3+} будут поглощаться ионообменником в первую очередь, Ca^{2+} — во вторую, а Na^+ — в последнюю, что совпадает с последовательностью уменьшения их ионного потенциала. Если же, например, ионообменная смола, заряженная ионами Na^+, помещена в раствор, содержащий ионы Ca^{2+}, она будет поглощать практически все ионы Ca^{2+}, способные замещать ионы Na^+, но обратный процесс невозможен.

Примером взаимодействия простых катионов с их окружением является реакция гидратации, в результате которой катионы образуют частицы, обозначаемые в общем виде как $M(H_2O)_x^{n+}$. *Теплотой гидратации* называется тепловая энергия, выделяющаяся в реакции

$$xH_2O + M^{n+}(г.) \rightarrow M(H_2O)_x^{n+}(водн., 1\ M).$$

Значения теплоты гидратации некоторых катионов приведены в табл. 19.3; нетрудно видеть, что эта величина увеличивается по мере возрастания ионного потенциала катионов. Кроме того, обнаруживается, что теплота гидратации катионов с одинаковым ионным потенциалом, но с разным типом электронного остова, может довольно значительно различаться. Так, Cd^{2+} имеет теплоту гидратации на 20% большую, чем Ca^{2+}, хотя их ионные потенциалы почти одинаковы. Вместе

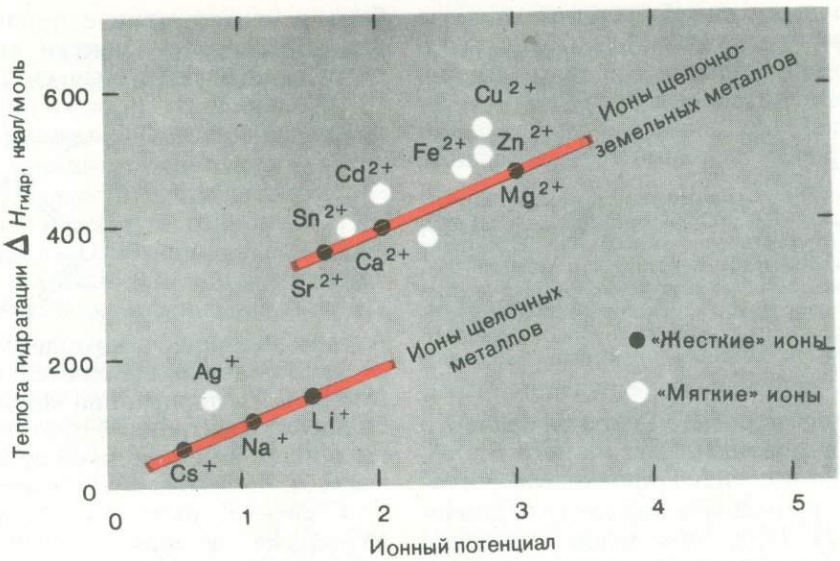


Рис. 19.2. *Зависимость теплоты гидратации от ионного потенциала для жестких и мягких катионов.*

с тем теплота гидратации Cr^{3+} приблизительно такая же, как и у Al^{3+}, несмотря на то что ионный потенциал хрома на 20% меньше, чем у алюминия. На рис. 19.2 в графической форме приведены данные о зависимости теплоты гидратации различных катионов от их ионного потенциала.

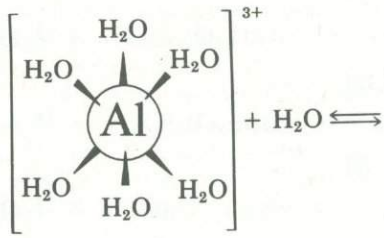
Взаимодействия катионов с полярными молекулами и анионами обнаруживают такую же зависимость от ионного потенциала. В основном эти взаимодействия относятся к области координационной химии, которая обсуждается в гл. 23.

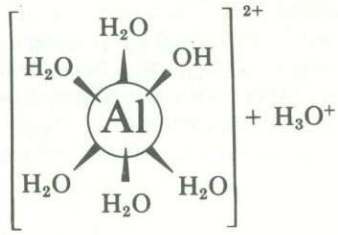
19.3. Поведение простых катионов в водных растворах

В водных растворах взаимодействие катионов с молекулами растворителя — воды — приводит к их гидратации (рассмотренной в разд. 19.2), а в некоторых случаях — к гидролизу. Гидролиз катиона M^{n+} можно представить себе как частичное отщепление протонов от гидратированного иона

$$M(H_2O)^{n+} + H_2O \rightarrow \rightarrow M(H_2O)_{x-1}(OH)^{(n-1)+} + H_3O^+.$$

Например, гидратированный ион алюминия отщепляет протон следующим образом:





Эта реакция протекает в вполне заметной степени, как можно видеть по значению константы гидролиза

$$K_{гидр} = \frac{[Al(H_2O)_5OH^{2+}][H^+]}{[Al(H_2O)_6^{3+}]} = 1{,}4 \cdot 10^{-5}.$$

Таким образом, гидратированный катион алюминия представляет собой слабую кислоту, сила

которой сопоставима с силой уксусной кислоты (имеющей константу ионизации $1{,}8 \cdot 10^{-5}$). От гидратированного иона алюминия вода может отщеплять еще дополнительные протоны, но, как и следует ожидать для любой многоосновной кислоты, этот процесс выражен гораздо слабее.

В старинный рецепт укропного уксуса, помимо прочих веществ, входят квасцы [$KAl(SO_4)_2$], придающие этой приправе особый вкус. При растворении квасцов ион алюминия гидратируется и гидролизуется, действуя как кислота приблизительно такой же силы, что и уксусная кислота (основной компонент столового уксуса). Поэтому вкусовое действие квасцов представляет собой сочетание кислого (благодаря гидролизу) с соленым (благодаря входящим в квасцы катионам и анионам).

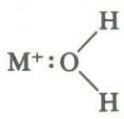
Поскольку при гидролизе гидратированного катиона происходит отщепление от него протонов, равновесие между гидратированным ионом и продуктами гидролиза можно сместить добавлением основания. При добавлении основания к раствору гидратированного иона алюминия реакция гидролиза смещается вправо. Последовательное отщепление трех протонов по мере повышения концентрации основания приводит к образованию выпадающего в осадок гидроксида алюминия; реакция протекает в три стадии:

$$Al(H_2O)_6^{3+} + OH^- \rightarrow$$
$$\rightarrow Al(H_2O)_5OH^{2+} + H_2O,$$

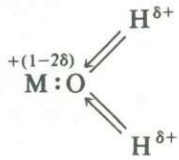
$$Al(H_2O)_5OH^{2+} + OH^- \rightarrow$$
$$\rightarrow Al(H_2O)_4(OH)_2^+ + H_2O,$$

$$Al(H_2O)_4(OH)_2^+ + OH^- \rightarrow$$
$$\rightarrow Al(H_2O)_3(OH)_3 + H_2O.$$

Степень гидролиза простых катионов непосредственно связана с ионным потенциалом иона металла. Рассмотрим простейший случай, когда ион металла M^+ гидратирован одной молекулой воды. Положительно заряженный ион металла и отрицательно заряженный кислород в полярной молекуле воды можно представить себе как гидратный комплекс, имеющий такую структуру:

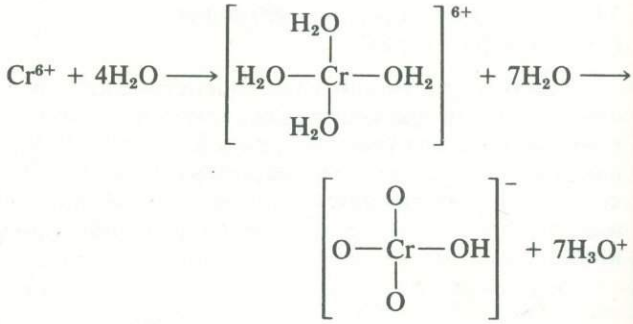


Ясно, что, чем больше ионный потенциал M^+, тем больше окружающие кислород электроны смещены по направлению к иону металла. Кислород в свою очередь оттягивает электроны связей O – H от атомов водорода. В результате положительный заряд иона M^+ перераспределяется по всему гидратному комплексу, как это и должно быть в соответствии с принципом электронейтральности. Схематически можно представить описанные электронные смещения (независимо от того, приводят ли они к ионизации или диссоциации комплекса) следующим образом:



Атомы водорода в комплексе приобретают несколько больший положительный заряд, чем они имеют в изолированной молекуле воды, и, если смещение электронной плотности достаточно велико, один или несколько протонов могут отщепляться, переходя к молекулам растворителя.

Степень гидролиза катиона определяется его размерами и зарядом; чем больше катион и меньше его заряд, тем слабее он гидролизуется. Большие одновалентные катионы типа Na^+ или K^+ практически не гидролизуются в водном растворе. Эти катионы наряду с ионами других щелочных металлов обладают очень небольшими ионными потенциалами (см. табл. 19.2). О степени гидролиза катионов можно также судить и по теплоте гидратации, так как эта величина является мерой их взаимодействия с молекулами воды и, например, для ионов щелочных металлов принимает сравнительно небольшие значения (см. табл. 19.3). Вместе с тем маленькие катионы, обладающие большим зарядом (т. е. большим ионным потенциалом и большой теплотой гидратации), подвержены гидролизу в гораздо большей степени. Например, если бы было возможно существование ионов Cr^{6+}, Mn^{7+} или As^{5+}, они должны были взаимодействовать с водой настолько сильно, что от связанных с ними молекул воды отщепились бы практически все протоны. Скажем, хром(VI) немедленно вступил бы в реакцию с водой с образованием $HCrO_4^-$



Катион Mn^{7+} должен был бы образовать MnO_4^-,

а As^{5+} дать $H_2AsO_4^-$. Протоны, остающиеся у $HCrO_4^-$ и $H_2AsO_4^-$, ионизовались бы лишь частично.

Добавление сильного основания, например OH^-, значительно усиливает гидролиз гидратированных катионов вследствие связывания протонов, отщепляемых в реакции гидролиза. Подобные реакции простых катионов в основных растворах обычно протекают по одному из трех перечисленных ниже типов, хотя возможны и отдельные исключения.

Гидролиз 1-го типа. Добавление основания не оказывает влияния на катионы с низким ионным потенциалом. Такое поведение характерно для ионов щелочных металлов, а также Ca^{2+}, Ba^{2+} и Sr^{2+}, которые, хотя и гидролизуются, сами представляют собой сильные основания, и поэтому их способность гидролизоваться не зависит от присутствия в растворе избытка основания. Исключением среди катионов с низким ионным потенциалом являются ионы Ag^+ и Sn^{2+}, гидролизующиеся по другому типу.

Гидролиз 2-го типа. Катионы с умеренным ионным потенциалом в водной среде гидролизуются так, что при нейтрализации основанием образующейся в результате гидролиза кислоты получаются нерастворимые гидроксиды. Типичными представителями катионов, гидролиз которых протекает по данному типу, являются Fe^{3+}, Cu^{2+} и Mg^{2+}.

$$2Fe(H_2O)_6^{3+} + 6OH^- \rightarrow Fe_2O_3 \cdot xH_2O,$$
$$Cu(H_2O)_4^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2 \cdot xH_2O,$$
$$Mg(H_2O)_6^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2 \cdot xH_2O.$$

К катионам, гидролизующимся по этому типу, относятся все мягкие (нетипические) катионы, а также катионы непереходных элементов (жесткие катионы) с ионным потенциалом, превышающим $\sim 3{,}00$.

Гидролиз 3-го типа. Катионы, образующие при гидролизе гидратированные гидроксиды или оксиды, как это происходит в реакциях 2-го типа, в результате добавления избыточного количества основания отщепляют дополнительные протоны. Гидроксиды или оксиды в результате добавления избытка основания снова растворяются, переходя в анионную форму. Так, когда гидратированный гидроксид типа $M(OH)_2$ отщепляет дополнительные протоны, образующееся вещество отвечает составу $M(OH)_3^-$ или $M(OH)_4^{2-}$. В качестве примера катиона, который гидролизуется по третьему типу, можно привести ион алюминия. Мы уже знаем, что $Al(H_2O)_6^{3+}$ при взаимодействии с сильным основанием образует нерастворимый гидроксид $Al(H_2O)_3(OH)_3$. Дальнейшее добавление основания приводит к растворению этого осадка

$$Al(H_2O)_3(OH)_3 + OH^- \rightarrow Al(H_2O)_2(OH)_4^- + H_2O,$$
$$Al(H_2O)_2(OH)_4^- + OH^- \rightarrow Al(H_2O)(OH)_5^{2-} + H_2O,$$
$$Al(H_2O)(OH)_5^{2-} + OH^- \rightarrow Al(OH)_6^{3-} + H_2O.$$

Шесть молекул воды, первоначально входившие в гидратированный ион Al^{3+}, превратились теперь в шесть гидроксидных групп в результате того, что от каждой молекулы воды отщепилось по протону. Отщепление шести протонов возможно лишь под действием сильного основания. Слабое основание, например водный раствор аммиака, не оказывает никакого воздействия на нерастворимый гидроксид $Al(H_2O)_3(OH)_3$.

Гидроксиды и оксиды простых катионов, которые растворимы в кислотах (с образованием гидратированных катионов), а также в основаниях (с образованием растворимых анионов), называются *амфотерными* (см. разд. 14.3). Амфотерные оксиды и гидроксиды образуются жесткими катионами с ионным потенциалом выше $\sim 5{,}00$. Для мягких катионов величина ионного потенциала не является достаточным критерием амфотерного поведения; гораздо более важную роль в этом отношении играют особенности электронного строения иона. Так, Sn^{2+} с ионным потенциалом 1,82 образует вполне амфотерный гидроксид, в то время как Fe^{3+} с ионным потенциалом 4,70 не дает гидроксидов с амфотерными свойствами.

К числу амфотерных гидроксидов, вообще говоря, принято относить всего шесть веществ, перечисленных в табл. 19.4. Например, гидроксид двухвалентного олова хорошо растворяется и в кислотах, и в основаниях:

$$Sn(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Sn^{2+} + 2H_2O,$$
$$Sn(OH)_2 + OH^- \rightarrow Sn(OH)_3^-.$$

Для простоты в уравнениях этих реакций не указано число молекул, гидратирующих Sn(II).

Существуют еще некоторые гидроксиды и оксиды, проявляющие слабо выраженные амфотерные свойства. Например, $Cu(OH)_2$ и Ag_2O несколько лучше растворяются в растворах сильных оснований, чем в воде. Повышение растворимости Ag_2O (существование твердого AgOH экспериментально не подтверждено) может быть связано с образованием в растворах сильных оснований ионов AgO^- или $Ag(OH)_2^-$.

Таблица 19.4. *Амфотерные гидроксиды*

Гидроксид	Ионный потенциал катиона $e/Å$
$Be(OH)_2$	5,26
$Al(OH)_3$	5,77
$Sn(OH)_2$	1,82
$Zn(OH)_2$	2,77
$Cr(OH)_3$	4,82
$Pb(OH)_2$	2,38

Впрочем, повышение растворимости гидроксидов и оксидов металлов, не указанных в табл. 19.4, настолько незначительно, что оно не представляет большого практического интереса. В то же время амфотерные свойства веществ, включенных в табл. 19.4, могут использоваться на практике. Например, амфотерность гидроксида алюминия с успехом используется при промышленном получении металлического алюминия (см. разд. 25.4).

Оксиды некоторых металлов, находящихся в состояниях с высокой степенью окисления, обладают лучшей растворимостью в кислотах и основаниях, чем в нейтральном растворе, и, следовательно, обнаруживают амфотерные свойства. Они образуют *оксианионы* в основных растворах и *оксикатионы* (см. разд. 20.5), а не простые катионы в кислых растворах. К числу таких оксикатионов относятся

$$VO^{2+},\ VO^{+}$$
$$NbO^{3+}$$
$$MoO_2^{2+},\ MoO^{3+}$$
$$UO_2^{2+}$$

Так, оксид ванадия(V) V_2O_5 растворяется в основаниях с образованием ванадатных ионов

$$V_2O_5 + 6OH^- \rightarrow 2VO_4^{3-} + 3H_2O,$$

а в кислотах — с образованием ионов ванадила

$$V_2O_5 + 2H^+ \rightarrow 2VO_2^+ + H_2O.$$

В водном растворе оксикатионы гидратируются, как любые другие катионы.

19.4. Получение простых катионов

Простые катионы могут быть получены из соответствующих металлических элементов их окислением. Этот процесс осуществляется в результате потери атомом металла одного или нескольких электронов в зависимости от нормального состояния окисления элемента

$$M \rightarrow M^{n+} + ne^-.$$

Так, атомы щелочных металлов теряют по одному электрону, атомы щелочноземельных металлов — по два электрона и т. д.

Для того чтобы металл окислился до своего катиона, необходим подходящий окислитель. Выбор окислителя зависит от окисляемого металла, от того, в сочетании с каким анионом желательно получить его катион в продукте реакции, от характера побочных продуктов реакции и, возможно, еще от других причин менее общего характера. Подобные реакции удобно подразделить на три типа: реакции сочетания, реакции замещения и реакции окисления оксианионами.

Реакции сочетания между металлическими и неметаллическими элементами обсуждались в разд. 18.6, где, в частности, было отмечено, что кислород и галогены способны окислять почти все металлы

$$xM + \frac{y}{2}O_2 \rightarrow M_xO_y, \qquad (19.1)$$

$$M + \frac{y}{2}X_2 \rightarrow MX_y \text{ (где } X_2 \text{ — галоген).} \qquad (19.2)$$

Оксиды, образующиеся по реакции общего вида (19.1), способны растворяться в растворах подходящих кислот, в результате чего получаются соответствующие соли. Приведем несколько примеров:

$$CaO + 2H^+ + 2NO_3^- \rightarrow Ca^{2+} + 2NO_3^- + H_2O,$$
$$ZnO + 2H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow Zn^{2+} + SO_4^{2-} + H_2O.$$

Практически ограничения этого метода связаны с тем, что растворение безводных оксидов металлов в кислотах нередко происходит очень медленно.

Эффективный способ получения простых катионов в комбинации с анионом галогена заключается в прямой реакции металла с галогеном. Большинство металлов легко окисляются по крайней мере наиболее активными галогенами, и образующиеся галогенидные соли, за исключением содержащих катионы Ag^+, Pb^{2+} и Hg^{2+}, растворимы в воде, откуда их можно извлечь и получить в очищенном виде. О легкости, с которой протекают эти реакции, можно судить по данным об энергиях образования галогенидов щелочных металлов, приведенным в табл. 19.5. Соединение щелочных металлов с фтором происходит со взрывом, а их реакции с хлором и бромом протекают самопроизвольно.

Реакции замещения всегда используются как удобный метод окисления активных металлов; при этом в роли окислителя выступает ион водорода или ионы менее активных металлов. О возможности протекания различных реакций замещения позволяет судить электрохимический ряд напряжений, представленный в виде табл. 19.6. Этот ряд построен на основании данных

Таблица 19.5. *Стандартная теплота образования галогенидов щелочных металлов*

Металл	Теплота образования, ккал/моль			
	фториды	хлориды	бромиды	иодиды
Li	−145	−97	−87	−71
Na	−137	−98	−86	−76
K	−135	−104	−97	−85
Rb	−133	−105	−99	−88
Cs	−132	−106	−101	−90

табл. 16.2 и включает полуреакции окисления металлических элементов до их катионов вместе с соответствующими значениями стандартного потенциала окисления. Как и в табл. 16.2, приведенные значения стандартного потенциала окисления определены относительно стандартного водородного электрода, полуреакция для которого также включена в табл. 19.6. Рассмотрим сначала реакции, в которых в качестве окислителя металлов использован ион водорода. Реакция

$$M + nH^+ \rightarrow M^{n+} + \frac{n}{2}H_2$$

для металлов, располагающихся в электрохимическом ряду выше водорода, должна иметь положительный потенциал E° при условии, что концентрация кислоты достаточно высока. На основании термодинамических данных следует ожидать, что щелочные металлы будут легко окисляться ионами водорода. И действительно, концентрация ионов H^+ в воде ($[H^+] = 1 \cdot 10^{-7}$ М или менее этого) вполне достаточна для окисления натрия. В кинетическом отношении подобные реакции также протекают достаточно легко, а часто даже со взрывом, как это, например, имеет место при реакции натрия с водой

$$2Na + 2H_2O \rightarrow 2Na^+ + 2OH^- + H_2.$$

Пользуясь данным методом окисления металлов, следует избегать анионов, образующих с ними нерастворимые соли. Например, при взаимодействии свинца с хлористоводородной кислотой образуется нерастворимый осадок $PbCl_2$, а при взаимодействии железа с ортофосфорной кислотой — осадок $FePO_3$. Осаждение этих продуктов на поверхности еще не прореагировавшего металла приостанавливает дальнейшую реакцию или же вообще ингибирует ее. Металлы, расположенные в электрохимическом ряду ниже водорода, естественно, не могут быть окислены в измеримых количествах ионами водорода.

Таблица 19.6. *Электрохимический ряд (сокращенный) металлов*

Полуреакция	Стандартный потенциал окисления E°, В
$Li = Li^+ + e^-$	+3,05
$K = K^+ + e^-$	2,93
$Ba = Ba^{2+} + 2e^-$	2,90
$Sr = Sr^{2+} + 2e^-$	2,89
$Ca = Ca^{2+} + 2e^-$	2,87
$Na = Na^+ + e^-$	2,71
$Mg = Mg^{2+} + 2e^-$	2,37
$Al = Al^{3+} + 3e^-$	1,66
$Mn = Mn^{2+} + 2e^-$	1,18
$Zn = Zn^{2+} + 2e^-$	0,76
$Cr = Cr^{3+} + 3e^-$	0,74
$Fe = Fe^{2+} + 2e^-$	0,44
$Cd = Cd^{2+} + 2e^-$	0,40
$Co = Co^{2+} + 2e^-$	0,28
$Ni = Ni^{2+} + 2e^-$	0,25
$Sn = Sn^{2+} + 2e^-$	0,14
$Pb = Pb^{2+} + 2e^-$	0,13
$H_2 = 2H^+ + 2e^-$	0
$Cu = Cu^{2+} + 2e^-$	−0,34
$2Hg = Hg_2^{2+} + 2e^-$	−0,79
$Ag = Ag^+ + e^-$	−0,80
$Au = Au^{3+} + 3e^-$	−1,50

Хотя для получения катионов благородных металлов необходимы очень сильные окислители, не следует пренебрегать тем обстоятельством, что они способны самопроизвольно образовывать в водной среде ограниченное количество ионов. Например, небольшая растворимость серебра в воде проявляется в поразительном явлении, называемом *олигодинамическим эффектом* и связанным с воздействием твердого металла на микроорганизмы. Простые катионы серебра Ag^+ чрезвычайно токсичны для этих организмов. Многие типы микроорганизмов вообще не в состоянии существовать на поверхности твердого серебра. Очевидно, олигодинамический эффект обусловлен образованием небольшого, но вполне достаточного количества ионов серебра на поверхности твердого металла, поэтому с точки зрения гигиены серебряная посуда обладает большими достоинствами. И, видимо, не так далека от истины английская поговорка, что хорошо тому, кто родился с серебряной ложкой во рту.

В растворах часто наблюдаются реакции замещения ионов менее активного металла ионами более активного металла

$$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu,$$
$$Mg + 2Ag^+ \rightarrow Mg^{2+} + 2Ag.$$

Чем больше по абсолютной величине отрицательный потенциал окисления металла, тем лучшим окислителем являются его ионы. Замещение одного неактивного металла другим возможно в том случае, когда напряжение электрохимического элемента с электродами из этих металлов положительно. Так, реакция

$$2Ag^+ + Cu \rightarrow 2Ag + Cu^{2+}$$

имеет положительный стандартный потенциал, равный $-0{,}34-(-0{,}80)=+0{,}46$ В. Следует иметь в виду, что на подобные реакции оказывает сильное влияние присутствие осаждающих анионов. Например, свинец вытесняет водород из кислых растворов, поскольку он имеет более положительный потенциал окисления, чем водород. Однако в серной кислоте на поверхности металла по мере окисления свинца образуется нерастворимый осадок $PbSO_4$, который ингибирует дальнейшую реакцию

$$Pb + 2H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4(\text{тв.}) + H_2.$$

В химических лабораториях иногда устанавливают покрытые свинцом водосливные раковины и канализационные трубы, поскольку содержащие свинец соли большинства используемых в лаборатории кислот нерастворимы.

Проведение реакций замещения между двумя металлами, имеющими большую положительную разность стандартных потенциалов E°, в водных растворах связано с определенными трудностями. Например, хотя реакция

$$Mg + Zn^{2+} \rightarrow Mg^{2+} + Zn$$

имеет положительный стандартный потенциал 1,61 В, ее следует проводить в кислом растворе, чтобы избежать осаждения MgO и ZnO на поверхности металлов. В кислом растворе преимущественно протекает реакция

$$Mg + 2H^+ \rightarrow Mg^{2+} + H_2,$$

которая имеет стандартный потенциал +2,37 В. Кроме того, если бы металлический цинк и образовывался, он также должен был замещать ионы H^+, снова превращаясь в Zn^{2+}

$$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2.$$

Обычно металлы с очень высокими положительными значениями E°, образующие водорастворимые оксиды (щелочные и щелочноземельные металлы), энергично реагируют с нейтральной водой. Для получения катионов металлов, которые дают нерастворимые оксиды, покрывающие поверхность металла, реакцию следует проводить в кислом растворе. При этих условиях в водном растворе можно восстановить ионы металлов с отрицательными значениями E° металлами, находящимися выше их в электрохимическом ряду. Однако ионы металлов с положительными значениями E° остаются в растворе, поскольку в этих условиях преимущественно восстанавливаются ионы H^+.

Третий тип реакций, используемых для получения катионов, представляет собой окисление металлов оксианионами. Этот метод обычно применяют для окисления тех неактивных металлов, которые неспособны замещать ион водорода. Хотя многие оксианионы являются достаточно сильными окислителями, чтобы окислять неактивные металлы, из их числа редко используются оксианионы металлов (MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$ и т. п.), поскольку в этом случае продуктом реакции оказалась бы смесь солей в растворе. Например, реакция

$$Cr_2O_7^{2-} + 2Fe + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 2Fe^{3+} + 7H_2O$$

протекает достаточно легко, но дает смесь ионов хрома и железа в растворе, которую необходимо затем разделять.

Намного более удобен в этом отношении нитрат-ион NO_3^-, применение которого приводит к образованию в качестве продуктов летучих оксидов азота. Приведем несколько примеров:

$$8H^+ + 2NO_3^- + Cu \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO + 4H_2O,$$

$$4H^+ + NO_3^- + 3Ag \rightarrow 3Ag^+ + NO + 2H_2O.$$

В этих реакциях продуктом восстановления является NO; в других условиях могут образовываться иные продукты восстановления нитрат-иона (они обсуждаются в гл. 20). Отметим, что при необходимости избежать образования нерастворимых гидроксидов или оксидов в растворе должен присутствовать ион водорода, однако он не служит окислителем в подобных реакциях. Нитрат-ион в кислом растворе окисляет также активные металлы. В этом случае восстановление приводит к смеси веществ, образованных с участием нитрат-иона и иона водорода.

При взаимодействии некоторых металлов с такими окислителями, как азотная или серная кислота, иногда обнаруживаются непредвиденные результаты. Например, алюминий практически нерастворим в азотной кислоте, хотя он находится значительно выше водорода в электрохимическом ряду. В концентрированной азотной кислоте алюминий окисляется до $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, однако этот продукт образует на поверхности металла прочную, непроницаемую пленку, которая полностью ингибирует дальнейшую реакцию. Это позволяет перевозить большие количества азотной кислоты в алюминиевых цистернах.

Другим примером неожиданного сопротивления окислению служит поведение железа в концентрированной серной кислоте. В этом случае на поверхности железа образуется пленка так называемого *пассивированного* железа (по-видимому, тонкий слой Fe_3O_4), которая предотвращает дальнейшее воздействие кислоты на металл. Концентрированную серную кислоту редко хранят в больших количествах в железных или стальных емкостях. Такие емкости необходимо держать герметично закрытыми, так как влага, содержащаяся в воздухе, может разбавить кислоту настолько, что она будет способна взаимодействовать с железом. (Известны случаи, когда открытые стальные емкости с концентрированной серной кислотой были полностью разъедены в результате ее

постепенного разбавления влагой воздуха.) Серную кислоту 89—100%-ной концентрации можно надежно хранить или перевозить в герметично закрытых стальных цистернах; азотную кислоту с концентрацией выше 65% также можно хранить в стальных емкостях.

Самые неактивные металлы (так называемые благородные металлы) не поддаются окислению азотной кислотой даже в ее концентрированных растворах. Для получения катионов этих металлов, наиболее известными из которых являются золото и платина, применяется смесь трех частей концентрированной HCl с одной частью концентрированной HNO_3. Эта смесь, известная под названием *царской водки*, оказывается эффективной даже в тех случаях, когда азотная кислота сама не в состоянии окислить металл, что обусловлено образованием комплексного хлоридного иона металла

$$6H^+ + 3NO_3^- + 4Cl^- + Au \rightarrow \rightarrow AuCl_4^- + 3NO_2 + 3H_2O,$$

$$8H^+ + 4NO_3^- + 6Cl^- + Pt \rightarrow \rightarrow PtCl_6^{2-} + 4NO_2 + 4H_2O.$$

Образование устойчивых комплексов приводит к эффективному удалению ионов золота и платины из раствора, что благоприятствует протеканию прямой реакции. До сих пор не известно, что же именно является окислителем или комбинацией окислителей в царской водке. В этой смеси образуются как Cl_2, так и NOCl (нитрозилхлорид), которые могут быть активными окислителями:

$$4H^+ + NO_3^- + 3Cl^- \rightarrow Cl_2 + NOCl + 2H_2O.$$

Как бы то ни было, эффективность царской водки как окислителя связана с повышением потенциала окисления металлов в результате образования хлорокомплекса, а не гидратированного катиона.

Действие царской водки остроумно продемонстрировал Нильс Бор, когда в начале второй мировой войны он был вынужден бежать от нацистов из оккупированной Дании. Покидая лабораторию, он растворил свою Нобелевскую медаль лауреата в царской водке и оставил раствор на полке в лаборатории. Золотой раствор остался нетронутым во время войны, несмотря на мародерство вторгшихся в страну нацистов. После войны золото было полностью восстановлено из раствора, и нобелевская группа в Швеции снова отлила из него медаль. Таким образом Бору удалось спасти свою медаль от захватчиков.

Роль, которую играет присутствие в растворе комплексообразователя, можно также проиллюстрировать на примере цианидного процесса экстракции золота и серебра из их руд. Эти металлы в обычных условиях не взаимодействуют с атмосферным кислородом, однако они реагируют с кислородом в присутствии цианид-иона

$$2H_2O + 4Au + O_2 + 8CN^- \rightarrow \rightarrow 4Au(CN)_2^- + 4OH^-.$$

$$2H_2O + 4Ag + O_2 + 8CN^- \rightarrow \rightarrow 4Ag(CN)_2^- + 4OH^-.$$

Высокая устойчивость указанных комплексных ионов способствует проведению реакции до полного завершения. Стандартный потенциал полуреакции

$$Au + 2CN^- \rightarrow Au(CN)_2^- + e^-$$

составляет +0,60 В, тогда как стандартный потенциал реакции

$$Au \rightarrow Au^+ + e^-$$

приблизительно равен −1,68 В. Это объясняет, каким образом даже ничтожные количества золота и серебра, содержащиеся в их рудах, удается окислить до водорастворимых цианидных комплексов и затем отделить от пустой породы.

В качестве окислителей неактивных металлов используются также оксианионы некоторых неметаллов. В рамках данной книги невозможно остановиться на подробном рассмотрении действия каждого из оксианионов, и поэтому мы уделим внимание лишь одному из них — сульфат-иону. Сульфат-ион в 1 М растворе является слабым окислителем, как это показывает низкий стандартный потенциал полуреакции его восстановления

$$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow H_2SO_4 + H_2O \qquad E^\circ = +0{,}17 \text{ В}$$

Вместе с тем горячая концентрированная серная кислота (18 М) — довольно сильный окислитель. Дегидратирующая способность почти безводной серной кислоты усиливает ее окислительную способность (поскольку вода является продуктом приведенной выше восстановительной полуреакции). С горячей концентрированной серной кислотой вступают в реакцию даже такие трудно окисляемые металлы, как серебро:

$$2H^+ + 2Ag + H_2SO_4(\text{конц.}) \rightarrow \rightarrow 2Ag^+ + SO_2 + 2H_2O,$$

$$2H^+ + Cu + H_2SO_4(\text{конц.}) \rightarrow \rightarrow Cu^{2+} + SO_2 + 2H_2O.$$

Дегидратирующее действие концентрированной серной килоты помогает провести реакцию во всех тех случаях, когда одним из ее продуктов является вода.

19.5. Восстановление простых катионов

Почти все металлы встречаются в природе в форме простых катионов, поэтому химия восстановления этих металлических ионов до соответствующих металлов представляет большой практический интерес. И вообще восстановление катионов связано с протеканием наиболее важных химических процессов. Некоторые из них обсуждаются в данном разделе, но они затрагиваются также и в других разделах книги.

Реакции замещения, описанные в разд. 19.4, обычно представляют собой восстановление катиона одного металла в результате окисления другого металла. Катионы с низкими потенциалами окисления восстанавливаются металлами, обладающими более высокими потенциалами окисления. Например, кусок железа, погруженный в раствор Cu^{2+}, покрывается слоем металлической меди, которая осаждается на поверхности железа в результате реакции

$$Cu^{2+} + Fe \rightarrow Cu + Fe^{2+}.$$

Подобно этому любой растворимый катион может восстанавливаться металлом, расположенным в электрохимическом ряду (табл. 19.6) выше этого катиона. Чем больше разность электрохимических потенциалов металла и катиона, тем больше термодинамическая движущая сила окислительно-восстановительной реакции между ними. Однако при рассмотрении такого способа восстановления катионов необходимо принимать во внимание возможность протекания параллельных реакций, например учитывать взаимодействие наиболее активных металлов типа натрия с водным растворителем.

Переходя от реакций в растворах к реакциям с участием твердых веществ, следует отметить, что газообразный водород также является эффективным восстановителем катионов неактивных металлов, и это в особенности относится к раскаленным оксидам металлов. При поддержании неравновесных условий этим способом удается восстанавливать даже столь активный металл, как железо:

$$CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O,$$
$$Fe_3O_4 + 4H_2 \rightarrow 3Fe + 4H_2O.$$

На рис. 19.3 изображена принципиальная схема установки для восстановления железа водородом, в которой смещение равновесия вправо достигается за счет удаления воды потоком газообразного водорода.

Электролиз расплавленных солей и оксидов, описанный в разд. 18.8, позволяет получать

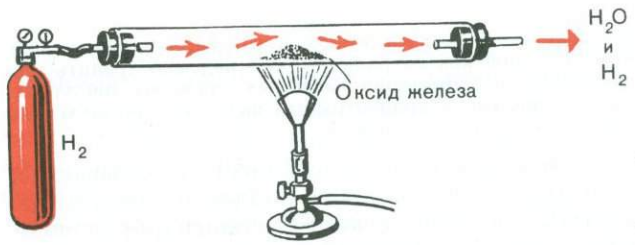


Рис. 19.3. *Восстановление оксида железа водородом.*

одновременно с элементарными неметаллами и металлические элементы. Однако этот способ используется почти исключительно для получения самых активных металлов, к которым относятся щелочные (Na, K, Rb, Cs) и щелочноземельные (Mg, Ca, Sr, Ba) металлы, а также Al. Помимо этого, его применяют для получения Ti, V, Hf и других переходных металлов групп IIIБ, IVБ и VБ. Более подробно эти процессы обсуждаются в гл. 25 в связи с рассмотрением металлургии указанных металлов.

Нам остается еще познакомиться с использованием кокса (углерода), а также моноксида углерода в качестве восстановителей, действующих при высокой температуре. Этот способ восстановления металлов нашел широкое применение в металлургии тяжелых металлов благодаря своей относительной дешевизне. Приведем несколько примеров:

$$PbO + C \rightarrow Pb + CO,$$
$$ZnO + C \rightarrow Zn + CO,$$
$$SnO + C \rightarrow Sn + CO,$$
$$Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2.$$

Подробное обсуждение этих процессов проводится в гл. 25.

Углерод также успешно применяется для восстановления активных металлов, на чем основывается, например, процесс Гансгирга для получения металлического магния

$$MgO + C \rightarrow Mg + CO,$$

однако с этой целью чаще применяется метод электролиза. Восстановление углеродом других щелочноземельных металлов и переходных металлов групп IIIБ, IVБ и VБ приводит к образованию карбидов (например, карбида титана TiC). Поэтому для получения этих металлов обычно используют электролитические методы.

Упражнения

А

19.1. Укажите электронное строение простых катионов, образуемых металлами Ca, Al, Sc, K и Ga.

19.2. Назовите следующие вещества:
$CoCl_2$, Cu_2O, FeF_3, $SnBr_2$, HgS.

19.3. Растворы каких из перечисленных ниже ионов нельзя хранить в медном сосуде?

$$Na^+,\ Fe^{2+},\ H^+,\ Cu^{2+},\ Ag^+.$$

19.4. Какой из перечисленных ниже ионов способен окислять железо до Fe^{2+}?

$$Zn^{2+},\ Ca^{2+},\ Cu^{2+},\ Sn^{2+},\ Bi^{3+}.$$

19.5. Составьте полные уравнения реакций окисления серебра и меди горячей концентрированной серной кислотой.

19.6. Составьте полные уравнения электролиза безводных соединений $TiCl_4$, Na_2O и $MgBr_2$, используя в каждом случае инертные электроды.

19.7. Составьте полные уравнения восстановления SnO_2, Pb_3O_4, Cu_2O коксом при высокой температуре.

19.8. Запишите уравнения реакций восстановления каких-либо трех металлов из их оксидов газообразным водородом при высокой температуре.

Б

19.9. Ниже приведены значения величины $pK_{гидр}$ (другими словами, значения величины $-\lg K_{гидр}$) для ионов некоторых непереходных металлов при комнатной температуре. Постройте график зависимости этой величины от ионного потенциала указанных ионов. С помощью полученного графика оцените величину $pK_{гидр}$ для Ca^{2+} (экспериментальное значение 12,7). $pK_{гидр}$ = 13,8 для Li^+; 14,6 для Na^+; 5,02 для Al^{3+} и 11,4 для Mg^{2+}.

19.10. Ниже приведены значения величины $pK_{гидр}$ для ионов некоторых переходных металлов при комнатной температуре. Постройте график зависимости этой величины от ионного потенциала указанных ионов. С помощью полученного графика оцените величину $pK_{гидр}$ для Cu^{2+} (экспериментальное значение 7,5). $pK_{гидр.}$ = 11,7 для Ag^+; 7,6 для Cd^{2+}; 6,2 для Pb^{2+}; 9,7 для Zn^{2+} и 2,17 для Fe^{3+}.

19.11. Объясните различия в значениях константы гидролиза для ионов Ca^{2+} и Cd^{2+}, имеющих приблизительно одинаковый ионный потенциал.

19.12. Вычислите величину pH для 0,1 М раствора ионов Al^{3+}, исходя из того, что $pK_{гидр}$ для Al^{3+} составляет 5,02.

19.13. Составьте полные уравнения реакций получения катионов Na(I), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ag(I), Au(III) путем окисления соответствующих металлов. В каждом случае используйте тот из перечисленных ниже окислителей, который обладает минимальным потенциалом, необходимым для окисления рассматриваемого металла: H_2O, H^+, HNO_3, царская водка, Cu^{2+}.

19.14. Объясните, почему Au^{3+} не существует в виде простого (или гидратированного) иона в кислых растворах.

19.15. Константа гидролиза реакции

$$Al^{3+} + H_2O \rightleftarrows Al(OH)^{2+} + H^+$$

равна $1{,}4 \cdot 10^{-5}$. Вычислите величину pH для 1,0 М раствора $Al(NO_3)_3$. Определите константу ионизации для реакции

$$AlOH^{2+} \rightleftarrows Al^{3+} + OH^-.$$

19.16. Величина pH для 0,1 М раствора ионов Sn^{2+} равна 1,6. Вычислите константу гидролиза для реакции

$$Sn^{2+} + H_2O \rightleftarrows SnOH^+ + H^+.$$

19.17. Произведение растворимости для Ag_2CrO_4 при 25 °C равно $1 \cdot 10^{-12}$. Определите растворимость этой соли при указанной температуре.

19.18. Определите растворимость $Cr(OH)_3$ в 1,0 М растворе NaOH, зная, что константа равновесия для реакции растворения

$$Cr(OH)_3\ (тв.) + OH^- \rightleftarrows Cr(OH)_4^-$$

равна $1 \cdot 10^{-2}$.

В

19.19. Найдите в химическом справочнике данные о растворимости гидроксидов Li^+, Na^+, Cs^+, Mg^{2+}, Cu^{2+} и Al^{3+} при комнатной температуре. Коррелирует ли растворимость этих ионов с их ионным потенциалом? Если да, постарайтесь объяснить эту закономерность, рассматривая степень ионности связи в системе MOH. Можно ли предсказать растворимость $Cd(OH)_2$ на основании установленной закономерности?

Список литературы

1. *Sahyun M. R. V.,* "Mechanisms of Photographic Chemistry", J. Chem. Educ., **51** (2), 72 — 77 (1964). Стадии фотографического процесса, стабилизация и механизм проявления скрытого изображения как иллюстрация к различным законам химии.
2. *Hunt J. P.,* Metal Ions in Aqueous Solution, W. A. Benjamin, New York, 1963. Подробное рассмотрение химических свойств катионов в водных растворах.

20. ОКСИАНИОНЫ

Перейдем теперь от рассмотрения простых ионов к химическим свойствам несколько более сложной группы ионов. Ионы этой группы состоят из двух или нескольких атомов, причем они содержат так называемый центральный атом, с которым связан один или несколько атомов кислорода. Место кислорода могут занимать другие неметаллические элементы, например сера или галогены, однако в данной главе будут представлены в основном анионы, содержащие кислород. Поэтому, несмотря на то что ко всей группе рассматриваемых здесь анионов следовало бы применять общее название многоатомных анионов, ради простоты будем называть их оксианионами.

Простейшие оксианионы описываются общей формулой XO_m^{n-}, где центральный атом X представляет собой металлический или неметаллический элемент. Атомы кислорода связаны с центральным атомом, а весь анион в целом несет суммарный заряд $n-$, причем величина n зависит от степени окисления центрального атома и числа атомов кислорода, присоединенных к нему. Существуют и более сложные оксианионы, которые содержат два или несколько атомов X и могут быть представлены общими формулами $X_aO_m^{n-}$ или $(XO_m^{n-})_x$. Атомы X в этих оксианионах связаны друг с другом через кислородные мостики, образуя структуры X – O – X. В качестве примера приведем уже известный нам из гл. 19 бихромат-ион $Cr_2O_7^{2-}$. Однако для простоты мы ограничимся здесь обсуждением главным образом простейших, мономерных оксианионов, включая в рассмотрение полимерные оксианионы только для сравнения при необходимости составить более широкое представление о химии многоатомных анионов.

20.1. Образование оксианионов

Вообще говоря, любые элементы с электроотрицательностью в пределах от 1,4 до 3,0 способны образовывать ковалентные связи с одним или несколькими атомами кислорода и занимать центральное положение в оксианионе. Это правило имеет лишь небольшое число исключений, к которым относятся в основном малоактивные и благородные металлы, как, например, никель, серебро и золото. Кроме того, данное правило вообще не охватывает благородные газы, элементы с большей электроотрицательностью, чем кислород (фтор), а также наиболее активные металлы, принадлежащие к I и II группам, и большинство металлов III группы. На рис. 20.1 показано распределение в периодической системе элементов, способных к образованию оксианионов.

Многие элементы дают несколько различных оксианионов. Частично это обусловлено тем, что ряд элементов может существовать в нескольких состояниях окисления. Например, хлор образует четыре различных оксианиона, в которые он входит в виде Cl(I), Cl(III), Cl(V) и Cl(VII) соответственно. Помимо этого, некоторые элементы способны образовывать больше одного оксианиона, оставаясь в них в одном и том же состоянии окисления, когда одни из этих оксианионов являются мономерными, а другие полимерными. В табл. 20.1 перечислены наиболее распространенные оксианионы, образуемые непереходными элементами, а в табл. 20.2 — оксианионы переходных элементов. Номенклатура, применяемая в этих таблицах, обсуждается в разд. 20.2. Чтобы проиллюстрировать встречающееся среди оксианионов разнообразие, а также применяемую для их обозначения номенклатуру, в таблицы включены отдельные полимерные оксианионы. В качестве примера можно привести оксианионы кремния и фосфора, которые часто встречаются в виде полимерных анионов, особенно в безводных солях. В водных растворах эти ионы превращаются в мономерные оксианионы. Различия между мономерными и полимерными структурами будут обсуждаться несколько позже. Табл. 20.1 и 20.2 нельзя считать исчерпывающими, так как многие структуры и степень гидратации входящих в них ионов до сих пор еще окончательно не установлены.

Существование некоторых анионов, в том виде, как они включены в табл. 20.1 и 20.2, доказано

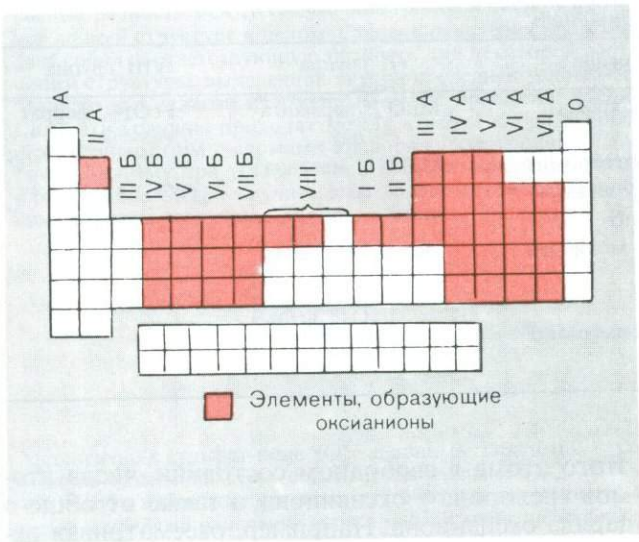


Рис. 20.1. *Элементы, образующие оксианионы.*

только в кристаллических веществах. При взаимодействии с водой такие ионы превращаются в частицы, содержащие гидроксигруппы. В качестве аналогии рассмотрим реакцию оксидного иона с водой. Обладая высоким ионным потенциалом, оксидный ион легко отщепляет протон от молекулы воды

$$O^{2-} + H_2O \rightarrow 2OH^-.$$

Подобным же образом один или несколько атомов кислорода, входящие в состав оксианиона, могут взаимодействовать с водой, отщепляя от нее протоны и образуя гидроксигруппы, присоединенные к центральному атому. Приведем несколько примеров:

$$(AlO_2^-)_x + 2xH_2O \rightarrow xAl(OH)_4^-,$$
$$AlO_3^{3-} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_6^{3-},$$
$$SbO_4^{3-} + 4H_2O \rightarrow Sb(OH)_6^- + 2OH^-.$$

Разумеется, центральный атом может координироваться дополнительными молекулами воды в результате дальнейшего протекания реакции гидратации. Однако, чтобы упростить запись уравнений химических процессов, можно вообще пренебречь координацией центрального атома молекулами воды. В некоторых случаях в водном растворе происходит одновременное присоединение к центральному атому и окси- и гидроксигрупп, а также координация вокруг него молекул воды, как это видно на следующих примерах:

$$ZnO_2^{2-} + H_2O \rightarrow [HOZnO]^- + OH^-,$$
$$(GeO_3^{2-})_x + xH_2O \rightarrow x[HOGeO_2]^- + xOH^-,$$
$$PO_4^{3-} + H_2O \rightarrow [HOPO_3]^{2-} + OH^-.$$

Цинкат-ион ZnO_2^{2-} существует в такой форме только в твердых солях типа Na_2ZnO_2. В водном растворе координационное число цинка не меньше четырех, причем атом цинка связан в зависимости от конкретных условий с различными комбинациями оксигрупп, гидроксигрупп и молекул воды. То же самое справедливо и в отношении других оксианионов. Конкретный характер этих частиц в растворе зависит от свойств центрального атома и других факторов, одним из которых является водородный показатель pH среды, в которой они находятся. Этот вопрос рассматривается более подробно в разд. 20.5.

Таблица 20.1. *Оксианионы, образуемые непереходными элементами*

II группа	III группа	IV группа	V группа	VI группа	VII группа
BeO_2^{2-}, бериллат	BO_3^{3-}, ортоборат	CO_3^{2-}, карбонат	NO_3^-, нитрат		
	$(BO_2^-)_x$, метаборат		NO_2^-, нитрит		
	AlO_3^{3-}, ортоалюминат	SiO_4^{4-}, ортосиликат	PO_4^{3-}, ортофосфат	SO_4^{2-}, сульфат	ClO_4^-, перхлорат
	$(AlO_2^-)_x$, метаалюминат	$(SiO_3^{2-})_x$, метасиликат	$(PO_3^-)_x$, метафосфат	SO_3^{2-}, сульфит	ClO_3^-, хлорат
			PO_3^{3-}, ортофосфит		ClO_2^-, хлорит
			$(PO_2^-)_x$, метафосфит		ClO^-, гипохлорит
ZnO_2^{2-}, цинкат	GaO_3^{3-}, ортогаллат	GeO_4^{4-}, ортогерманат	AsO_4^{3-}, ортоарсенат	SeO_4^{2-}, селенат	BrO_4^-, пербромат
	$(GaO_2^-)_x$, метагаллат	$(GeO_3^{2-})_x$, метагерманат	$(AsO_3^-)_x$, метаарсенат	SeO_3^{2-}, селенит	BrO_3^-, бромат
			AsO_3^{3-}, ортоарсенит		BrO_2^-, бромит
			$(AsO_2^-)_x$, метаарсенит		
		SnO_3^{2-}, станнат	SbO_4^{3-}, ортоантимонат	TeO_4^{2-}, теллурат	IO_4^-, периодат
		SnO_2^{2-}, станнит	$(SbO_3^-)_x$, метаантимонат	TeO_3^{2-}, теллурит	IO_3^-, иодат
			SbO_3^{3-}, ортоантимонит		IO^-, гипоиодит
			$(SbO_2^-)_x$, метаантимонит		
		PbO_3^{2-}, плюмбит	BiO_3^-, висмутат		

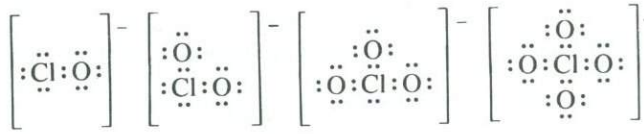
Таблица 20.2. *Оксианионы, образуемые переходными металлами*

IV группа	V группа	VI группа	VII группа	VIII группа
TiO_4^{4-}, ортотитанат	VO_4^{3-}, ортованадат	CrO_4^{2-}, хромат	MnO_4^-, перманганат	FeO_4^{2-}, феррат
$(TiO_3^{2-})_x$, метатитанат	$(VO_3^-)_x$, метаванадат	CrO_3^{3-}, ортохромит $(CrO_2^-)_x$, метахромит	MnO_4^{2-}, манганат	
$(ZrO_3^{2-})_x$, метацирконат	NbO_4^{3-}, ортониобат $(NbO_3^-)_x$, метаниобат	MoO_4^{2-}, молибдат	ReO_4^-, перренат	
HfO_4^{4-}, гафниат	TaO_4^{3-}, ортотанталат	WO_4^{2-}, вольфрамат		

20.2. Степень окисления центрального атома и номенклатура оксианионов

Степень окисления центрального атома в оксианионах представляет собой положительное число, определяемое уже известными нам формальными правилами (см. гл. 14). При установлении степеней окисления атомов в ковалентно связанной системе электроны, участвующие в образовании каждой связи, условно приписываются более электроотрицательному из двух атомов, между которыми они обобществляются. В оксианионах кислород всегда более электроотрицателен по сравнению с центральным атомом, и поэтому обобществляемые ими электроны приписываются кислороду. В результате у центрального атома всегда оказывается положительная степень окисления. Например, у иона перманганата MnO_4^- каждому из четырех атомов кислорода приписывается степень окисления -2 (что дает для четырех атомов кислорода в сумме -8), и поскольку оксианион обладает общим зарядом $1-$, марганцу формально приписывается степень окисления $+7$.

Степень окисления центрального атома зависит от исходного числа валентных электронов этого атома в свободном состоянии, числа атомов кислорода у оксианиона, а также от общего заряда оксианиона. Например, рассматривая оксианион ClO_4^- (см. рис. 20.2), следует учесть, что в валентной оболочке свободного атома хлора должно находиться семь электронов. В оксианионе все эти семь электронов обобществляются между атомом хлора и четырьмя атомами кислорода с образованием ковалентных связей, но для установления степени окисления хлора их следует приписать атомам кислорода. Таким образом, следуя изложенному формальному правилу, приходится уменьшать на две единицы число валентных электронов хлора всякий раз, когда к нему присоединяется каждый следующий атом кислорода. Поэтому в ряду Cl^-, ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^- и ClO_4^- хлору приписывается степень окисления -1, $+1$, $+3$, $+5$ и $+7$ соответственно. Ниже приведены электронные формулы этих оксианионов хлора и указано состояние окисления хлора в каждом из них



Cl(I) Cl(III) Cl(V) Cl(VII)

Такие же формулы и степени окисления центрального атома получаются и для оксианионов других галогенов, хотя отнюдь не все они известны для каждого из галогенов (см. табл. 20.1), а фтор вообще не образует оксианионов.

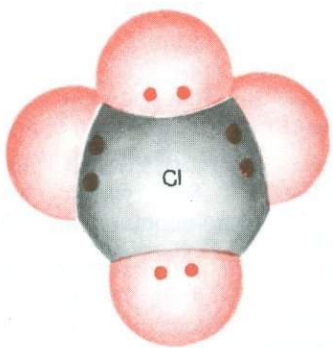
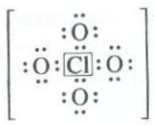


Рис. 20.2. *Анион* ClO_4^-.

Термин «степень окисления» почти эквивалентен «состоянию окисления». Степень окисления атома вычисляется с использованием ряда формальных правил. После этого считается, что атом находится в определенном состоянии окисления. Степень окисления (и состояние окисления) не следует путать с ионным зарядом. Эти понятия совпадают только в случае простых (одноатомных) ионов. Ионный заряд представляет собой общий электрический заряд иона,

равный разности между числом электронов и числом протонов во всей структуре в целом. Степень окисления представляет собой соответствующую разность для некоторой части общей структуры, выделенной внутри последней условными границами. Согласно изложенным выше правилам, в ионе ClO_4^- эти границы проходят между атомом хлора и обобществленными им с атомами кислорода электронными парами. Поэтому при установлении степени окисления хлора в оксианионе ClO_4^- мы учитываем только остов хлора и таким образом получаем для него степень окисления +7



Аналогично в сульфат-ионе SO_4^{2-} с ионным зарядом 2 – состояние окисления серы оказывается равным VI.

Чтобы избежать путаницы, для обозначения ионных зарядов и степеней окисления используются арабские цифры, а для обозначения состояний окисления — римские.

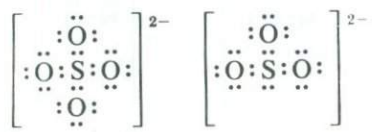
В оксианионах непереходных элементов степень окисления центрального атома и общий заряд иона оказываются нечетными для элементов нечетных групп и четными для элементов четных групп. Этого и следовало ожидать, поскольку каждому связанному с центральным атомом кислороду приписывается пара обобществляемых с ним электронов, т. е. счет электронов ведется по парам. Таким образом, если исходный атом имеет в валентной оболочке нечетное число электронов, он будет в любом оксианионе характеризоваться нечетной степенью окисления.

Различные степени окисления центрального атома находят отражение в названиях оксианионов и их соединений. Названия простых (одноатомных) анионов образуются от названия соответствующего элемента, к которому добавляется окончание *-ид* (хлорид, бромид, нитрид, сульфид и т. п.). Различные оксианионы одного и того же элемента получают названия путем добавления различных приставок и окончаний к общему корню (названию элемента). Окончание *-ат* используется в названиях тех оксианионов, которые прежде считались наиболее распространенными. Для хлора так называют хлорат-ион ClO_3^-. Другие окончания и приставки используются для обозначения оксианионов с более высокой или более низкой степенью окисления центрального атома, например

ClO_4^-	*пер*хлор*ат*-ион
ClO_3^-	хлор*ат*-ион
ClO_2^-	хлор*ит*-ион
ClO^-	*гипо*хлор*ит*-ион

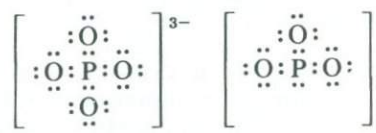
В общем случае окончание *-ит* означает ближайшую более низкую степень окисления центрального атома по сравнению с наиболее распространенной (*-ат*), а приставка *гипо-* добавляется вместе с окончанием *-ит* для обозначения еще более низкой степени окисления. Приставка *пер-* соответствует более высокой степени окисления центрального атома по сравнению с наиболее распространенной. Названия оксианионов других галогенов получаются заменой корня «хлор» на «бром» или «иод». Прочие оксианионы называют, руководствуясь такими же правилами, и с их названиями можно ознакомиться в табл. 20.1 и 20.2.

Элементы VI группы, имеющие четное число валентных электронов, в оксианионах обладают четной положительной степенью окисления. В оксианионах этих элементов наблюдаются лишь состояния окисления VI и IV, как это иллюстрируется на примере серы



Оксианионы селена и теллура обладают аналогичной валентной электронной структурой. Отметим, что эти структуры изоэлектронны с первыми двумя членами приведенного выше ряда оксианионов хлора, однако ионный заряд в них на единицу больше, поскольку для завершения структуры валентной оболочки серы необходимо добавить уже два электрона, а не один, как у хлора.

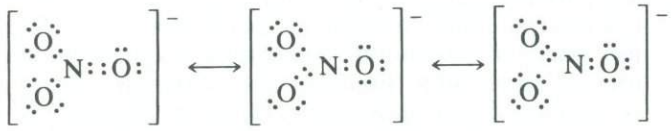
Элементы V группы, имеющие нечетное число валентных электронов, в оксианионах также обладают нечетным числом электронов, как это видно на примере оксианионов фосфора



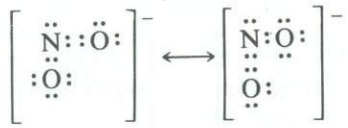
Эти ионы тоже изоэлектронны с ClO_4^- и ClO_3^- соответственно, однако ионный заряд в них на две единицы больше, потому что число валентных электронов у элементов V и VII групп отличается на два. Подобные электронные структуры имеют оксианионы мышьяка и сурьмы, однако азот является исключением из общего правила.

На примере азота мы познакомимся с другим типом структур оксианионов. Азот в оксианионах связан с числом атомов кислорода, на единицу меньшим, чем число связей, которое образуют в оксианионах другие элементы V группы в соот-

ветствующих состояниях окисления. Вследствие этого нитрат-ион обладает резонансной структурой, т. е. его электронное строение описывается наложением трех различных электронных структур



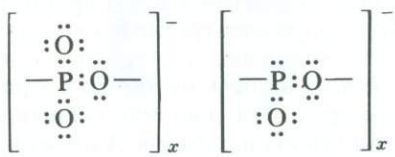
Азот в нитрат-ионе находится в состоянии окисления V, так как все электроны, обобществляемые им в связях с кислородом, формально приписываются атомам кислорода, чтобы их степень окисления была равна −2. Аналогично для нитрит-иона, где азот находится в состоянии окисления III, электронное строение можно представить резонансной структурой



Наличие у каждого из этих оксианионов кратных связей приводит к тому, что в их составе на один атом кислорода меньше, чем в случае, если бы все связи были простыми.

Нитрат-ион и карбонат-ион обладают двоесвязными структурами NO_3^- и CO_3^{2-}, а не структурами NO_4^{3-} и CO_4^{4-}. Этим они отличаются от соответствующих оксианионов следующих, более тяжелых элементов V и VI групп, PO_4^{3-} и SO_4^{4-}. Сравнительно меньший радиус атомов углерода и азота обусловливает большее перекрывание π-типа между их *p*-орбиталями и доступными для перекрывания *p*-орбиталями атомов кислорода, в результате чего образуются прочные π-связи. Так как атомы третьего и последующих периодов обладают намного большими размерами, перекрывание их *p*-орбиталей с *p*-орбиталями атомов кислорода оказывается значительно более слабым и π-связи между этими атомами играют гораздо меньшую роль.

Фосфор, мышьяк и сурьма образуют оксианионы с такими же эмпирическими формулами, как нитрат- и нитрит-ионы (PO_3^-, AsO_3^-, SbO_3^-, PO_2^- и SbO_2^-), однако на самом деле эти ионы являются полимерными и имеют молекулярные формулы $(PO_3^-)_x$, $(PO_2^-)_x$ и т. п.



$(PO_3^-)_x$ $(PO_2^-)_x$

Эти структуры представляют собой длинные цепи чередующихся атомов кислорода и фосфора; аналогичное строение имеют AsO_3^-, AsO_2^-, SbO_3^- и SbO_2^-. Их образование и свойства будут обсуждаться в гл. 21. Для того чтобы различать структуры двух типов, присущие оксианионам одного и того же элемента в определенном состоянии окисления, к названиям этих оксианионов добавляют приставку *орто-*, если они обладают односвязной структурой (мономерные оксианионы), либо приставку *мета-*, если они имеют полимерную структуру. Например, PO_4^{3-} называется ортофосфатным ионом, а $(PO_3^-)_x$ — метафосфатным ионом. (К названиям нитрат-иона NO_3^- и нитрит-иона NO_2^- не добавляются подобные приставки, так как в данном случае каждому состоянию окисления азота соответствует всего одна структура.) Применение этого номенклатурного правила иллюстрируется примерами в табл. 20.1 и 20.2. Для ясности в эти таблицы включены формулы полимерных оксианионов. Полимерные ионы всегда можно опознать по приставке *мета-*. Существование метаформ оксианионов следует ожидать для любого элемента, оксианион которого в ортоформе имеет ионный заряд 3 − или 4 −, поскольку в этом случае потеря одного иона O^{2-} приводит к образованию частицы, которая все же имеет отрицательный заряд. При этом состояние окисления центрального атома остается без изменения. Например, можно представить себе, что ион метафосфата образуется из иона ортофосфата в результате потери ионов O^{2-}

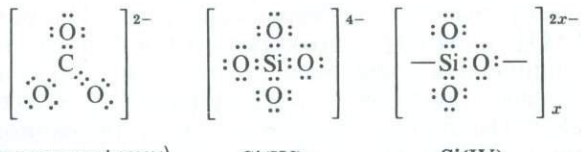
$$xPO_4^{3-} \rightarrow (PO_3^-)_x + xO^{2-}.$$

Практически это осуществляется путем дегидратации ортофосфорной кислоты или других подобных соединений

$$xH_3PO_4 \rightarrow (HPO_3)_x + xH_2O.$$

В оксианионах элементов IV группы, как и следует ожидать, у центрального атома обнаруживаются четные степени окисления; среди известных оксианионов наблюдаются состояния окисления II и IV. Изменение неметаллических свойств элементов IV группы на металлические при переходе от углерода к свинцу находит отражение в изменении устойчивости двух состояний окисления, наблюдаемых у оксианионов этих элементов. Углерод, кремний и германий дают оксианионы лишь со степенью окисления центрального атома +4; олово и свинец образуют оксианионы со степенью окисления как +2, так и +4. Карбонат-ион CO_3^{2-} изоэлектронен с нитрат-ионом. Оксианионы других элементов этой группы принадлежат к тому же типу, что и орто-

силикат SiO_4^{4-}, либо имеют полимерную метаструктуру подобно метасиликату $(SiO_3^{2-})_x$



(и резонансные формы)
C(IV)
карбонат-ион

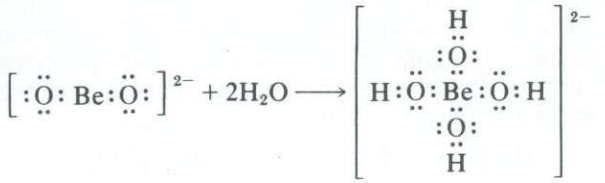
Si(IV)
ортосиликат-ион

Si(IV)
метасиликат-ион

Структура, указанная для метасиликат-иона, представляет собой лишь фрагмент полимерной молекулы с длинной цепью, в которой каждый атом кремния связан с четырьмя атомами кислорода (подробнее об этом см. в гл. 21). Следует отметить, что оксианионы активных металлов с низкими степенями окисления (BeO_2^{2-}, AlO_3^{3-}, ZnO_2^{2-}, SnO_2^{2-}) невозможно удовлетворительно описать электронными формулами (т. е. по методу валентных схем).

Химическая связь в таких ионах имеет в значительной мере ионный характер, что обусловлено небольшой поляризующей способностью центрального иона. В твердых веществах валентная оболочка центрального атома частично заполняется электронами, предоставляемыми атомами кислорода окружающих частиц, которые не учитываются при рассмотрении структуры изолированного оксианиона.

В водном растворе подобные ионы превращаются в гидроксо-комплексы. Гидроксогруппы, а также координированные вокруг иона молекулы воды предоставляют свои электроны для завершения валентной оболочки центрального атома металла. В качестве примера рассмотрим бериллат-ион



Электронное строение мономерных оксианионов, способных существовать в растворе, представлено в табл. 20.3.

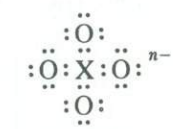
Хотя мы обсуждаем здесь в основном электронное строение оксианионов, о их геометрическом строении можно судить на основании правил, формулированных в гл. 8. Оксианионы CO_3^{2-} и NO_3^- обладают плоской треугольной структурой, а ClO_2^- и NO_2^- имеют изогнутую форму; ClO_3^-, BrO_3^- и IO_3^- характеризуются тригонально-пирамидальным строением. У оксианионов, содержащих четыре атома кислорода, например PO_4^{3-}, SO_4^{2-} и ClO_4^-, тетраэдрическая структура.

В оксианионах некоторых благородных газов центральный атом имеет степень окисления, которую трудно предсказать на основании его положения в периодической системе. Например, ксенон обнаруживает в XeO_4^{2-} и XeO_6^{4-} степени окисления +6 и +8 соответственно; оба эти оксианиона существуют в твердых солях. Вследствие гидролиза в водных растворах XeO_6^{4-} принимает форму соединений H_4XeO_6 или $HXeO_6^{3-}$ (в зависимости от величины pH раствора). Попытайтесь предсказать, какая из этих форм оказывается предпочтительной в основном растворе.

20.3. Оксианионы переходных металлов

Образование оксианионов переходными металлами несколько отличается от этого процесса для непереходных элементов. Дело в том, что у элементов этих двух типов в валентной оболочке их атомов заполняются различные подуровни. В оксианионах непереходных элементов химическая связь образуется так, что при этом происходит заполнение валентных подуровней всех атомов. Например, в сульфат-ионе SO_4^{2-} связывающие 3*s*- и 3*p*-орбитали серы оказываются полностью заполненными, а в хлорат-ионе ClO_3^- валентные орбитали атома хлора также полностью используются для образования связей. В отличие от этого многие переходные элементы, имеющие частично занятые *d*-орбитали, не всегда используют их полностью при образовании оксианионов.

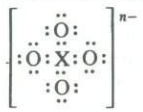
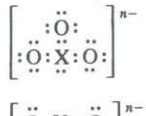
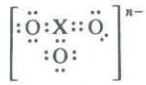
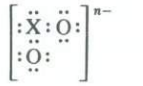
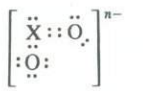
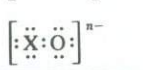
В тех случаях, когда переходный металл, входящий в оксианион, приобретает высшую степень окисления, химическое строение оксианиона удается удовлетворительно представить с помощью электронных формул. Например, центральный атом в каждом из оксианионов TiO_4^{4-}, VO_4^{3-}, CrO_4^{2-} и MnO_4^- имеет степень окисления, совпадающую с номером группы соответствующего элемента. Поскольку в этих случаях в образование химической связи вовлекаются все *d*-электроны переходного элемента, подобные оксианионы обладают структурой первого типа из числа указанных в табл. 20.3.



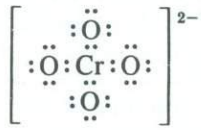
В таких структурах четыре пары электронов, окружающих центральный атом, включают все его валентные электроны, так что в *d*-подоболочке переходного элемента не остается неподеленных *d*-электронов.

Если же степень окисления переходного металла, входящего в оксианион, меньше номера группы этого элемента, применение электронных формул менее удовлетворительно, так как в этих

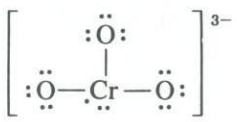
Таблица 20.3. *Электронное строение оксианионов непереходных элементов*

Тип структуры	Степень окисления центрального атома	Примеры
	$-n+8$	Перхлорат, сульфат, ортофосфат, ортосиликат, перманганат, хромат, ортованадат, ортотитанат
	$-n+6$	Хлорат, сульфит, ортофосфит
	$-n+6$	Нитрат, карбонат
	$-n+4$	Хлорит
	$-n+4$	Нитрит
	$-n+2$	Гипохлорит

случаях не происходит насыщения валентности. Поскольку часть валентных *d*-электронов переходного элемента не вовлекается в химическую связь, нельзя представить себе образование октета электронов вокруг центрального атома. Например, можно изобразить электронное строение CrO_4^{2-} следующей валентной структурой:



однако для описания хромит-иона CrO_3^{3-} приходится воспользоваться структурой



из которой видно, что в валентной оболочке хрома остаются три несвязывающих 3*d*-электрона. В подобных случаях электронные формулы оказываются уже неудовлетворительным средством описания валентных структур оксианионов переходных элементов.

Наиболее последовательные и легко объяснимые закономерности изменения свойств наблюдаются для оксианионов элементов одной и той же группы, в которых центральный атом имеет высшую степень окисления. Например, CrO_4^{2-} и MoO_4^{2-} характеризуются близкими потенциалами окисления, а их соли — приблизительно одинаковой растворимостью. Сходные свойства обнаруживаются даже у оксианионов, принадлежащих к разным подгруппам одной группы, например у CrO_4^{2-} (хром относится к подгруппе VI Б) и SO_4^{2-} (сера относится к подгруппе VI A). Значительным сходством обладают также следующие пары ионов: MnO_4^- и ClO_4^-, VO_4^{3-} и PO_4^{3-}, TiO_4^{4-} и SiO_4^{4-}. Интересно также обратить внимание на сходство BeO_2^{2-} с ZnO_2^{2-}, поскольку в этом случае бериллий больше напоминает цинк, чем другие элементы своей подгруппы (Mg, Ca, Sr, Ba), которые вообще не образуют оксианионов.

Несколько других распространенных оксианионов переходных металлов указано в табл. 20.2.

20.4. Сила кислот, образуемых оксианионами

Образование кислот из оксианионов происходит в результате присоединения одного или нескольких протонов к оксианиону

$$nH^+ + XO_m^{n-} \rightarrow H_nXO_m.$$

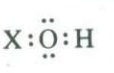
Когда такие *кислородсодержащие кислоты* растворяются в воде, их протоны, связанные обычно с атомами кислорода, могут отщепляться от кислоты, переходя к молекулам воды. Этот переход осуществляется в результате конкуренции за обладание протонами между двумя акцепторами протонов — водой и оксианионом. Кислородсодержащие кислоты, являющиеся хорошими донорами протонов, обладают свойствами сильных электролитов, а являющиеся плохими донорами протонов,—свойствами слабых электролитов. В любом случае следует рассматривать равновесие между кислотой и водой

$$H_2O + H_nXO_m \rightarrow H_3O^+ + H_{n-1}XO_m^-.$$

Чем сильнее кислота, тем больше окажется смещена в правую сторону эта реакция, прежде чем будет достигнуто состояние равновесия.

Степень перехода протонов к воде находится в очень хорошем соответствии со строением оксианиона, а также с ионным потенциалом гипотетического центрального иона X^{n+}, обладающим формальным ионным зарядом $n+$. Подобная уже знакомая нам закономерность (см. разд. 14.3) позволяет судить о силе кислородсодержащих кислот. Рассматривая структуру общего ви-

да, содержащую гидроксидные группы



нетрудно понять, что для подобных соединений разрыв связи X—O в водном растворе служит характерным признаком основных свойств, а разрыв связи O—H — типичным признаком кислотных свойств. Если же в зависимости от взаимодействия с тем или иным реагентом происходит разрыв одной или другой из этих связей, веществу присущи амфотерные свойства. В данном разделе мы интересуемся кислотными свойствами соединений с гидроксидными группами, а следовательно,— разрывом связи O—H, о котором свидетельствует степень диссоциации кислородсодержащих кислот в водных растворах. Попытаемся объяснить причину больших различий в значениях константы ионизации у различных кислородсодержащих кислот.

Прочность связи O—H в структуре X—O—H тем меньше, чем больше ионный потенциал элемента X. При наличии у элемента X большого ионного потенциала (т.е. при большом значении отношения заряда иона к его радиусу) связывающие электроны в структуре X—O—H смещаются в сторону атома X и, следовательно, оттягиваются от атома водорода, что обусловливает бóльшую силу кислородсодержащей кислоты. Попытаемся применить это общее соображение к сопоставлению различных кислородсодержащих кислот одного и того же элемента, а также к кислородсодержащим кислотам различных элементов периодической системы.

В ряду кислородсодержащих кислот одного и того же элемента ионный потенциал гипотетического центрального иона пропорционален его степени окисления. Таким образом, если выбрать в качестве X хлор, то в ряду $HClO_4$, $HClO_3$, $HClO_2$ и HClO наиболее сильной кислотой должна быть $HClO_4$, а наиболее слабой HClO. Аналогично можно предсказать, что сила кислородсодержащих кислот азота и серы убывает в последовательности

$$HNO_3 > HNO_2,$$
$$H_2SO_4 > H_2SO_3.$$

Здесь принимается во внимание лишь первичная диссоциация кислоты, например

$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HSO_4^-.$$

Дальнейшая диссоциация кислот HSO_4^- и HSO_3^- осуществляется в гораздо меньшей степени по сравнению с первичной диссоциацией серной и сернистой кислот (см. гл. 14).

В рядах кислородсодержащих кислот элементов одной группы периодической системы, где центральные атомы имеют одинаковую степень окисления, самым легким элементам отвечают наиболее сильные кислоты. Например, в ряду $HClO_3$, $HBrO_3$ и HIO_3 самой сильной является хлорноватая кислота, а самой слабой — иодноватая. Приведем другие примеры рядов кислородсодержащих кислот, образуемых элементами той или иной группы периодической системы (в порядке уменьшения кислотности):

$$H_2SO_4 > H_2SeO_4 > H_2TeO_4,$$
$$H_2SO_3 > H_2SeO_3 > H_2TeO_3,$$
$$HNO_3 > H_3PO_4 > H_3AsO_4.$$

Различие в силе этих кислот удается объяснить изменением ионного потенциала центрального атома в пределах каждой подгруппы периодической системы. При перемещении сверху вниз вдоль любой группы размер центрального атома возрастает, однако его формальный ионный заряд остается при этом неизменным. Следовательно, отношение заряда иона к его радиусу при переходе к более тяжелым элементам закономерно уменьшается, а это все больше затрудняет разрыв связей O—H у кислородсодержащих кислот, т.е. их диссоциацию.

Сравнительную силу кислородсодержащих кислот, образованных элементами одного периода, можно предсказать на основании рассмотрения ионных потенциалов их центральных атомов при условии, что последние находятся в своем высшем состоянии окисления. Приведем три примера подобных рядов:

$$HClO_4 > H_2SO_4 > H_3PO_4 > H_4SiO_4,$$
$$HNO_3 > H_2CO_3 > H_3BO_3,$$
$$H_2SeO_4 > H_3AsO_4 > H_4GeO_4.$$

Поскольку при переходе слева направо в пределах одного периода формальный заряд гипотетического центрального иона возрастает, а размеры иона, наоборот, уменьшаются, кислородсодержащие кислоты, образуемые элементами VII группы, диссоциируют в водных растворах легче других.

Существует еще одно правило предсказания сравнительной силы кислородсодержащих кислот, основанное на учете отношения степени окисления центрального атома к числу связанных с ним атомов: чем больше это отношение, тем сильнее соответствующая кислота. В молекуле H_4SiO_4 [которую можно представить и формулой $Si(OH)_4$] центральный атом кремния связан с четырьмя атомами и потому имеет степень окисления +4, так что в этом случае

указанное отношение равно 4/4 = 1. В молекуле H_3PO_4 [или $PO(OH)_3$] атом фосфора также связан с четырьмя атомами, но его степень окисления равна +5, а следовательно, указанное отношение составляет 5/4. Для молекулы H_2SO_4 это отношение равно 6/4, а для $HClO_4$ оно достигает 7/4. Таким образом, в ряду рассматриваемых кислородсодержащих кислот у атомов кислорода остается все меньше возможностей для образования связей с протонами. Приведенное правило можно проиллюстрировать также на примере ряда кислородсодержащих кислот переходных элементов

Кислота	Степень окисления (n) центрального атома	Число связей (m), образуемых центральным атомом	Отношение n/m	Относительная кислотность
H_4TiO_4	4	4	1	Наименьшая
H_3VO_4	5	4	5/4	
H_2CrO_4	6	4	6/4	
$HMnO_4$	7	4	7/4	Наибольшая

Данное правило применимо к большинству кислородсодержащих кислот, в том числе и к имеющим резонансную структуру, однако оно относится только к водным растворам кислот.

Различия в кислотности сильных кислот невозможно устанавливать в водных растворах, поскольку вода — весьма эффективный акцептор протонов. Напомним, что воду иногда даже называют «выравнивающим» растворителем для сильных кислот. Сильные кислоты, перечисленные в табл. 20.4, в водных растворах диссоциируют практически полностью, т. е. равновесие

$$H_nXO_m + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + H_{n-1}XO_m^-$$

в соответствии с представлениями Бренстеда — Лаури предельно смещено в правую сторону. Различия в протонодонорной способности сильных кислот можно установить, растворяя их в неводных растворителях, подобных концентрированной серной или ледяной уксусной кислоте. Такие растворители — значительно менее эффективные акцепторы протонов по сравнению с водой и благодаря этому позволяют оценить степень диссоциации сильных кислот по различию электропроводности их растворов. Например, измерения электропроводности растворов некоторых кислот из числа указанных в табл. 20.4 в ледяной уксусной кислоте показывают, что их

Таблица 20.4. *Сильные водорастворимые кислоты, образуемые оксианионами*

$HClO_4$	H_2SO_4	HNO_3	$HMnO_4$
$HClO_3$	H_2SeO_4		$H_2Cr_2O_7$
$HBrO_3$			
HIO_3			

Таблица 20.5. *Константы ионизации некоторых кислородсодержащих кислот*

Кислота	K_1	K_2	K_3
HClO	$3{,}0 \cdot 10^{-8}$		
HBrO	$2 \cdot 10^{-9}$		
HIO	$1 \cdot 10^{-11}$		
$HClO_2$	$1 \cdot 10^{-2}$		
H_5IO_6	$5 \cdot 10^{-4}$		
H_2SO_4	∞	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$	
H_2SeO_4	∞	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	
H_6TeO_6	$6 \cdot 10^{-7}$	—	
H_2SO_3	$1{,}7 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-7}$	
H_2SeO_3	$2{,}7 \cdot 10^{-3}$	—	
H_2TeO_3	$2{,}0 \cdot 10^{-3}$		
H_3PO_4	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$3{,}6 \cdot 10^{-13}$
H_3AsO_4	$4{,}8 \cdot 10^{-3}$	—	—
HNO_2	$4{,}5 \cdot 10^{-4}$		
H_3PO_3	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$	—	
H_3AsO_3	$6 \cdot 10^{-10}$	—	
H_2CO_3	$4{,}4 \cdot 10^{-7}$	$5{,}6 \cdot 10^{-11}$	
H_4SiO_4	$1 \cdot 10^{-10}$	—	
H_3BO_3	$5{,}8 \cdot 10^{-10}$		
H_3AlO_3	$4 \cdot 10^{-13}$		
H_3CrO_3	$9 \cdot 10^{-17}$		

кислотность убывает в ряду

$$HClO_4 > HBr > H_2SO_4 > HCl > HNO_3.$$

Отметим, что и в данном случае относительная кислотность кислородсодержащих кислот в целом коррелирует с ионным потенциалом гипотетического центрального иона.

Степень диссоциации слабых кислот обычно поддается измерению гораздо легче. О кислотности слабых кислородсодержащих кислот можно судить по их константе ионизации в водных растворах; подобные данные приводятся в табл. 20.5. В этом случае также прослеживается закономерная связь между ионным потенциалом гипотетического центрального иона и силой кислоты. Например, константы ионизации кислот H_3BO_3, H_2CO_3 и H_2SO_3 показывают, что сила этих кислот резко возрастает по мере увеличения ионного потенциала центрального иона (K принимает значения порядка 10^{-10}, 10^{-7} и 10^{-3} соответственно). Зависимость силы кислоты от величины ионного потенциала центрального иона прослеживается также на примере ряда H_2SO_3, H_2SeO_3 и H_2TeO_3.

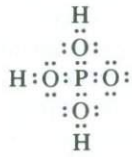
Разумеется, некоторые кислоты способны отщеплять более одного протона. В табл. 20.5 приведены значения последовательных констант иони-

зации кислородсодержащих кислот для всех тех случаев, когда такие значения известны. Для каждой кислоты последовательные константы ионизации отличаются приблизительно в 10^{-5} раз, что согласуется с возрастанием отрицательного заряда иона, остающегося после отрыва протона от исходного вещества, так как должно быть ясно, что трудность отрыва растворителем следующего протона от остающегося иона при повышении его отрицательного заряда возрастает.

В 1948 г. Риччи предложил эмпирическое уравнение для определения pK кислородсодержащих кислот

$$pK = 8{,}0 - m(9{,}0) + n(4{,}0)$$

где n — число концевых атомов кислорода в кислородсодержащей кислоте (т. е. тех атомов кислорода, к которым не присоединены протоны), а m — формальный заряд на центральном атоме. Величина m вычисляется следующим образом: обобществляемые в связях электроны распределяются поровну между связанными атомами; несвязывающие электроны полностью относят к атому, на орбиталях которого они находятся. Вычисленное таким образом число электронов, отнесенных к центральному атому, сравнивают с числом электронов у этого атома в несвязанном состоянии. Приведем в качестве примера молекулу ортофосфорной кислоты



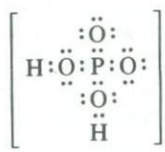
Число валентных электронов, которое следует приписать атому фосфора в этой молекуле, равно $8/2 = 4$. Поскольку атом фосфора в изолированном состоянии имеет 5 валентных электронов,

$$m = 5 - 4 = 1.$$

Число концевых атомов кислорода в молекуле ортофосфорной кислоты $n = 1$. Следовательно,

$$pK_1 = 8{,}0 - 1(9{,}0) + 1(4{,}0) = 3{,}0.$$

Для $H_2PO_4^-$ число m по-прежнему равно 1, но $n = 2$, так как в этом случае возникает структура



Следовательно,

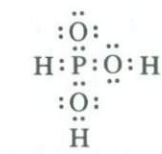
$$pK_2 = 8{,}0 - 1(9{,}0) + 2(4{,}0) = 7{,}0.$$

Аналогичные рассуждения относительно HPO_4^{2-} показывают, что

$$pK_3 = 8{,}0 - 1(9{,}0) + 3(4{,}0) = 11{,}0.$$

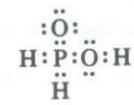
Вычисленные таким образом значения вполне удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями 2,1, 7,2 и 12,0 соответственно. Среднее отклонение между вычисленными и экспериментальными значениями величин pK составляет 0,9.

В табл. 20.5 можно заметить одну важную аномалию: вопреки ожиданиям фосфористая кислота H_3PO_3 оказывается сильнее ортофосфорной кислоты H_3PO_4, а также HNO_2. Дело в том, что H_3PO_3 имеет структуру, несходную с другими кислородсодержащими кислотами, так как в ней один атом водорода непосредственно связан ковалентной связью с центральным атомом (фосфором)



Это отличие и объясняет аномальные свойства фосфористой кислоты.

Фосфористую кислоту часто рассматривают как производное фосфина PH_3, считая, что в ней имеется одна остаточная связь P—H. С этой точки зрения фосфористая кислота является наиболее высокоокисленным производным фосфина в ряду H_3P, H_3PO, $H_2PO(OH)$ и $HPO(OH)_2$. Гипофосфористая кислота $H_2PO(OH)$ представляет собой устойчивое соединение с константой ионизации порядка $1 \cdot 10^{-2}$, что несколько меньше константы первичной ионизации фосфористой кислоты. В молекуле гипофосфористой кислоты два атома водорода ковалентно связаны непосредственно с атомом фосфора



Соединение H_3PO пока не синтезировано, однако известны такие его производные, как, например, $(C_6H_5)_3PO$.

Для грубой оценки кислотности, позволяющей проводить различие между слабыми и сильными кислородсодержащими кислотами, можно воспользоваться эмпирическим правилом, основанным на применении к соответствующим оксианионам принципа электронейтральности. Замечено, что оксианионы, в которых на каждый атом кислорода приходится ионный заряд меньше $\frac{1}{2}-$, образуют сильные кислоты; оксианионы, в которых на каждый атом кислорода приходится заряд более $\frac{1}{2}-$, образуют слабые кислоты. Если же на атом кислорода в оксианионе приходится заряд, точно равный $\frac{1}{2}-$, то образуемые этим оксианионом кислоты могут быть как слабыми, так и сильными. Например, во всех оксианионах CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, SO_3^{2-} и ClO^- ионный

заряд на атоме кислорода превышает $\frac{1}{2}-$, и все они дают слабые кислоты; в то же время у оксианионов NO_3^-, ClO_3^- и MnO_4^- ионный заряд атомов кислорода меньше $\frac{1}{2}-$, и им соответствуют сильные кислоты. У оксианионов SO_4^{2-}, SeO_4^{2-}, ClO_2^- и NO_2^- заряд на атомах кислорода равен точно $\frac{1}{2}-$, и из их числа SO_4^{2-} и SeO_4^{2-} образуют сильные кислоты, а ClO_2^- и NO_2^- дают слабые кислоты. Указанное правило неприменимо к мета-оксианионам, которые в водных растворах, где осуществляется измерение силы кислоты, переходят в орто-форму. Так, метафосфатный ион $(PO_3^-)_x$, в котором на долю каждого атома кислорода приходится заряд $\frac{1}{3}-$, согласно рассматриваемому правилу, должен образовывать сильную кислоту. Однако в водном растворе он превращается в ортофосфатный ион PO_4^{3-} с зарядами на атомах кислорода

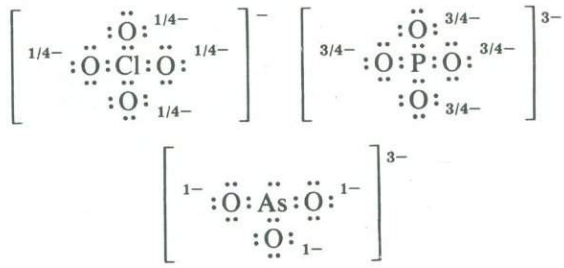
$$(HPO_3)_x + xH_2O \rightarrow xH_3PO_4.$$

Вообще говоря, орто-оксианионы — наиболее устойчивые формы среди всех оксианионов, разумеется, в тех случаях, когда они действительно образуются.

20.5. Поведение оксианионов в водных растворах

При рассмотрении кислородсодержащих кислот мы интересовались главным образом свойствами самих соединений, состоящих из протонов и оксианионов,— их кислотностью и ее связью с ионным потенциалом центрального атома. Теперь мы перейдем к изучению более общих свойств оксианионов и обсудим их взаимодействие с водой, ионами гидроксония и гидроксидными ионами. При этом мы снова убедимся, что физические свойства оксианионов — число атомов кислорода, связанных с центральным атомом, формальный заряд центрального иона и ионный заряд оксианиона — позволяют разобраться в разнообразных химических реакциях с участием оксианионов.

Начнем с обсуждения еще одной структурной особенности оксианионов, а именно с распределения электронного заряда по входящим в их состав атомам, и воспользуемся при этом принципом электроотрицательности. В некоторых случаях создается впечатление, что центральный атом оксианиона является нейтральным, в других случаях на нем может находиться небольшой положительный или отрицательный заряд в зависимости от того, какой из элементов входит в оксианион. Если предположить, что центральный атом нейтрален, можно равномерно распределить весь заряд оксианиона по атомам кислорода. При таком предположении в перхлорат-ионе ClO_4^-, например, формальный заряд на каждом атоме кислорода равен $\frac{1}{4}-$, заряд на каждом атоме кислорода в ортофосфат-ионе PO_4^{3-} равен $\frac{3}{4}-$, а заряд на каждом атоме кислорода в ортоарсенит-ионе AsO_3^{3-} равен $1-$



Однако на самом деле связи в оксианионах, как правило, поляризованы, что создает на центральном атоме некоторый положительный или отрицательный заряд. Например, поскольку электроотрицательность кислорода намного больше, чем у алюминия, в ионе $(AlO_2^-)_x$, существующем в твердых солях, связи Al — O оказываются поляризованными, и это приводит к тому, что отрицательные заряды на атомах кислорода превышают $\frac{1}{2}-$. Следовательно, на атомах алюминия в $(AlO_2^-)_x$ имеется некоторый положительный заряд, и поэтому данный ион реагирует с водой и ионами гидроксония гораздо активнее, чем можно было бы ожидать, считая заряды атомов кислорода равными $\frac{1}{2}-$. Поэтому, имея дело с ионами типа $(AlO_2^-)_x$, необходимо принимать во внимание не только формальное распределение зарядов, определяемое общим ионным зарядом оксианиона. Оксианионы, центральный атом в которых имеет электроотрицательность, близкую к электроотрицательности кислорода, могут обнаруживать совершенно иные свойства. Например, в перхлорат-ионе ClO_4^- атом хлора, по-видимому, несет на себе небольшой отрицательный заряд, и поэтому результирующий заряд на каждом из атомов кислорода оказывается несколько меньше, чем $\frac{1}{4}-$, как можно было бы заключить на основании принципа электронейтральности. Оксианионы подобного типа реагируют с водой и ионами гидроксония несколько

менее активно, чем это можно было предсказать, основываясь на формальном заряде каждого атома кислорода.

Степень ионного характера связи в оксианионах удается связать с ионным потенциалом гипотетического центрального иона. По мере повышения ионного потенциала центрального иона поляризация электронных облаков у атомов кислорода настолько увеличивается, что характер связи X — O меняется, становясь уже не чисто ионным, а в значительной мере ковалентным. Как мы уже отмечали, ионный потенциал центрального атома в оксианионах ClO_4^-, MnO_4^- и SO_4^{2-} настолько велик, что заряды на атомах кислорода приближаются к предсказываемым на основании принципа электронейтральности или даже несколько менее отрицательны. Вместе с тем в других оксианионах, таких, как $(BeO_2^{2-})_x$ и AlO_3^{3-}, связь X — O оказывается более ионной из-за низкого ионного потенциала гипотетического центрального иона. В последних примерах гипотетическими центральными ионами являются Be^{2+} и Al^{3+}, в то время как в указанных выше оксианионах гипотетическими центральными ионами должны быть Cl^{7+}, Mn^{7+} и S^{6+}. Существование последних маловероятно, а ионы Be^{2+} и Al^{3+} вполне реально существуют в твердых солях типа BeF_2 и AlF_3, а также в виде гидратированных ионов в растворах.

Попытаемся теперь применить эти общие соображения к рассмотрению ряда конкретных взаимодействий между оксианионами и другими частицами в водных растворах.

При помещении твердой соли, содержащей оксианионы, в нейтральный или слабоосновной раствор, где концентрация ионов гидроксония настолько низка, что вода является главным источником протонов, могут протекать реакции одного из двух описанных ниже типов.

1. Реакция гидролиза, в которой атомы кислорода в оксианионах превращаются в группы — OH. Приведем ряд примеров:

$$PO_4^{3-} + H_2O \rightarrow HOPO_3^{2-} + OH^-,$$
$$SiO_4^{4-} + H_2O \rightarrow HOSiO_3^{3-} + OH^-,$$
$$SnO_2^{2-} + H_2O \rightarrow HOSnO^- + OH^-,$$
$$GeO_3^{2-} + H_2O \rightarrow HOGeO_2^- + OH^-,$$
$$ZnO_2^{2-} + H_2O \rightarrow HOZnO^- + OH^-.$$

2. Реакция гидратации, которая также превращает атомы кислорода в оксианионах в группы — OH, однако с увеличением координационного числа центрального атома. В качестве примеров укажем следующие реакции:

$$SnO_2^{2-} + 2H_2O \rightarrow Sn(OH)_4^{2-},$$
$$ZnO_2^{2-} + 2H_2O \rightarrow Zn(OH)_4^{2-},$$
$$AlO_3^{3-} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_6^{3-}.$$

В некоторых случаях реакции обоих указанных типов могут протекать одновременно, например

$$SbO_4^{3-} + 4H_2O \rightarrow Sb(OH)_6^- + 2OH^-.$$

В сильноосновных растворах создаются более благоприятные условия для гидратации, так как реакция гидролиза подавляется высокой концентрацией ионов OH^-. Оксианионы типа ClO_4^- или MnO_4^- с небольшими зарядами на атомах кислорода не вступают ни в одну из этих реакций. В таких случаях единственным взаимодействием оксианионов с водой является их слабая сольватация.

Процессы гидролиза и гидратации алюминатного иона лежат в основе выделения оксида алюминия из бокситной руды. Используя амфотерные свойства алюминия, его извлекают из руды, обрабатывая ее раствором NaOH:

$$Al_2O_3 + 6OH^- \rightleftarrows 2AlO_3^{3-} + 3H_2O.$$

Нерастворимые примеси, например соли Fe, отфильтровываются, а из очищенного раствора осаждают оксид алюминия, причем pH раствора все время поддерживают достаточно высоким, чтобы удержать в нем растворимые в основаниях примеси, такие, как силикаты и титанаты.

По мере уменьшения pH и возрастания концентрации ионов гидроксония вероятность гидролиза увеличивается. При достаточно низких значениях pH, когда образующиеся в результате гидролиза ионы OH^- нейтрализуются, становится возможным протекание вторичной и третичной реакций гидролиза, которые в конце концов могут приводить к образованию нейтрального гидроксида или оксида

$$AlO_3^{3-} + 3H_3O^+ \rightarrow Al(OH)_3 + 3H_2O, \quad (20.1)$$

$$SnO_3^{2-} + 2H_3O^+ \rightarrow Sn(OH)_2 + 2H_2O. \quad (20.2)$$

Протекание этих реакций в водных растворах имеет смысл представить более подробными уравнениями, учитывая, что оксианионы в растворе существуют в виде гидроксо-комплексов. При этом обнаруживается, что при уменьшении pH от сильноосновных до почти нейтральных значений в растворе протекают реакции, подобные нейтрализации кислот основаниями

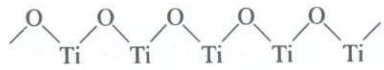
$$Al(OH)_6^{3-} + 3H_3O^+ \rightarrow Al(OH)_3 \cdot 3H_2O + 3H_2O,$$

$$Sn(OH)_4^{2-} + 3H_3O^+ \rightarrow Sn(OH)_2 \cdot 2H_2O + 2H_2O.$$

Величина pH, при котором происходит нейтрализация, зависит от конкретного оксианиона и мо-

жет изменяться в широких пределах. Оксианионы металлов с относительно низкими степенями окисления обычно нейтрализуются и осаждаются в виде гидроксидов и оксидов при pH от 14 до 9 [см. уравнения (20.1) и (20.2)]. К таким оксианионам относятся амфотерные оксиды и гидроксиды, в которых центральные ионы имеют относительно низкий ионный потенциал (см. гл. 19): $Zn(OH)_2$, $Be(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Pb(OH)_2$ и $Cr(OH)_3$, а также некоторые менее распространенные вещества типа TiO_2, V_2O_5 и $Sb(OH)_3$, тоже обладающие амфотерными свойствами. В то время как первые шесть названных соединений могут снова растворяться в кислом растворе с образованием простых катионов, последние соединения при растворении в кислотах образуют оксикатионы TiO^{2+}, VO_2^+, SbO^+ или $Ti(OH)_2^{2+}$, $V(OH)_4^+$, $Sb(OH)_2^+$. Образование простых катионов (Ti^{4+}, V^{5+} или Sb^{3+}) в водном растворе невозможно из-за слишком высокого ионного потенциала.

Некоторые оксикатионы, такие, как VO_2^+ или UO_2^{2+}, существуют в виде обособленных частиц как в кристаллических солях наподобие VO_2NO_3 или $UO_2(NO_3)_2$, так и в растворах, где они гидратируются точно так же, как и одноатомные катионы. Другие оксикатионы, как, например, TiO^{2+}, неизвестны в столь простой форме. Например, TiO^{2+} в растворе существует в гидратированной форме $Ti(OH)_2^{2+}$, а в кристаллических солях — в виде полимерных цепей



Остается еще рассмотреть оксианионы со сравнительно высоким ионным потенциалом гипотетического центрального иона. В кислых растворах они сохраняются в виде оксианионов (или соответствующей кислородсодержащей кислоты) либо отделяются от раствора в форме оксидов. Катионы или оксикатионы в данном случае не образуются. Приведем несколько примеров, когда происходит отделение от раствора оксидов, образованных из соответствующих оксианионов:

$$SnO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow SnO_2\downarrow + H_2O,$$
$$SiO_4^{4-} + 4H^+ \rightarrow SiO_2\downarrow + 2H_2O,$$
$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O,$$
$$SO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow SO_2\uparrow + H_2O,$$
$$2AsO_3^{3-} + 6H^+ \rightarrow As_2O_3\downarrow + 3H_2O.$$

Разумеется, растворимость этих оксидов неодинакова, однако при pH = 1 все они обладают достаточно малой растворимостью. Укажем еще несколько оксианионов, образующих слабо диссоциированные кислоты:

$$PO_4^{3-} + 3H^+ \rightleftarrows H_3PO_4,$$
$$AsO_4^{3-} + 3H^+ \rightleftarrows H_3AsO_4,$$
$$ClO_2^- + H^+ \rightleftarrows HClO_2.$$

Наконец, оксианионы, у которых гипотетический центральный ион имеет очень высокий ионный потенциал, например ClO_4^-, ClO_3^-, MnO_4^- или NO_3^-, в растворах с высокой кислотностью остаются в форме свободных анионов.

Следует остановиться на особых свойствах хромат-иона CrO_4^{2-} в кислых растворах. В присутствии ионов водорода он сначала образует кислый хромат-ион, а затем димеризуется в результате потери молекулы воды с образованием иона бихромата

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow 2HCrO_4^- \rightarrow$$
$$\rightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O.$$

Бихромат является анионом приблизительно столь же сильной кислоты, как и кислоты, образуемые оксианионами MnO_4^-, ClO_4^- или NO_3^-. Появление мостиковых связей X — O — X в результате потери молекул воды представляет собой довольно обычное явление при растворении оксианионов в кислых растворах, однако изолировать или даже идентифицировать подобный димер удается довольно редко. Мы еще вернемся к этому вопросу в гл. 21.

Возможно получение и других производных Cr(VI). Например, в очень кислом растворе HCl реагирует с $Cr_2O_7^{2-}$ с образованием хромилхлорида, ковалентного молекулярного вещества с темно-красной окраской, которое при комнатной температуре представляет собой жидкость

$$Cr_2O_7^{2-} + 6HCl \xrightarrow{\text{конц. } H_2SO_4} 2CrO_2Cl_2 + 2Cl^- + 3H_2O.$$

Выделение из растворов оксидов, соответствующих многим оксианионам сильных кислот, осуществляется путем снижения количества присутствующей в растворе воды, что приводит к уменьшению растворимости этих оксидов. Обычно для этого используется концентрированный раствор серной кислоты, содержащей мало воды, а дегидратирующее действие кислоты способствует протеканию процесса. Приведем несколько примеров:

$$2H^+ + 2MnO_4^- + H_2SO_4(\text{конц.}) \rightarrow$$
$$\rightarrow Mn_2O_7\downarrow + H_2SO_4 \cdot H_2O,$$
$$2H^+ + 2ClO_4^- + H_2SO_4(\text{конц.}) \rightarrow$$
$$\rightarrow Cl_2O_7\uparrow + H_2SO_4 \cdot H_2O,$$
$$2H^+ + Cr_2O_7^{2-} + H_2SO_4(\text{конц.}) \rightarrow$$
$$\rightarrow 2CrO_3\downarrow + H_2SO_4 \cdot H_2O.$$

В других случаях для получения оксида необходимо нагревать раствор кислоты до высушивания

$$H_2SO_4 \xrightarrow{\Delta} H_2O + SO_3,$$

$$2H_3PO_4 \xrightarrow{\Delta} 3H_2O + P_2O_5.$$

20.6. Оксианионы в качестве окислителей

Оксианионы — одни из наиболее важных окислителей как неметаллов, так и металлов. В гл. 18 уже отмечалось, что оксианионы металлов удобно использовать для окисления неметаллов, так как продукты окисления, образуемые неметаллом, и продукт восстановления оксианиона легко выделяются из реакционной смеси. Так, например, происходит в реакции

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Cl^- + 14H^+ \rightarrow \rightarrow 2Cr^{3+} + 3Cl_2\uparrow + 7H_2O.$$

Как правило, восстановление оксианиона приводит к образованию растворимого катиона, после чего желаемый продукт может быть выделен из реакционной смеси испарением или осаждением. По той же причине оксианионы неметаллических элементов используются для окисления металлов (примеры можно найти в гл. 19).

Подобные реакции обычно проводят в кислой среде, где потенциал восстановления оксианиона намного больше, чем в нейтральной и основной средах. Чтобы понять, чем обусловлена эта зависимость потенциала восстановления оксианионов от pH среды, рассмотрим примеры типичных полуреакций восстановления оксианионов

	E°, В
$6e^- + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
$3e^- + NO_3^- + 4H^+ \rightarrow NO + 2H_2O$	0,96

В процессе восстановления происходит отрыв атомов кислорода от центрального атома оксианиона. Наличие ионов водорода благоприятствует протеканию этого процесса, так как одним из продуктов реакции является вода; наличие гидроксидных ионов способствует обратной реакции. Потенциал полуреакции восстановления нитрат-иона связан с концентрациями реагентов и продуктов уравнением

$$E = E^\circ - \frac{0{,}059}{3}\lg\frac{[NO]}{[NO_3^-][H^+]^4}.$$

При одномолярных концентрациях всех реагентов и продуктов потенциал этой полуреакции принимает стандартное значение E°, так как lg1 равен нулю. Если же концентрации NO и NO_3^- поддерживаются одномолярными, а концентрация ионов H^+ может изменяться, приведенное выше уравнение приобретает вид

$$E = E^\circ - \frac{0{,}059}{3}\lg\frac{1}{[H^+]^4} = 0{,}96 - \frac{4\cdot 0{,}059}{3}\text{pH}.$$

При pH = 0 ($[H^+] = 1$ моль/л) $E = 0{,}96$ В, однако при pH = 7 $E = 0{,}41$ В.



Рис. 20.3. *Диаграммы стандартных потенциалов восстановления для оксихлоридов в кислой и основной средах.*

На рис. 20.3 в форме диаграмм Латимера указаны относительные потенциалы восстановления (см. разд. 16.6) оксихлоридов в кислом растворе с pH = 0 (1 М раствор H^+) и основном растворе с pH = 14 (1 М раствор OH^-) соответственно. Нетрудно видеть, что потенциал восстановления во всех случаях оказывается ниже для основного раствора. На рис. 20.4 изображена диаграмма Фроста для тех же восстановительных процессов. На этой диаграмме еще нагляднее видна зависимость окислительной способности оксианионов



Рис. 20.4. *Диаграмма Фроста для хлора.*

хлора от pH среды. Например, свободная энергия восстановления ClO_4^- до Cl^- в кислом растворе равна -253 ккал/моль, а в основном растворе — всего -105 ккал/моль. Подобная зависимость окислительной способности от pH среды наблюдается также и для всех других оксианионов.

Установление *точки нейтрализации* в окислительно-восстановительных реакциях представляет собой почти столь же распространенный метод аналитической химии, как и установление точки нейтрализации в кислотно-основных реакциях. Одним из вариантов этого метода является потенциометрическое титрование (см. гл. 16). При таком титровании наблюдают за изменением потенциала (или окислительной способности) одного из ионов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции. Например, процесс

$$6e^- + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

можно использовать в качестве полуреакции восстановления при изучении окислительной полуреакции

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-.$$

Указанную реакцию часто применяют при аналитическом определении железа титрованием стандартным раствором бихромата. Для измерения потенциала полуреакции окисления железа или полуреакции восстановления хрома используют напряжение электрохимического элемента, состоящего из каломельного электрода и какого-нибудь инертного электрода (например, Pt). До того как будет достигнута точка нейтрализации раствора, окисление Fe^{2+} происходит при более низком потенциале, и при таких условиях измеряемый потенциал зависит от относительных концентраций ионов Fe^{2+} и Fe^{3+}.

В растворе, содержащем одномолярные концентрации как ионов Fe^{2+}, так и ионов Fe^{3+}, потенциал полуреакции окисления железа равен $-0{,}77$ В (см. табл. 16.1). Добавление в раствор ионов бихромата изменяет потенциал полуреакции окисления железа вследствие снижения концентрации ионов Fe^{2+} и повышения концентрации ионов Fe^{3+}. Потенциал полуреакции между ионами бихромата и Cr(III) в процессе титрования также изменяется, однако инертный электрод позволяет следить за результирующей окислительной способностью титруемого раствора. Эта окислительная способность максимальна в начале титрования и минимальна в его конце. Нетрудно понять, что результирующее напряжение электрохимического элемента, содержащего титруемую смесь, будет изменяться по мере добавления в нее титрующего раствора. Графическое представление результатов такого титрования, подобное изображенному на рис. 20.5, позволяет обнаружить точку нейтрализации окислительно-восстановительной реакции.

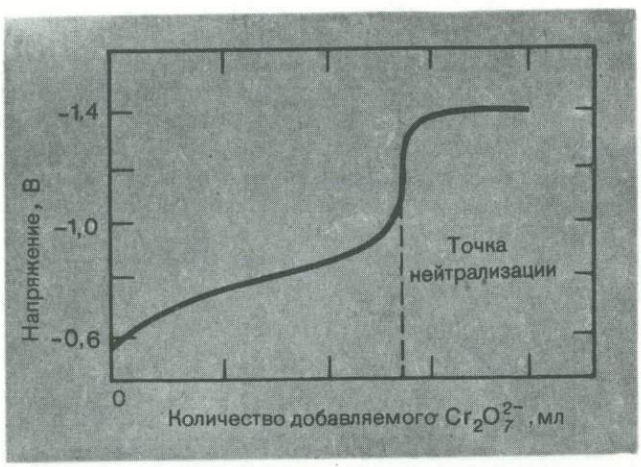
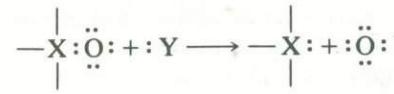
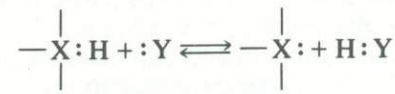


Рис. 20.5. *Кривая потенциометрического титрования для окислительно-восстановительной реакции.*

Между потенциалом восстановления оксианионов и состоянием окисления центрального атома, а также другими периодическими свойствами элементов, выступающих в роли центральных атомов, не удается установить столь же закономерной связи или сделать надежных предсказаний, как это возможно в отношении силы кислородсодержащих кислот. В результате восстановления оксианиона происходит отрыв от него одного или нескольких *атомов* кислорода



что приводит к уменьшению степени окисления центрального атома. Механизм подобных реакций нередко довольно сложен и зависит от конкретной природы оксианиона. Существует некоторая аналогия между этим процессом и диссоциацией кислот одноатомных анионов, обсуждавшейся в гл. 18, так как в обоих случаях происходит разрыв ковалентной связи, сопровождающийся сохранением пары электронов на атоме X



Напомним, что кислотность подобных гидридов определяется электроотрицательностью элемента X и прочностью связи H – X, которая в свою очередь зависит от размера атома X. Аналогичные свойства оказывают влияние и на потенциал восстановления оксианионов, однако в данном случае необходимо еще принимать во внимание и другие свойства, такие, как форма и полярность молекул, а также степень окисления центрального атома.

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что при рассмотрении оксианионов речь идет об электроотрицательности атома, входящего в состав молекулы или радикала, а не находящегося в свободном состоянии. По мере возрастания степени окисления центрального атома его электроотрицательность должна увеличиваться, так как при этом возрастает положительный заряд и уменьшается размер атома. Поэтому электроотрицательность центрального

атома изменяется приблизительно таким же образом, как и ионный потенциал гипотетического центрального иона.

Рассмотрим ряд оксианионов, образуемых элементами одного периода и имеющих одинаковое тетраэдрическое строение, XO_4^{n-}. Важнейшими характеристиками этих оксианионов, которые оказывают основное влияние на их свойства, являются электроотрицательность и размер центрального атома. Экспериментальные данные о потенциале восстановления таких оксианионов позволяют составить следующие ряды:

$$\begin{aligned} Si(IV) &< P(V) < S(VI) < Cl(VII), \\ Ge(IV) &< As(V) < Se(VI), \\ Ti(IV) &< V(V) < Cr(VI) < Mn(VII), \\ Hf(IV) &< Ta(V) < W(VI) < Re(VII), \end{aligned}$$

где указан лишь элемент X, играющий роль центрального атома в оксианионе XO_4^{n-}. Объяснение приведенных рядов, как и при рассмотрении относительной кислотности гидридов неметаллических элементов, может основываться на учете электроотрицательности центрального атома. Аналогичное повышение потенциала восстановления по мере возрастания электроотрицательности центрального атома наблюдается и для других рядов оксианионов и гидратированных катионов, образуемых элементами одного периода:

$$\begin{aligned} Hg(II) &< Tl(III) < Pb(IV) < Bi(V), \\ P(III) &< S(IV) < Cl(V), \\ Ge(II) &< As(III) < Se(IV) < Br(V). \end{aligned}$$

Закономерность в изменении потенциала восстановления у оксианионов элементов, расположенных в одной и той же группе, проявляется в значительно меньшей степени. В этом случае на потенциал восстановления оксианиона оказывают противоположное влияние два различных фактора, точно так же как это наблюдается для гидридов неметаллических элементов. В рядах оксианионов с одинаковой степенью окисления центрального атома, как, например, в ряду S(VI), Se(VI), Te(VI) или в ряду Cl(V), Br(V), I(V), электроотрицательность максимальна для первого члена группы. Учитывая это обстоятельство, следовало бы сделать вывод, что первый член каждого указанного ряда должен обладать наибольшим потенциалом восстановления, однако необходимо также принять во внимание, что при возрастании размера атома X прочность связи X—O уменьшается и этот фактор обусловливает повышение потенциала восстановления по мере приближения к концу ряда. Влияние обоих факторов приводит к тому, что предсказать изменение потенциала восстановления оксианионов в подобных рядах невозможно. Так, например, экспериментальные данные показывают, что потенциалы восстановления оксианионов для элементов одной группы зависят от природы центрального атома следующим образом:

$$\begin{aligned} Mn(VII) &> Re(VII), \\ Cr(VI) &> Mo(VI) > W(VI), \\ V(V) &> Nb(V) > Ta(V), \\ Cl(V) &< Br(V) > I(V), \\ S(VI) &< Se(VI) > Te(VI), \\ N(III) &> P(III) < As(III) > Sb(III). \end{aligned}$$

Для оксианионов металлических элементов первый член каждого ряда является наиболее сильным окислителем. У оксианионов неметаллических элементов не наблюдается никакой явной закономерности, так как в этом случае одинаково сильно сказываются оба указанных выше противоположных фактора.

В заключение следует остановиться на сопоставлении потенциалов восстановления в рядах оксианионов, образуемых одним и тем же элементом, например ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^-, ClO_4^-. В подобных рядах по мере возрастания степени окисления центрального атома происходит увеличение его электроотрицательности (или повышение ионного потенциала гипотетического центрального иона) и одновременное уменьшение размера центрального иона. Экспериментальные данные показывают, что в таких рядах потенциал восстановления оксианионов неметаллических элементов всегда принимает наибольшее значение для оксианиона с минимальной степенью окисления. В качестве примеров приведем следующие ряды:

$$\begin{aligned} Cl(I) &> Cl(III) > Cl(V) > Cl(VII), \\ S(IV) &> S(VI), \\ N(III) &> N(V). \end{aligned}$$

Среди оксианионов металлических элементов изучено очень немного подобных рядов, причем для них наблюдается противоположная закономерность

$$\begin{aligned} Mn(VI) &< Mn(VII), \\ Re(VI) &< Re(VII), \\ Sn(II) &< Sn(IV). \end{aligned}$$

На относительную величину потенциала восстановления оксианионов в таких рядах в зависимости от конкретного механизма восстановления

могут оказывать влияние и другие факторы, как, например, форма и полярность ионов.

На рис. 20.6 в форме диаграмм Латимера приведены данные о потенциалах восстановления оксианионов различных элементов в кислой среде. Аналогичные изменения потенциалов наблюдаются также в основном растворе, однако в такой среде все потенциалы восстановления оказываются более низкими. Вещества, приведенные на рис. 20.6, указаны в той форме, в которой они преобладают в 1 М кислом растворе.

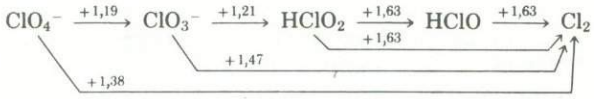
Потенциалы восстановления, связанные с получением оксианионов ксенона в водных растворах, имеют приблизительно такие значения:
в кислом растворе

$$H_4XeO_6 \xrightarrow{+3,0} XeO_3 \xrightarrow{+1,8} Xe,$$

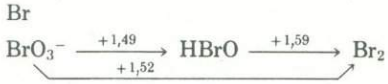
в основном растворе

$$HXeO_6^{3-} \xrightarrow{+0,9} HXeO_4^{-} \xrightarrow{+0,9} Xe.$$

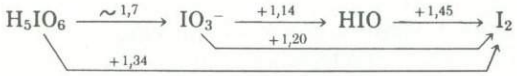
1. Cl



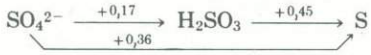
2. Br



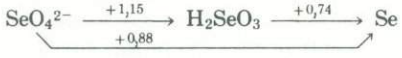
3. I



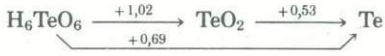
4. S



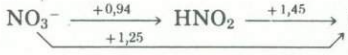
5. Se



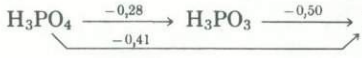
6. Te



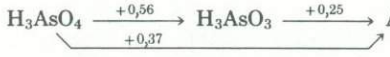
7. N



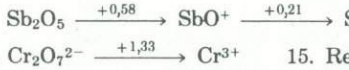
8. P



9. As



10. Sb



11. $Cr_2O_7^{2-} \xrightarrow{+1,33} Cr^{3+}$
12. $MnO_4^- \xrightarrow{+1,51} Mn^{2+}$
13. $V(OH)_4^+ \xrightarrow{+0,68} V^{3+}$
14. $TiO^{2+} \xrightarrow{\sim +0,1} Ti^{3+}$
15. $ReO_4^- \xrightarrow{+0,37} Re$
16. $MoO_4^{2-} \xrightarrow{-1,05} Mo$
17. $Nb_2O_5 \xrightarrow{\sim -0,1} Nb^{3+}$
18. $ZrO_2 \xrightarrow{-1,43} Zr$

Рис. 20.6. *Диаграммы стандартных потенциалов восстановления для оксианионов в кислой среде.*

20.7. Получение оксианионов

Учитывая, что свойства оксианионов, и в частности легкость их образования, весьма разнообразны, нетрудно понять, почему не существует единого метода их получения. Например, оксианионы, представляющие собой основную форму амфотерных оксидов, получают просто путем добавления основания к соответствующим оксидам или к раствору, содержащему соответствующий катион. Другие оксианионы получают путем извлечения из широко распространенных в природе веществ, а третьи — обработкой необходимого элемента, находящегося в состоянии с низкой степенью окисления, каким-либо сильным окислителем. Отдельные примеры применения последнего метода будут рассмотрены ниже.

Оксианионы очень распространены в природе. Это особенно относится к силикатам, являющимся основной составной частью многих минералов, таких, как гранит и базальт. Карбонаты также очень распространены в природе и встречаются в виде известняка или мрамора $CaCO_3$, а также доломита $CaCO_3 \cdot MgCO_3$. Известны также большие залежи фосфоритной руды $[Ca_3(PO_4)_2]$, буры $(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O)$ и колеманита $(Ca_2B_6O_{11})$. Все эти минералы служат сырьем для получения соответствующих оксианионов. Хотя в природе встречаются и многие другие оксианионы, некоторые из них удобнее получать окислением из более доступных веществ, содержащих неметаллические элементы в состояниях с низкой степенью окисления, либо непосредственно из свободных элементов.

Бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ и борная кислота H_3BO_3, в которые входит оксианион бора, обладают целым рядом важных свойств. Бура используется в быту для умягчения воды и в качестве наполнителя при изготовлении мыла, так как ион BO_3^{3-} способен координироваться как раз теми катионами, которые придают воде жесткость (см. разд. 23.1). Бура также применяется при изготовлении керамики; ее включают в состав различных стекол и эмалей с невысокой температурой плавления. Борная кислота относится к числу довольно слабых кислот, но ее разбавленные растворы способны очень эффективно убивать различные бактерии.

В качестве окислителей для получения оксианионов используются газообразный кислород

и различные пероксиды. Как мы уже знаем из материала гл. 18, газообразный кислород при подходящих условиях реагирует почти со всеми элементами и гидридами неметаллических элементов. Образующиеся при этом оксиды неметаллических элементов при последующей обработке водой дают растворы оксианионов

$$C + O_2 \xrightarrow{\Delta} CO_2 \overset{H_2O}{\rightleftarrows} H_2CO_3,$$

$$P_4 + 5O_2 \rightarrow P_4O_{10} \overset{H_2O}{\rightleftarrows} 4H_3PO_4,$$

$$S + O_2 \xrightarrow{\Delta} SO_2 \overset{H_2O}{\rightleftarrows} H_2SO_3.$$

Диоксид серы подвергается дальнейшему окислению в присутствии катализатора

$$2SO_2 + O_2 \xrightarrow[400-700^\circ C]{V_2O_5} 2SO_3.$$

Образующийся серный ангидрид SO_3 растворяют в концентрированной серной кислоте, которая при этом превращается в олеум; полученный олеум затем разбавляют водой

$$SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow H_2SO_4 \cdot SO_3,$$

$$H_2SO_4 \cdot SO_3 + H_2O \rightarrow 2H_2SO_4.$$

Использование серной кислоты в качестве растворителя SO_3 позволяет избежать образования паров H_2SO_4, появляющихся при непосредственном взаимодействии SO_3 с водой.

При другом используемом в промышленности методе окисления SO_2 в качестве катализатора применяют оксиды азота

$$NO_2 + NO + O_2 + 2SO_2 + H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow 2HOSO_2ONO,$$

$$2HOSO_2ONO + H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + NO + NO_2.$$

Образование и гидролиз нитрозилсерной кислоты $HOSO_2ONO$ в промышленных условиях осуществляется в освинцованных сосудах.

Азотную кислоту и нитраты получают окислением аммиака с помощью процесса Оствальда

$$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow[1000^\circ C]{Pt} 4NO + 6H_2O,$$

$$2NO + O_2 \xrightarrow{\text{на холоде}} 2NO_2,$$

$$3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO.$$

Диоксид азота NO_2 в присутствии воды подвергается диспропорционированию. Образующийся в качестве одного из продуктов оксид азота снова вводится в цикл для получения из него дополнительного количества NO_2.

Галогены неохотно вступают в реакцию с газообразным кислородом. Хотя некоторые оксиды галогенов удается синтезировать непрямыми методами, удобнее получать оксианионы галогенов в растворах. В элементарном состоянии галогены растворяются в основных растворах, образуя при комнатной температуре смесь галогенид- и гипогалогенит-ионов

$$X_2 + 2OH^- \rightarrow X^- + XO^- + H_2O.$$

При повышенной температуре продуктом реакции являются галогенаты

$$3X_2 + 6OH^- \rightarrow 5X^- + XO_3^- + 3H_2O.$$

Перхлораты образуются при термическом разложении хлоратов

$$4KClO_3 \xrightarrow{\Delta} KCl + 3KClO_4.$$

Осуществление всех этих процессов основано на том обстоятельстве, что в основном растворе оксианионам с низшей степенью окисления галогена соответствует максимальная окислительная способность.

Перманганат-ион получают действием сильных окислителей на ионы Mn^{2+} в кислом растворе

$$5PbO_2 + 2Mn^{2+} + 4H^+ \rightarrow$$

$$\rightarrow 5Pb^{2+} + 2MnO_4^- + 2H_2O,$$

$$5NaBiO_3 + 2Mn^{2+} + 14H^+ \rightarrow$$

$$\rightarrow 5Na^+ + 5Bi^{3+} + 2MnO_4^- + 7H_2O.$$

При окислении иона Cr^{3+} такими же окислителями образуется бихромат-ион. Более мягкие окислители обладают повышенной эффективностью в основном растворе

$$3HO_2^- + 2CrO_2^- \ [\text{или } 2Cr(OH)_4^-] \rightarrow$$

$$\rightarrow 2CrO_4^{2-} + H_2O + OH^-.$$

В то время как кислая среда благоприятствует отрыву атомов кислорода от оксианиона, основная среда благоприятно влияет на присоединение атомов кислорода к центральному атому. Ионы перманганата и бихромата служат в свою очередь двумя наиболее важными окислителями, используемыми для получения производных других элементов в высшей степени окисления.

Упражнения

А

20.1. Назовите следующие соединения:

$Ca_3(PO_4)_2$	$Mg(NO_2)_2$	$AlAsO_3$
$NaSbO_2$	$NaAlO_2$	Na_2BeO_2
Na_3CrO_3	K_2TeO_3	$Ba(IO_3)_2$
H_2SeO_4	LiBrO	

20.2. Запишите электронные формулы для следующих оксианионов:

BrO^-	SeO_4^{2-}	CO_3^{2-}
$(AsO_2^-)_x$	$Cr_2O_7^{2-}$	

20.3. На основании рассмотрения ионного заряда, приходящегося на каждый атом кислорода в оксианионах перечисленных ниже кислот, сделайте вывод о их силе (слабая кислота или сильная).

H_2SnO_2	H_2SnO_3	$HReO_4$
H_2BeO_2	H_6TeO_6	

Б

20.4. Вычислите pH для 0,1 М раствора H_3PO_4.

20.5. Вычислите pH для 0,1 М раствора $NaCl_2$.

20.6. Составьте полные уравнения реакций воды с каждым из перечисленных ниже твердых веществ, основываясь на предположении, что pH раствора поддерживается в области нейтральных значений. Укажите формулы продуктов для той их формы, которая преобладает в нейтральной среде.

Na_3AlO_3	Na_2SO_4	Na_3PO_4
$NaMnO_4$	Na_2CO_3	$(Na_2TiO_3)_x$

20.7. Составьте полные уравнения реакций в растворах, указанных в упражнении 20.6, при условии, что pH в них поддерживается в области нулевых значений (другими словами, при 1,0 М концентрации ионов H^+).

20.8. Составьте полные уравнения трех реакций, в которых участвуют различные окислители, где а) Cu превращается в Cu^{2+}; б) S превращается в SO_2.

20.9. Составьте полные уравнения полуреакций следующих процессов, протекающих в кислой среде:

а) $ClO_4^- \rightarrow Cl^-$, в) $SO_4^{2-} \rightarrow H_2SO_3$,

б) $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$, г) $H_3PO_4 \rightarrow P_4$.

20.10. Покажите, что константа равновесия для процесса

$$BaCO_3(\text{тв.}) + H^+ \rightleftarrows Ba^{2+} + HCO_3^-$$

представляет собой отношение произведения растворимости ПР для $BaCO_3$ к константе ионизации кислоты, содержащей ион бикарбоната. Вычислите растворимость $BaCO_3$ в растворе, где равновесная концентрация ионов H^+ поддерживается равной 0,1 моль/л.

20.11. Составьте последовательность полных уравнений для каждого из указанных ниже превращений:

а) $H_2S \rightarrow H_2SO_4$, в) $NH_3 \rightarrow HNO_3$, д) $Cr \rightarrow K_2Cr_2O_7$.

б) $Sn \rightarrow Na_2SnO_3$, г) $I_2 \rightarrow HIO_3$,

20.12. Объясните, почему при добавлении раствора $NaHCO_3$ к раствору $Al(NO_3)_3$ происходит образование осадка $Al(OH)_3$.

20.13. Каким должно быть геометрическое строение оксианинов с различными типами электронных структур, указанными в табл. 20.3?

20.14. Пользуясь данными, приведенными на рис. 20.3, оцените изменение свободной энергии для каждой из перечисленных ниже реакций при нормальных условиях:

а) $ClO_4^- + Cl^- + 2H^+ \xrightarrow{\text{в кислом растворе}} 2HClO_2$,

б) $4ClO_3^- \xrightarrow{\text{в кислом растворе}} 3ClO_4^- + Cl^-$,

в) $4ClO_3^- \xrightarrow{\text{в основном растворе}} 3ClO_4^- + Cl^-$,

г) $3ClO^- \xrightarrow{\text{в основном растворе}} ClO_3^- + 2Cl^-$.

В

20.15. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы связаны с соответствующими изменениями свободной энергии уравнением $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ (см. гл. 17). Изменение свободной энергии для любого превращения не зависит от того, посредством каких стадий осуществляется это превращение. Проиллюстрируйте справедливость этого утверждения на примере превращения ClO_4^- в Cl_2 двумя различными путями:

$$ClO_4^- \rightarrow ClO_3^- \rightarrow ClO_2^- \rightarrow ClO^- \rightarrow Cl_2\ ,$$

$$ClO_4^- \rightarrow Cl_2.$$

20.16. Несмотря на то что соединение $HBrO_2$ до сих пор не получено, некоторые его свойства можно предвидеть, основываясь на периодических закономерностях. Предскажите таким способом следующие показатели:

а) константу ионизации этой кислоты;

б) стандартный потенциал восстановительной полуреакции

$$6e^- + 6H^+ + 2HBrO_2 \leftrightarrows Br_2 + 4H_2O;$$

в) стандартный потенциал окислительной полуреакции

$$HBrO_2 + H_2O \leftrightarrows BrO_3^- + 3H^+ + 2e^-;$$

г) основываясь на предсказанных потенциалах восстановления и окисления, оцените стандартное напряжение электрохимического элемента, в котором протекает гипотетическая окислительно-восстановительная реакция

$$5HBrO_2 \leftrightarrows Br_2 + 2BrO_3^- + H_2O + 3H^+.$$

Должна ли кислота $HBrO_2$, если бы она могла быть получена, разлагаться в результате указанной реакции?

20.17. Отделение ионов Ba^{2+} от ионов Ca^{2+} можно осуществить осаждением $BaCrO_4$ из кислого раствора. Концентрация хромат-иона в растворе контролируется добавлением кислоты, как это видно из уравнения

$$HCrO_4^- \leftrightarrows H^+ + CrO_4^{2-}.$$

Константа ионизации этой кислоты $K_a = 5 \cdot 10^{-7}$. Вычислите значение pH, при котором из раствора, содержащего 0,1 моль/л Ba^{2+} и 0,1 моль/л Ca^{2+}, можно осадить максимальное количество $BaCrO_4$ без какого бы то ни было осаждения $CaCrO_4$. Произведение растворимости для $CaCrO_4$ равно $7{,}1 \cdot 10^{-4}$, а для $BaCrO_4$ $1{,}2 \cdot 10^{-10}$. Концентрацию $HCrO_4^-$ считайте равной 0,1 моль/л.

Список литературы

1. *Gleason G.I.*, "Nitric Acid in Rain Water", J. Chem. Educ., **50** (10), 718—719 (1973).
Обнаружение азотной кислоты в обычной дождевой воде.

21. ПОЛИМЕРНЫЕ ИОНЫ

Три последние главы были посвящены преимущественно химии простых ионных веществ. Такие вещества по большей части включают простые анионы и катионы, а также оксианионы, состоящие не более чем из четырех-пяти атомов, и поэтому их свойства сравнительно легко объяснить. Теперь мы перейдем к рассмотрению таких комбинаций ионов или молекул, которые обладают совершенно новыми свойствами, обусловленными главным образом намного большими размерами структурных частиц вещества и их большим молекулярным весом.

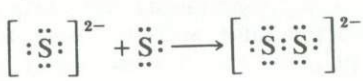
Подобные полимерные вещества, образованные двумя или большим числом повторяющихся структурных единиц — атомов или групп атомов,— чрезвычайно разнообразны по своей природе. Отдельные структурные единицы, называемые *мономерами*, могут связываться друг с другом в линейные цепочки либо образовывать двумерную (слоистую) или даже трехмерную структуру. Линейные полимерные анионы образуются простыми анионами, например сульфид-ионом. В пирите железа FeS_2 атомы серы соединены попарно, образуя полимерный анион S_2^{2-}. Эту частицу называют димерным полимером (или просто димером), поскольку она состоит всего из двух структурных единиц. В кристалле BaS_3 обнаруживается тример — трисульфидный ион S_3^{2-}, а в $(NH_4)_2S_5$ — пентасульфидный анион, называемый пентамером.

Простой оксианион, например ортофосфатный ион PO_4^{3-}, представляет собой мономерную структурную единицу, или моноядерный ион. При объединении двух таких структурных единиц возникает димерный (или биядерный) ион, как, например, пирофосфатный ион $P_2O_7^{4-}$. Встречаются триядерные и полиядерные оксианионы.

В данной главе мы познакомимся с неорганическими полимерами, в гл. 27 будут обсуждаться органические полимеры. (Органические полимеры включают пластические массы и резины, а также многие биологически важные вещества, такие, как белки и углеводы.)

21.1. Химическая связь в полимерных ионах

Связываясь в полимер, мономерные структурные единицы образуют друг с другом химическую связь, которая всегда имеет ковалентный характер (если бы эта связь была ионной, мы имели бы дело не с полимером, а с обычным ионным соединением). Например, можно представить себе, что образование дисульфидного иона происходит в результате возникновения донорно-акцепторной ковалентной связи между атомом серы и сульфид-ионом, другими словами, в результате реакции между льюисовой кислотой и льюисовым основанием



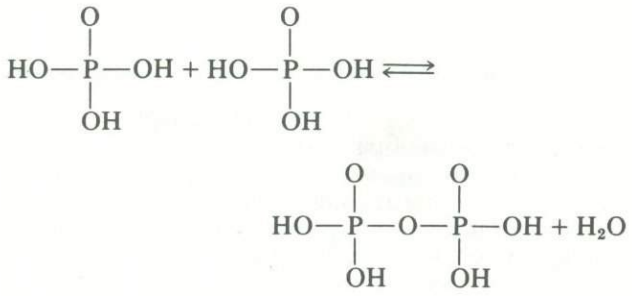
Присоединение новых и новых атомов серы к этому низшему полисульфидному иону может привести к образованию более высокополимерных сульфидных ионов.

Однако наиболее многочисленный класс неорганических полимеров составляют полимерные оксианионы, оксикатионы и гидратированные катионы. Образование полиоксианионов обычно происходит в результате реакции конденсации, при которой объединение мономерных структурных единиц сопровождается выделением молекул воды. В общем виде подобные реакции можно представить себе следующим образом:

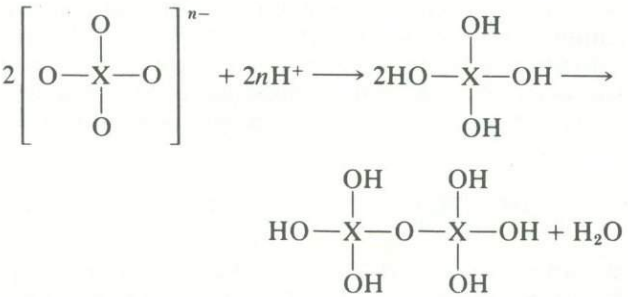


В частности, как это будет показано ниже, ортофосфорная кислота H_3PO_4 способна вступать в реакцию конденсации с образованием биядерной пирофосфорной кислоты $H_4P_2O_7$. При такой реакции не происходит изменения степени окисления атомов или типа их связи друг с другом. Подобные реакции состоят лишь в перестройке связей с образованием новых ионных или молекулярных частиц. В приведенном примере две

связи P—O и две связи O—H перестраиваются с образованием связей P—O—P и H—O—H. О сравнительной легкости такой перестройки связей свидетельствует малая величина теплового эффекта рассматриваемой реакции. В самом деле, в высококонцентрированных растворах H_3PO_4 и $H_4P_2O_7$ находятся в равновесии друг с другом (см. рис. 21.9), хотя это равновесие заметно сдвинуто в сторону образования димерной формы

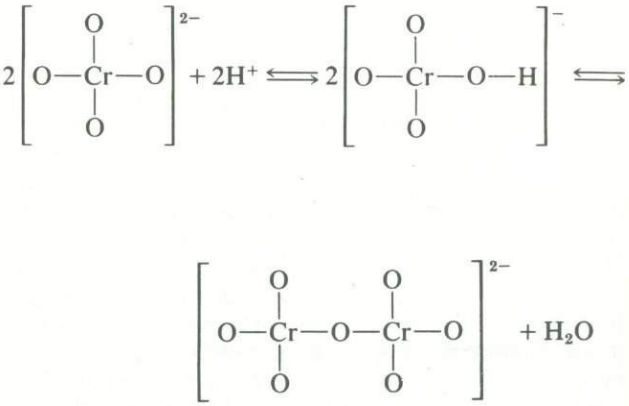


Нетрудно понять, что образование полимерных оксианионов в кислородсодержащих кислотах должно зависеть от кислотности среды, т. е. от величины ее водородного показателя pH. Степень полимеризации максимальна при низких значениях pH, когда в наличии имеется достаточное количество свободных протонов; при этих условиях отрицательно заряженные атомы кислорода в оксианионах способны превращаться в гидроксидные группы —OH, которые затем участвуют в реакции конденсации, приводящей к образованию полимерных ионов. В общей форме роль протонов в полимеризации оксианионов описывается уравнением



Именно таким образом происходит полимеризация ортосиликатного иона SiO_4^{4-} при добавлении кислоты к раствору силиката натрия. Эта реакция не заканчивается стадией димеризации; в результате реакции конденсации с участием нескольких групп —OH быстро образуются силикатные полимеры различной сложности (подробнее об этом см. в следующем разделе).

Полимеризация других оксианионов протекает гораздо проще. Например, хромат-ион полимеризуется следующим образом:

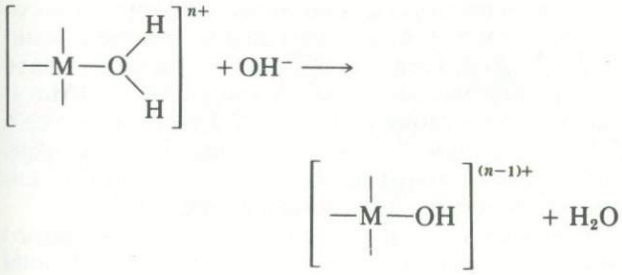


Оба равновесия в этой реакции быстро смещаются при изменении pH. Например, при pH = 7 равновесное отношение концентраций CrO_4^{2-} к $HCrO_4^-$ составляет приблизительно 3. При pH = = 4,7 это отношение становится равным 0,03, а при pH = 1 оно уменьшается до величины $3 \cdot 10^{-7}$. Таким образом, в кислой среде оксианионы хрома находятся преимущественно в форме бихромат-иона; в основной среде обнаруживаются главным образом простые хромат-ионы. В среде с очень высокой кислотностью образуются высшие полимеры хромат-иона, например трихромат-ион $Cr_3O_{10}^{2-}$ и тетрахромат-ион $Cr_4O_{13}^{2-}$. Образование этих полимеров происходит очень легко, причем они сосуществуют с низшими ионными формами в равновесной смеси, так что отделить тримеры или высшие полимерные ионы от простых оксианионов хрома чрезвычайно трудно.

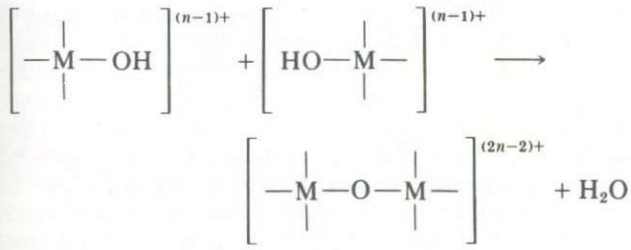
Различные формы оксианионов хрома резко отличаются друг от друга окраской: мономерный хромат-ион имеет желтый цвет, димерный ион — оранжевый, тример обладает темно-красной, а тетрамер — красно-коричневой окраской. Эта особенность оксианионов хрома объясняется происхождение его названия, которое по-гречески означает цвет.

Полимеризация гидратированных катионов происходит в результате химической реакции, напоминающей описанную выше для оксианионов. Однако в данном случае реакция конденсации облегчается в среде с высоким pH. Можно представить себе полимеризацию гидратированных катионов как двухстадийную реакцию. На первой стадии гидратированный катион реагирует с гид-

роксидным ионом

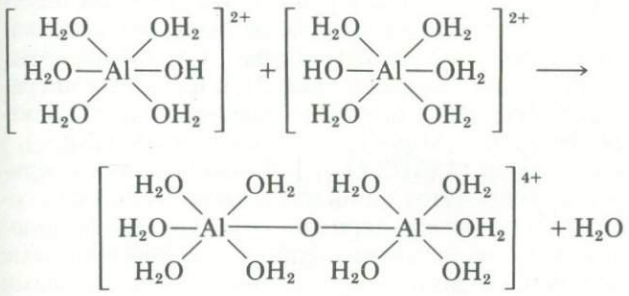


Затем две группы —OH, принадлежащие соседним оксикатионам, высвобождают молекулу воды и возникает полимерный ион



Этот процесс иллюстрируется на примере гидратированного катиона алюминия

$$Al(H_2O)_6^{3+} + OH^- \rightarrow Al(H_2O)_5OH^{2+} + H_2O.$$

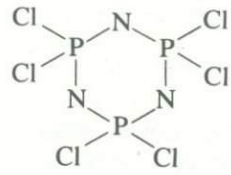


При полимеризации гидратированных катионов также не происходит изменения степени окисления атомов, и такие реакции сопровождаются лишь очень небольшими энергетическими эффектами.

Образование полимерных ионов может осуществляться в результате реакций конденсации, побочным продуктом которых не обязательно является вода. Например, при взаимодействии хлорида фосфора с хлоридом аммония в безводной среде выделяется HCl. Эта специфическая реакция приводит к образованию ряда полимеров, называемых фосфонитрилхлоридами:

$$nPCl_5 + nNH_4Cl \rightarrow (PNCl_2)_n + 4nHCl.$$

При $n = 3$ образуется тример $P_3N_3Cl_6$, обладающий циклической структурой



При нагревании эти циклические молекулы превращаются в линейный полимер, обладающий эластичными свойствами. Нити, изготовленные из полимера $(RNCl_2)_n$, где n имеет величину порядка 200, по упругости и другим свойствам напоминают обычную резину, но в отличие от нее легко гидролизуются в воде.

В результате реакции конденсации диборана с аммиаком происходит выделение молекулярного водорода

$$nB_2H_6 + 2nNH_3 \rightarrow (HB - NH)_{2n} + 4nH_2.$$

Таким образом, общим признаком реакций конденсации является высвобождение при взаимодействии между двумя мономерами небольшой молекулы, приводящее к образованию димеров или (в результате дальнейшей конденсации) полимеров.

Перейдем теперь к рассмотрению некоторых наиболее важных химических систем, состоящих из полимерных ионов и оксидов.

21.2. Силикатные полимеры

К числу силикатов относится большое разнообразие форм, начиная от простейших растворимых ортосиликатов (SiO_4^{4-}) и кончая полимерами с цепной либо с двумерной (или слоистой) и, наконец, с трехмерной каркасной структурами. Силикаты представляют собой наиболее распространенные в земной коре вещества, которые используются в различных практических целях. Здесь мы перечислим лишь некоторые аспекты их применения.

Многие силикатные полимеры широко распространены в природе в виде силикатных минералов, другие из них синтезируются в лабораторных условиях. Разнообразие и сложность силикатов на первый взгляд могут произвести ошеломляющее впечатление. Вместе с тем все они содержат в себе одну и ту же простейшую структурную единицу. Во всех обычных силикатах, начиная с простейшего ортосиликатного иона SiO_4^{4-} и кончая наиболее сложными силикатами, каждый атом кремния связан с четырьмя атомами кислорода в тетраэдрическую структур-

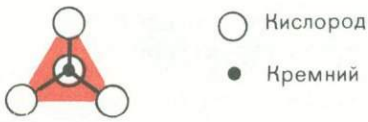


Рис. 21.1. *Кремнекислородный тетраэдр* SiO_4.

ную единицу SiO_4, показанную на рис. 21.1. Во всех без исключения силикатах кремний всегда находится в центре правильного тетраэдра, образованного связанными с ним атомами. Ион SiO_4^{4-} обнаруживается в протонированном виде в водных растворах, а также в некоторых минералах, например в фенаките (Be_2SiO_4) и виллемите ($ZnSiO_4$).

Чаще всего в состав силикатов входят полимерные ионы. Силикатный димер $Si_2O_7^{6-}$ образуется в результате конденсации ортосиликатных ионов

$$2SiO_4^{4-} + 2H^+ \rightarrow Si_2O_7^{6-} + H_2O.$$

Эта реакция, как и любые другие реакции поликонденсации силикатов, протекает более благоприятно в кислой среде. Ионы $Si_2O_7^{6-}$ присутствуют в минералах тортвейтите ($Se_2Si_2O_7$) и гемиморфите [$Zn_4(OH)_2Si_2O_7 \cdot H_2O$]. Силикатные тримеры встречаются в двух формах — линейной ($Si_3O_{10}^{8-}$) и шестичленной циклической ($Si_3O_9^{6-}$), состоящей из чередующихся атомов кремния и кислорода. Циклические структуры обнаружены в бенойтите ($BaTiSi_3O_9$) и волластоните ($Ca_3Si_3O_9$). Ион $Si_3O_9^{6-}$ можно рассматривать как тример метасиликатного иона SiO_3^{2-}. Метасиликатный ион не существует в виде мономера, он встречается только в полимерной форме. Структуры некоторых форм изолированных силикатных ионов показаны на рис. 21.2.

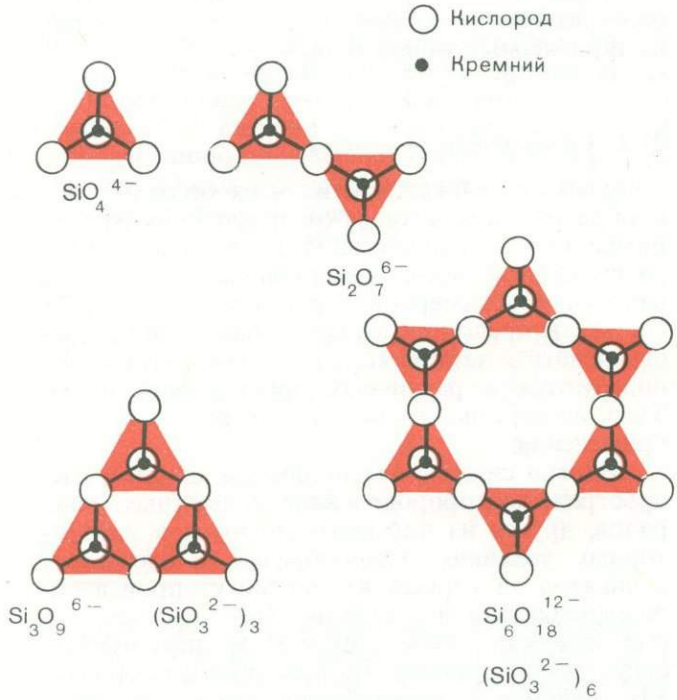


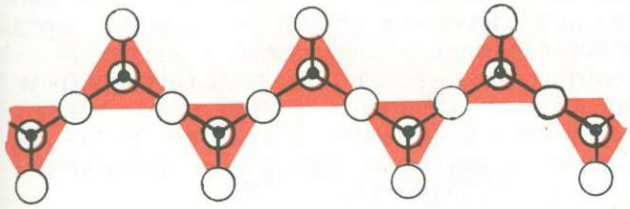
Рис. 21.2. *Силикатные ионы конечного размера.*

Дальнейшая полимеризация мономерного силикатного иона приводит к образованию иона $Si_6O_{18}^{12-}$, который можно представить также формулой $(SiO_3^{2-})_6$; этот ион встречается в драгоценном минерале берилле ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$). Отметим, что в этом соединении атомы бериллия и алюминия насыщают связи тех 12 атомов кислорода, каждый из которых связан лишь с одним атомом кремния. Структура иона $Si_6O_{18}^{12-}$ показана на рис. 21.2; двенадцатичленный цикл этого иона имеет гофрированную форму — силикатные тетраэдры направлены вершинами вверх от плоскости чертежа, а связывающие их атомы кислорода, наоборот, лежат ниже плоскости чертежа, в направлении от читателя. Каждый угол O—Si—O имеет «тетраэдрическое» значение (109°), а углы Si—O—Si также близки к этой величине. Таким образом, все члены 12-атомного цикла образуют гофрированную неплоскую структуру.

Помимо силикатных полимеров с изолированными структурами существуют еще два больших класса силикатов с бесконечными цепочками, пироксены и амфиболы. Структура этих полимеров показана на рис. 21.3. К числу минералов, содержащих пироксеновые цепочки, относятся энстатит ($MgSiO_3$), диопсид [$CaMg(SiO_3)_2$] и сподумен [$LiAl(SiO_3)_2$]. Формулы этих соединений описывают лишь их стехиометрический состав, но не молекулярную структуру. Амфиболовая цепь представляет собой две пироксеновые цепочки, связанные друг с другом мостиковыми атомами кислорода. Эти мостиковые атомы кислорода, приходящиеся по одному на каждые четыре атома кремния, объясняют различие между формулами пироксенов и амфиболов. Примером минерала, содержащего амфиболовую цепочку, является тремолит $Ca_2Mo_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2$ В цепочечных силикатах отдельные цепи обычно расположены параллельно друг другу и связаны одна с другой посредством катионов преимущественно ионными связями. Конкретный вид катионов не имеет почти никакого значения, их роль заключается лишь в обеспечении электронейтральности соединения.

При еще большей конденсации силикатных

а) Фрагмент пироксеновой цепочки $(SiO_3^{2-})_x$



б) Фрагмент амфиболовой цепочки $(Si_4O_{11}^{6-})_x$

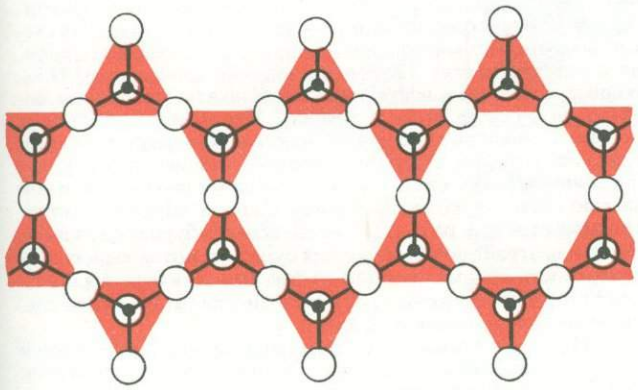


Рис. 21.3. *Бесконечные силикатные цепочки.*

анионов образуются слоистые структуры, фрагмент которых изображен на рис. 21.4. Как уже указывалось выше, силикатные тетраэдры обращены вершиной, в которой расположен ненасыщенный атом кислорода, в сторону читателя. К каждому из этих ненасыщенных атомов кислорода может присоединяться атом алюминия, который в свою очередь является частью слоистой структуры. На рис. 21.5 изображен общий вид слоистой структуры гидроксида алюминия $Al_2(OH)_6$, называемой гиббситом. Если кремнекислородный слой полностью присоединен к гиббситному слою кислородными мостиками (показанными на рис. 21.6 стрелками), получается структура наиболее распространенного глинистого минерала — каолинита (см. рис. 21.6). В этой структуре слой оксида кремния и гидроксида алюминия лежат параллельно дург другу и прочно связаны между собой. Интересно, что сходная геометрия двух таких слоев создает условия для практически одинаковых расстояний между связывающими их кислородными мостиками. На рис. 21.6 показаны относительные размеры атомов, образующих структуру каолинита, причем видно, что атомы кремния и алюминия встраиваются в пространство между атомами кислорода и гидроксидными группами.

Другими примерами силикатных полимеров со слоистой структурой являются глинистые минералы, называемые пирофиллитами и монтмо-

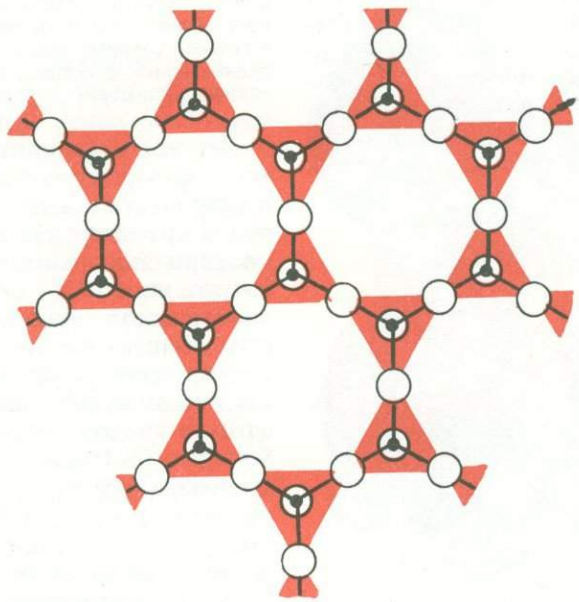


Рис. 21.4. *Слоистая структура силиката.*

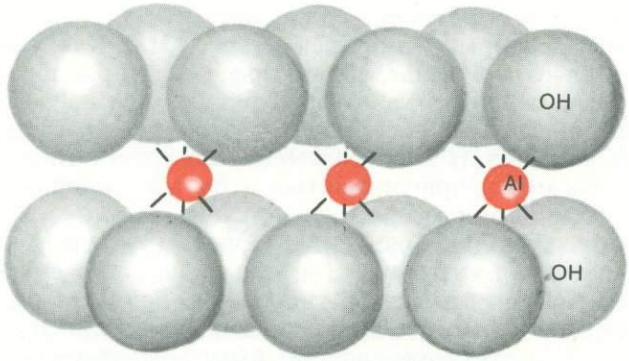


Рис. 21.5. *Полимер глинозема — гиббсит слоистой структуры.*

риллонитами. В этих минералах гиббситный слой гидроксида алюминия с двух сторон накрыт силикатными слоями. Гиббситный слой способен образовывать кислородные мостики в двух направлениях — вверх и вниз от листа — и, таким образом, слоистый кристалл состоит из трех слоев, прочно связанных друг с другом ковалентными связями.

Хотя в нашу задачу не входит подробное рассмотрение структуры глинистых минералов, отметим, что большинство из них обладают свойствами гигантских анионов. Отрицательный заряд появляется в алюмосиликатах в результате изоморфного замещения, когда атом одного сорта замещается атомом другого сорта с такими же размерами. Если атом алюминия замещается атомом магния, это не оказывает никакого влияния на прочность кристалла, однако магнию не хватает одного электрона для образования такого же числа ковалентных связей, какое способен образовывать алюминий. Возникает необходимость в дополнительном электроне, которым могло бы завершиться полузаполнение образующих связь валентных орбиталей. Этот дополнительный электрон и объясняет анионный заряд кристалла глины. Изоморфное замещение происходит в глинах в результате замены атомов кремния атомами алюминия. Во всех таких сложных силикатах нас главным образом интересует основная структурная единица — кремнекислородный тетраэдр SiO_4.

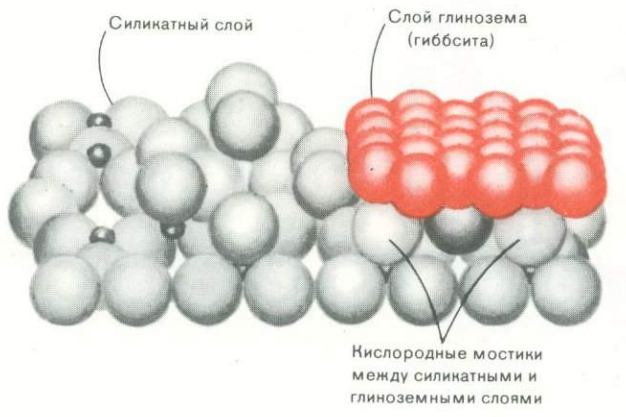


Рис. 21.6. *Структура каолинита.*

Природные силикаты с незапамятных времен применяются для изготовления глиняной посуды и кирпичей; химия керамических изделий по существу представляет собой химию плавления силикатных полимеров. В более позднее время природные силикаты стали использоваться для гидравлического цементирования (портландцемент), изготовления стекла, огнеупорных материалов (печная кладка), фарфора, кафеля и многих других технически важных материалов. Природные, а позднее и искусственные силикаты играют исключительно важную роль в технике. Например, существуют особые силикатные вещества, называемые разбухающими глинами, которые в больших количествах используют при бурении глубоких скважин. Эти глины являются основной частью составов, которые в смеси с водой образуют тиксотропный гель (см. разд. 29.7), называемый «буровой грязью». Эта грязь играет роль смазки для бура, и ее поток выносит на поверхность обломки породы из скважин. Для бурения обычной нефтяной скважины требуются многие тонны такой специально изготовляемой глины.

При изготовлении портландцемента образуются сложные анионные полимеры. Основными компонентами портландцемента являются негашеная известь (CaO), кремнезем (SiO_2) и глинозем (Al_2O_3), однако готовый цемент состоит из силикатов и алюминатов кальция. При замешивании цемента вода реагирует с его исходными компонентами. Быстрое «схватывание» портландцемента объясняется образованием гидратов, таких, как $Ca_3Al_2O_6 \cdot 6H_2O$, а также гидролизом $Ca_3Si_2O_5$, приводящим к образованию $Ca(OH)_2$ и более простого силиката кальция Ca_2SiO_4. Однако цемент продолжает созревать еще в течение нескольких месяцев, в течение которых в нем происходит дальнейший гидролиз силикатов и постепенное образование силикатных и алюминатных полимеров.

Вернемся к полимерным силикатным системам, которые, как мы уже знаем, образуются в результате последовательных реакций конденсации ортосиликатного иона. Из четырех атомов кислорода, входящих в группу SiO_4, в ортосиликатном ионе SiO_4^{4-} ни один не играет роль мостикового атома, однако в линейных или циклических силикатных полимерах одна треть атомов кислорода образует мостики Si—O—Si, а в простых силикатных листовых структурах две трети атомов кислорода образуют мостиковые связи Si—O—Si. Наконец, в трехмерных силикатных полимерах $(SiO_2)_x$ все атомы кислорода становятся мостиковыми. Таким образом, можно рассматривать кристалл кремнезема как окончательный продукт полной полимеризации силикатного мономерного аниона.

Кристаллы кремнезема иногда называют гигантскими молекулами, поскольку каждый такой

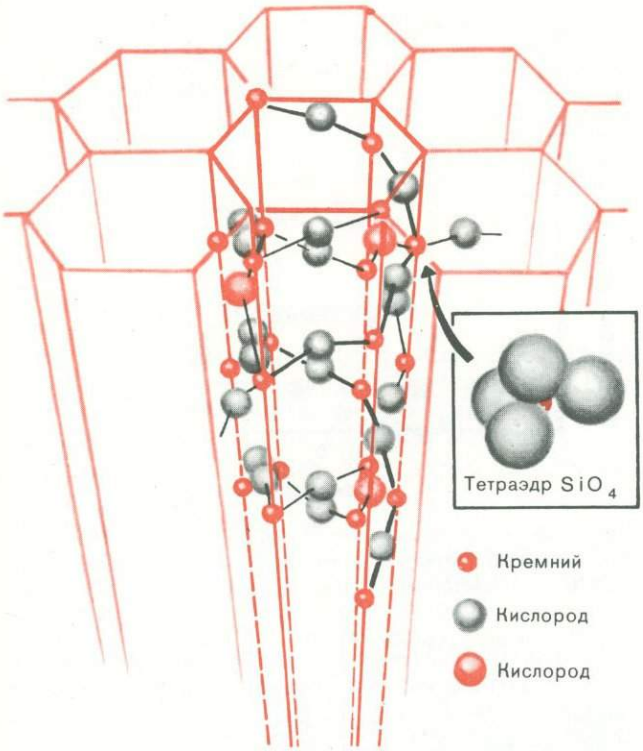


Рис. 21.7. *α-Кварц. Пара цепочек* Si — O — Si *образует двойную спираль, в которой атомы кремния располагаются шестиугольными «ступеньками». Обе спирали связаны друг с другом (на рисунке показаны несколько мостиковых атомов кислорода) и с соседними гексагональными «ступеньками».*

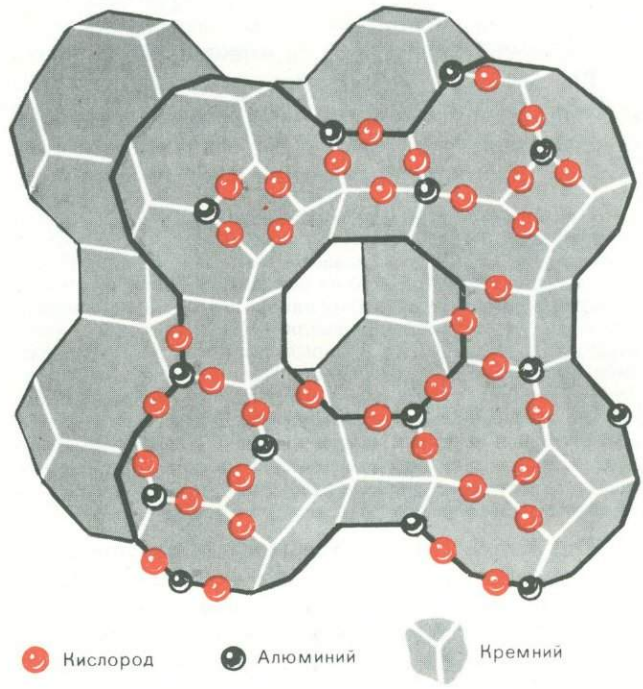
кристалл, весящий несколько граммов, представляет собой сплошное молекулярное образование, удерживаемое как единое целое обычными ковалентными связями. Существует несколько кристаллических форм оксида кремния, к числу которых относятся кварц (см. рис. 21.7) и кристобалит. В любой из этих кристаллических форм имеется трехмерный каркас, состоящий из кремнекислородных тетраэдров SiO_4, причем каждая вершина тетраэдра одновременно принадлежит и соседнему тетраэдру. В кристалле кварца эти тетраэдры соединены в спирали, напоминающие винтовую лестницу. Спирали расположены параллельно друг другу, и каждая из них связана с шестью окружающими ее соседними спиралями. Кристаллическая форма с правовинтовыми спиралями называется α-кварцем, а с левовинтовыми спиралями — β-кварцем.

Замещение в трехмерном силикатном полимере части атомов кремния атомами алюминия приводит к образованию таких минералов, как цеолиты и полевые шпаты. Такое замещение подобно изоморфному замещению в описанных выше слоистых силикатах. Избыточный отрицательный анионный заряд в замещенных кремнеземах может компенсироваться присутствием таких металлических ионов, как, например, K^+ или Ca^{2+}. Примерами полевых шпатов являются ортоклаз $K(AlO_2)(SiO_2)_3$ и анортит $Ca(AlO_2)_2(SiO_2)$.

Необычные свойства алюмосиликатов, называемых цеолитами, в последние годы привлекли к ним большое внимание. Хотя цеолиты встречаются в виде природных минералов, наиболее интересные из них легко получаются в лабораторных условиях. Нагретый раствор $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ смешивают с нагретым раствором $NaAlO_2SiO_3 \cdot H_2O$; образуется гель, из которого после выдерживания в течение часа при 100 °C выпадают белые кристаллы; эти кристаллы отфильтровывают, промывают холодной водой, а затем высушивают в течение 2 ч при 125 °C. Продукт имеет приближенную формулу $NaSiAlO_4 \cdot 2{,}3H_2O$.

Структура полученного цеолита, который часто называют молекулярным ситом или цеолитом 5 А, напоминает ряд «птичьих клеток», связанных друг с другом со всех шести сторон. Каждая клетка открывается в соседнюю клетку отверстием, позволяющим небольшим молекулам типа воды или линейных углеводородов проходить сквозь трехмерный каркас клеток. Благодаря этой особенности структуры подобные цеолиты способны абсорбировать большие количества веществ с малыми молекулами. Кроме того, цеолиты обладают катионообменными свойствами (см. рис. 12.13) и применяются в самых различных целях для удерживания катионов, способных замещать собственные катионы цеолита, находящиеся в обменных центрах. Для многих химических процессов, особенно в нефтехимической промышленности цеолиты оказываются исключительно хорошими катализаторами.

Расположение атомов кремния, кислорода и алюминия в цеолите 5А иллюстрирует следующий рисунок:



21.3. Фосфатные полимеры

Мономерный ортофосфатный ион полимеризуется таким же образом, как это описано в разд. 21.1; реакции конденсации благоприятствуют низкие значения pH и высокая концентрация мономера. При таких условиях образуются пирофосфорная и трифосфорная кислоты

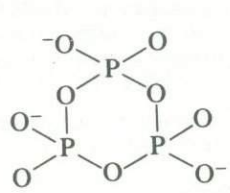
$$2H_3PO_4 \rightarrow H_4P_2O_7 + H_2O,$$
$$3H_3PO_4 \rightarrow H_5P_3O_{10} + H_2O.$$

Во всех полифосфорных кислотах и их солях фосфор тетраэдрически окружен четырьмя атомами кислорода. Тетраэдры связаны между собой общими атомами кислорода в полифосфатную цепь.

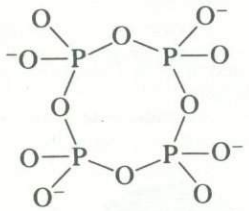
При очень высоких концентрациях ортофосфатный ион образует полимерные метафосфаты. В кислой среде реакция протекает по уравнению

$$xH_3PO_4 \rightarrow (HPO_3)_x + xH_2O.$$

Метафосфатный полимер может представлять собой тример или тетрамер. Установлено, что низшие фосфатные полимеры обладают циклической структурой, состоящей из метафосфатных групп:



циклотриметафосфат



циклотетраметафосфат

К ненасыщенным атомам кислорода могут быть присоединены протоны, либо они могут быть электрически нейтрализованы ионами металлов.

Применение метода хроматографии на бумаге позволило идентифицировать ряд метафосфатных полимеров общей формулы $(HPO_3)_x$. Использование этого аналитического метода заключается в том, что на поверхность обычного куска фильтровальной бумаги в углу наносится капля полимерной смеси. После высушивания капли край бумаги погружают в основной растворитель, который переносит по бумаге различные компоненты полимерной смеси с неодинаковой скоростью. Затем бумагу снова высушивают и погружают ее соседний край в кислый растворитель. Этот растворитель в свою очередь переносит различные фрагменты полимерной смеси вдоль бумаги с неодинаковой скоростью. В результате удается идентифицировать полимерные фрагменты вплоть до октаметафосфатного иона, как это показано на рис. 21.8.

Тип фосфатного полимера, образующегося при конденсации ортофосфатных ионов, зависит не только от их концентрации и pH среды, но и от температуры. К сожалению, здесь нет возможности остановиться на рассмотрении этого последнего фактора. Что же касается влияния концентрации, то оно весьма типично для конденсации оксианионов. В водных растворах, содержащих менее 72 вес.% P_2O_5, существует только ортофосфорная кислота (см. рис. 21.9). При наличии большего количества P_2O_5 начинают образовываться пирофосфорная $H_4P_2O_7$ и трифосфорная $H_5P_3O_{10}$ кислоты. При содержании P_2O_5 более 90 вес.% существуют лишь метафосфатные полимеры.



Рис. 21.8. *Разделение метафосфатных полимеров методом хроматографии на бумаге. (Ван Везер Дж. Фосфор и его соединения. Пер. с англ.— М.: ИЛ, 1962.)*

Полифосфаты и метафосфаты образуют растворимые координационные комплексы (см. гл. 23) с щелочными и щелочноземельными элементами. Комплексы щелочных металлов, например полиметафосфат натрия, не очень устойчивы, а щелочноземельные комплексы представляют собой вполне устойчивые соединения. Поэтому, например, изготовляемый в промышленных масштабах продукт, называемый

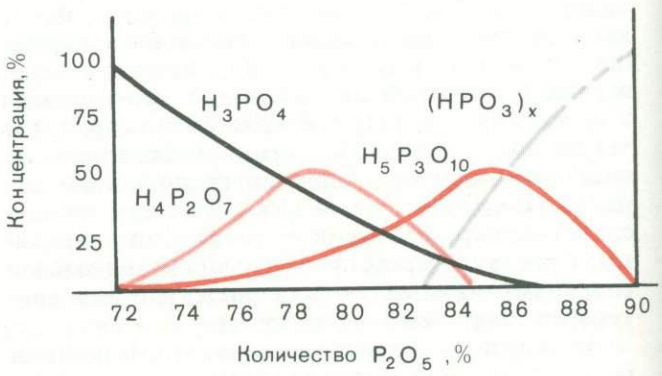


Рис. 21.9. *Состав концентрированных растворов фосфорной кислоты.* [*Hill A. J. Chem. Educ.*, **25**, *80 (1948).*]

гексаметафосфатом натрия (хотя, возможно, это неправильное название), используется как эффективный умягчитель воды благодаря своей способности образовывать устойчивые комплексы с ионами, присутствующими в «жесткой» воде, такими, как Ca^{2+} или Mg^{2+}. После того как образуются комплексные соединения Ca^{2+} и Mg^{2+}, эти ионы уже не могут помешать моющему действию мыла. Поскольку ионы кальция и магния выводятся из раствора, гексаметафосфат иногда называют *изолирующим агентом.*

21.4. Другие анионные полимеры

Помимо силикатных, фосфатных, сульфатных и хроматных полиоксианионов существуют еще, по крайней мере в растворах, полимерные молибдаты, вольфраматы, ванадаты и танталаты. Все они обладают сходной структурой — содержат связанные между собой тетраэдры или октаэдры. Различные полимерные формы, как правило, очень трудно изолировать и даже идентифицировать, так как они легко переходят друг в друга. При определенных условиях могут образовываться смеси веществ с различной степенью полимеризации. Мы уже отмечали, что хромат-ион образует исключительно устойчивый димер $Cr_2O_7^{2-}$, способный к дальнейшей полимеризации лишь при весьма жестких условиях. Напомним (см. разд. 20.7), что сульфат-ион также образует димер ($H_2S_2O_7$) при пропускании SO_3 через концентрированную серную кислоту (олеум).

Полимеризация ванадатного иона иллюстрирует зависимость подобного процесса от pH среды. При pH больше 12 из раствора могут осаждаться лишь соли ортованадатного иона. В диапазоне pH от 10,6 до 9,0 в осадок выпадают соли, содержащие ион $V_2O_7^{4-}$. При pH = 9,0 – 8,9 происходит дальнейшая полимеризация с образованием тетраванадата ($V_4O_{13}^{6-}$), а при pH = 7,0 – 6,8 образуются пентаванадаты ($V_5O_{16}^{7-}$). При еще меньших значениях pH происходит выпадение в осадок гидратированного пентоксида ванадия

$$VO_4^{3-} \overset{pH = 12 - 10,6}{\rightleftharpoons} V_2O_7^{4-} \overset{pH = 9,0 - 8,9}{\rightleftharpoons}$$

$$V_4O_{13}^{6-} \overset{pH = 7,0 - 6,8}{\rightleftharpoons} V_5O_{16}^{7-} \overset{pH = 6}{\rightleftharpoons} V_2O_5 \cdot xH_2O.$$

21.5. Катионные полимеры

Катионные полимеры с кислородными мостиками нередко образуются при обработке растворов гидратированных катионов основаниями. В качестве примера подобной реакции приведем взаимодействие $Fe(H_2O)_6^{3+}$ с ионом гидроксида, сопровождающееся реакцией конденсации

$$Fe(H_2O)_6^{3+} + OH^- \rightarrow Fe(H_2O)_5(OH)^{2+} + H_2O,$$

$$2Fe(H_2O)_5(OH)^{2+} \rightarrow \rightarrow (H_2O)_5FeOFe(H_2O)_5^{4+} + H_2O.$$

Образующийся димер и другие полимеры переходят друг в друга в результате установления множества равновесий, которые иллюстрируются следующими реакциями диссоциации и ассоциации:

$$(H_2O)_5Fe - O - Fe(H_2O)_5^{4+} \rightarrow \rightarrow (H_2O)_5Fe - O - Fe(H_2O)_4(OH)^{3+} + H^+$$

и

$$(H_2O)_5Fe - O - Fe(H_2O)_5^{4+} + H^+ \rightarrow \rightarrow (H_2O)_5Fe - \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{O}} - Fe(H_2O)_5^{5+}.$$

При последующей нейтрализации димера в результате отрыва протона от гидратных молекул воды может осуществляться реакция конденсации с образованием тримеров, тетрамеров и т.д. Окончательным продуктом является гидратированный оксид трехвалентного железа $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$, который образуется, когда полимер оказывается настолько большим, а его положительный заряд настолько диффузным, что становится возможным осаждение. Описанный процесс имеет довольно общий характер и не распространяется лишь на катионы очень активных металлов с низкими ионными потенциалами, а также на все те катионы, которые образуют сильные основания. Полимеризация наблюдается у гидратированных катионов таких непереходных металлов, как Be(II) и Al(III), у ионов переходных металлов — Sc(III), Zr(IV), Hf(IV), Cr(III), Mo(V), Fe(III), Co(III), Ni(II), Ru(IV)

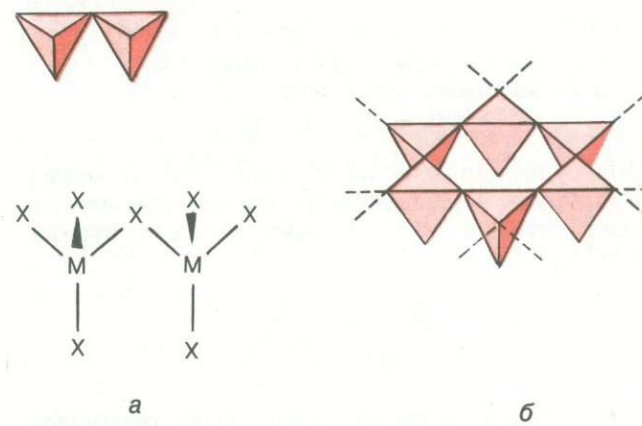


Рис. 21.10. *Конденсированные тетраэдрические структурные единицы.*

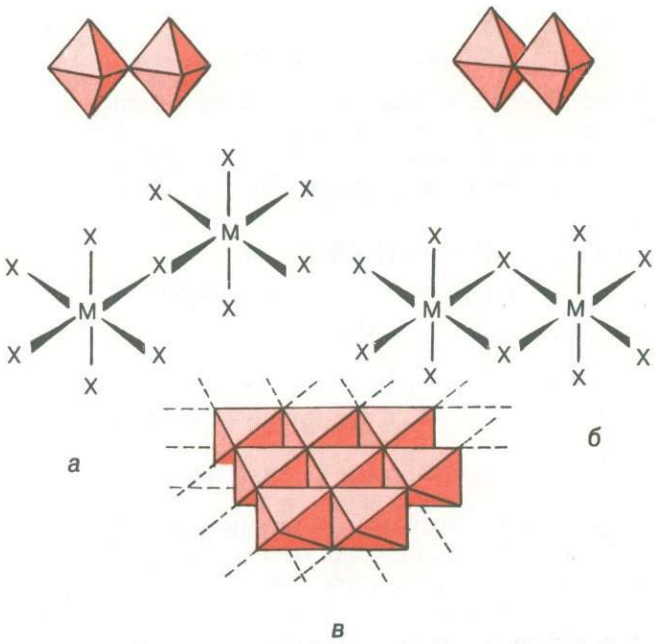


Рис. 21.11. *Конденсированные октаэдрические структурные единицы.*

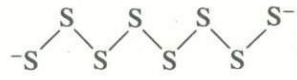
и Cu(II), у ионов *f*-элементов, а также у ионов постпереходных металлов, например Ga(III), In(III), Sn(II), Sn(IV), Pb(II), Sb(V) и Bi(III). Оксиды всех этих металлов, являющиеся окончательным продуктом конденсации гидратированных ионов, могут рассматриваться как полимеры. Как правило, их структурными единицами являются тетраэдры или октаэдры, нередко с двумя кислородными мостиками между каждой парой атомов металла, как показано на рис. 21.10 и 21.11.

21.6. Полимеры серы

Действие сульфидного иона на элементарную серу в основном растворе приводит к образованию полисульфидных ионов

$$S^{2-} + S_x \rightarrow S_{x+1}^{2-}.$$

Полисульфидные ионы обладают зигзагообразной структурой, состоящей из цепочки атомов серы; крайние атомы несут на себе отрицательный заряд



Длина такой цепочки может быть ограничена двумя атомами, как это имеет место в дисульфидном ионе S_2^{2-}, в других случаях цепочка может быть бесконечно большой. Строго говоря, истинным полимером является только дисульфидный ион. При большей длине цепочки повторяющейся структурной единицей является просто атом серы, ковалентно связанный с соседними атомами, как в элементарной сере. Полисульфиды отличаются от элементарной серы лишь концевыми отрицательными зарядами, имеющимися у полисульфидных полимерных ионов.

Аналогичный ряд веществ состоит из политионатных ионов, имеющих общую формулу $S_xO_6^{2-}$. Удалось выделить все такие ионы со значениями x от 2 до 6. Их структура показана на рис. 21.12.

21.7. Прочие неорганические полимеры

Установлено, что многие безводные соли простых анионов обладают полимерным строением в твердом состоянии. Мы приведем здесь всего один пример — галогениды меди. При обезвоживании $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (в струе HCl, чтобы избежать

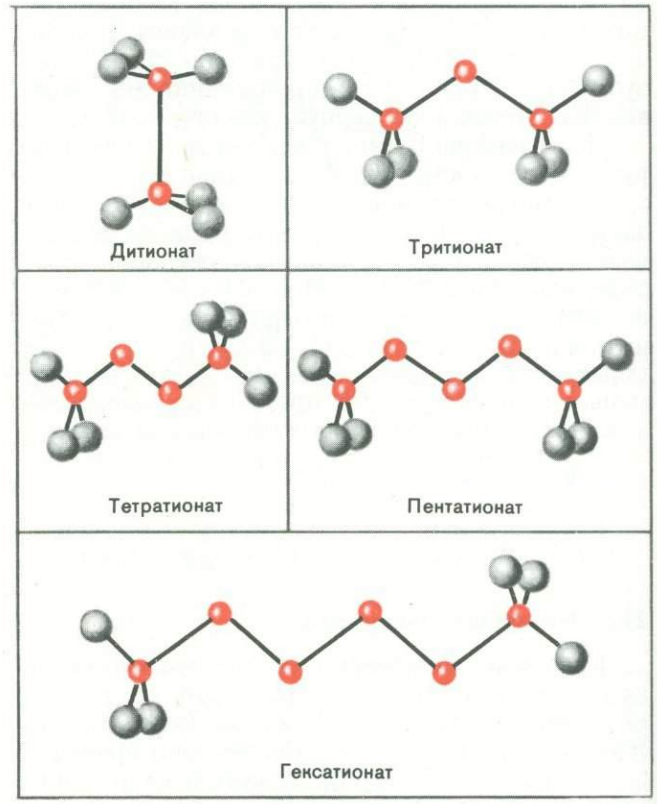


Рис. 21.12. *Структура политионатных ионов.*

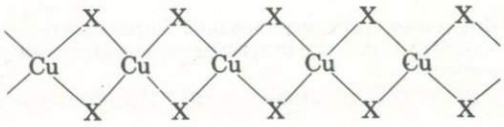


Рис. 21.13. *Структура галогенидов меди (*$CuCl_2$ *и* $CuBr_2$*).*

гидролиза) зелено-голубая окраска этой соли становится рыжевато-коричневой. Обезвоженное вещество состоит из цепочек, в которых каждый атом меди окружен четырьмя атомами хлора, образующими плоско-квадратную структуру (см. рис. 21.13). Аналогичную структуру имеет безводная соль $CuBr_2$.

Используя данное выше определение полимера в предельно широком смысле, следует причислить к полимерам даже простейшие молекулы типа O_2, N_2 и H_2, хотя степень полимеризации в них ограничена всего двумя или (в некоторых случаях) тремя атомами, как, например, в озоне O_3. Многие элементарные вещества, рассматриваемые в гл. 22, также могут быть отнесены к полимерным. Наконец, следует остановиться еще на одной группе веществ, образуемых неметаллическими элементами, которые можно рассматривать как димеры некоторой более простой структурной единицы, в большинстве случаев не существующей как самостоятельный мономер. Примерами подобных веществ являются гидразин H_2NNH_2, пероксид водорода HOOH, дифосфин H_2PPH_2, тетрафторид дибора F_2BBF_2 и тетрахлорид диазота Cl_2NNCl_2. Если в подобных случаях вообще можно говорить о полимеризации, то она ограничена образованием димеров.

Гидразин, одно из наиболее перспективных высокопродуктивных ракетных топлив, можно получить при взаимодействии Cl_2 с NH_3 в двухстадийном процессе

$$Cl_2 + 2NH_3 \rightarrow NH_2Cl + NH_4Cl,$$

$$NH_2Cl + 2NH_3 \rightarrow H_2N - NH_2 + NH_4Cl.$$

Большая теплота сгорания гидразина (– 148 ккал/моль) наряду с его довольно низким молекулярным весом объясняет интерес к этому веществу как к ракетному горючему будущего.

В качестве примера еще одного вещества, которое полимеризуется только до стадии образования димера, приведем оксид азота(IV) NO_2

$$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4.$$

На самом деле мономер и димер находятся в равновесии друг с другом как в жидком, так и в газообразном состояниях. При температурах, близких к комнатной, между коричневым NO_2 и бесцветным N_2O_4 быстро устанавливается равновесие, и о его смещении можно судить непосредственно, наблюдая за изменениями окраски смеси. Образованию димера благоприятствует понижение температуры; при повышении температуры, наоборот, возрастает концентрация коричневого мономера. В твердом оксиде азота(IV) почти полностью преобладает димер N_2O_4. Нетрудно понять, что димер является окончательным продуктом полимеризации NO_2, так как он обладает структурой $O_2N - NO_2$, препятствующей дальнейшей полимеризации. Связь $N - N$ в молекуле $O_2N - NO_2$ гораздо слабее и соответственно длиннее (1,75 Å) обычных связей $N - N$ (1,47 Å).

Упражнения

А

21.1. Запишите с помощью структурных формул уравнения реакций конденсации, в результате которых осуществляется гипотетическая полимеризация следующих веществ:

а) $2H_2CrO_4 \rightarrow H_2Cr_2O_7 + H_2O$,

б) $2H_3PO_4 \rightarrow H_4P_2O_7 + H_2O$,

в) $4H_3BO_3 \rightarrow H_2B_4O_7 + 5H_2O$,

г) $4H_2CrO_4 \rightarrow H_2Cr_4O_{13} + 3H_2O$,

д) $6H_2WO_4 \rightarrow H_6W_6O_{21} + 3H_2O$ (связанные октаэдры).

21.2. Запишите структурную формулу гексаметафосфата натрия $(NaPO_3)_6$.

21.3. При каких значениях pH можно получить истинный раствор силикатных ионов?

Б

21.4. Покажите с помощью структурных формул, каким образом могут соединяться друг с другом две параллельные пироксеновые цепочки, связанные мостиковыми ионами магния.

21.5. Укажите, какие ионы, содержащие хром, могут находиться в растворе хромата натрия при pH = 1. Содержание каких ионов в этом растворе максимально, а каких — минимально?

21.6. Сильные кислоты можно сохранять сколь угодно долго в стеклянной посуде, но основные растворы, например аммиак или гидроксид натрия, быстро разъедают стекло. Объясните, чем вызвано это различие, с учетом влияния pH среды на образование полимерных оксианионов кремния.

21.7. Оцените относительное содержание всех ионных и молекулярных частиц в водном растворе фосфорной кислоты, содержащем 80 вес.% P_2O_5. Запишите электронные формулы для всех оксианионов и полимерных ионов, находящихся в этом растворе.

21.8. Дитионитный ион $S_2O_4^{2-}$ имеет связь между двумя атомами серы и может рассматриваться как димер гипотетического тионитного иона SO_2^-. Предскажите возможную структуру тритионитного и тетратионитного ионов.

21.9. Одной из известных форм полимера $(HBNH)_n$, упоминавшегося в разд. 21.1, является тример $(HBNH)_3$ сравнительно низкого молекулярного веса. Изобразите возможную структурную формулу этого вещества.

В

21.10. Для превращения структуры слоистого силиката, типа изображенной на рис. 21.4, в структуру обычной глины, каолинита, требуется дополнительный слой гидратированного оксида алюминия. Изобразите поперечный разрез силикатного слоя, имеющего формулу Si_3O_8, присоединенного к слою гидроксида алюминия, с учетом того, что эти слои связаны друг с другом мостиковыми атомами кислорода, соединяющими атомы кремния и алюминия.

21.11. Возможно ли существование тиосиликатного иона SiS_4^{4-}, если судить о его структуре по ковалентным радиусам атомов?

21.12. Изобразите на рисунке структуру или изготовьте объемную модель ортоклаза, в котором $\frac{1}{4}$ атомов кремния замещена атомами алюминия. Каким образом встраиваются в эту структуру ионы калия?

Список литературы

1. *Sowerby D. B., Audrieth L. F.,* "Inorganic Polymerization Reactions", J. Chem. Educ., **37** (2), 86, 134 (1960). Неорганические полимеры серы, фосфора, бора и кремния.
2. *Slabaugh W. H.,* "Clay Colloids", Chemistry, **43** (4), 8 (1970). Структура и свойства глин – силикатных полимеров; их применение в быту и промышленности.

22. МЕТАЛЛЫ И НЕМЕТАЛЛЫ

Данная глава посвящена физическим и химическим свойствам чистых элементов и сходных с ними веществ. Строение этих веществ существенно отличается от рассмотренного нами ранее строения соединений с ионными и ковалентными связями. Металлические и неметаллические элементы существуют вследствие образования химической связи между одинаковыми атомами, что ограничивает число возможных молекулярных образований и способов расположения атомов в твердых веществах. Неметаллические элементы образуют неполярные ковалентные молекулы, начиная от двухатомных молекул типа H_2, O_2, N_2 или F_2 и кончая гигантскими молекулами элементарного углерода и кремния. Ко всем этим системам вполне применимы те критерии, определяющие устойчивость молекул, которые были изложены в гл. 7 и 8. В этих системах все валентные атомные орбитали с достаточно низкой энергией заполнены связывающими или несвязывающими электронами а, геометрия молекул определяется отталкиванием валентных электронных пар. Поскольку атомы благородных газов обладают устойчивым электронным строением, эти элементы существуют в виде одноатомных молекул. Многие неметаллические элементы способны существовать в одной из двух или даже нескольких аллотропных форм; в качестве примера можно привести углерод, существующий в виде алмаза и графита, а также кислород, элементарными формами которого являются O_2 и O_3 (озон). Размеры и строение молекул неметаллических элементов определяются теми же факторами, которые рассматривались в гл. 7 и 8. Некоторые из этих веществ будут подробно обсуждаться в разд. 22.5.

Строение и свойства твердых металлических веществ представляют особый интерес в том отношении, что их нельзя объяснить в рамках представлений о ковалентной или ионной связи. Ранее уже отмечалось (см. разд. 6.1), что как ионные, так и ковалентные вещества в твердом состоянии являются плохими проводниками тепла и электричества (свойства, типичные для изоляторов). Твердые вещества ионного типа обладают характерной хрупкостью. Как ионные, так и ковалентные вещества могут быть бесцветными, но могут и обладать самой разнообразной окраской, зависящей от наличия в них определенных ионов или молекул. В отличие от всего этого металлы хорошо проводят тепло и электричество, обладают пластичностью и ковкостью и имеют характерный «металлический» блеск. Почти у всех металлов зеркально серебристая поверхность, и лишь несколько из них, в частности медь и золото, обладают яркой окраской. Любая модель внутреннего строения твердых металлов должна быть способной удовлетворительно объяснить все эти наблюдаемые свойства.

Изучая в начале данного курса строение атомов различных элементов, мы сосредоточивали внимание на свойствах отдельных, изолированных атомов — их электронной структуре, энергии ионизации, атомных и ионных радиусах и т. п. Попытаемся теперь разобраться в особенностях строения и свойств больших групп атомов, расположенных в непосредственной близости друг к другу. Известно, например, что магнитная восприимчивость изолированного атома или иона определяется наличием в его электронной оболочке неспаренных электронов (см. гл. 5). Однако в том случае, когда поблизости друг от друга находится большая совокупность атомов, как это имеет место в твердых металлах, взаимодействие между атомами способно существенно изменить их важнейшие свойства. При наличии в кристаллической решетке железа достаточно большого числа атомов этот металл приобретает ферромагнитные свойства, которыми не обладают ни соединения железа, ни растворы, содержащие его ионы. Учитывая эту особенность твердых веществ, обусловленную взаимодействием их атомов, рассмотрим расположение атомов в кристаллической решетке твердых металлов и познакомимся с теорией взаимодействия их электронов. Кроме того, в данной главе мы обсудим еще строение и свойства сплавов, так как они довольно близки в этом отношении к чистым металлам.

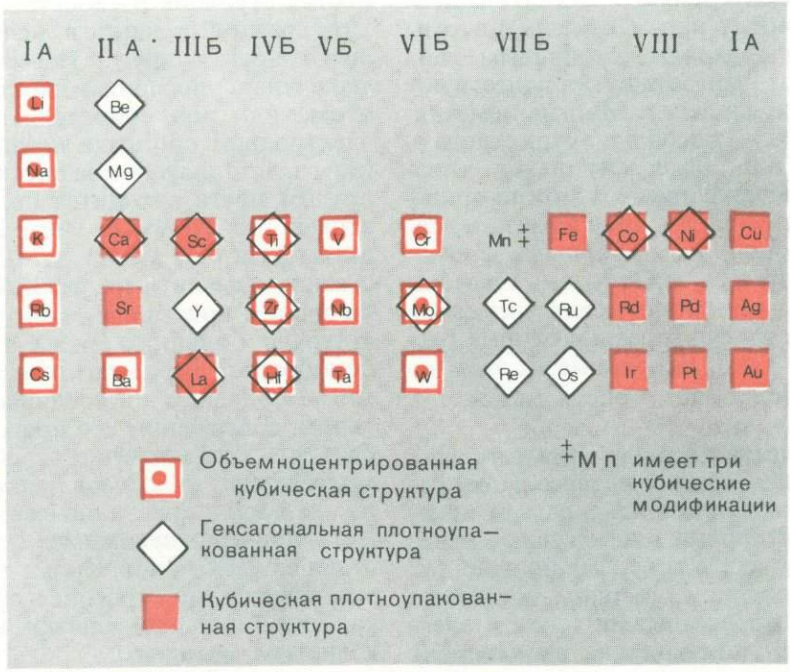
22.1. Строение металлов

Поскольку кристаллическое строение металлов тесно связано с рядом их важнейших свойств, целесообразно предпослать дальнейшему изложению краткий обзор строения металлов. Чаще всего у металлов встречаются структуры трех следующих типов (рис. 22.1): 1) кубическая плотноупакованная, 2) гексагональная плотноупакованная и 3) объемноцентрированная кубическая. Как показывает приведенная ниже диаграмма, между кристаллическим строением металлов и их положением в периодической системе существует довольно четкая взаимосвязь. Например, все щелочные металлы обладают объемноцентрированной кубической структурой; такую же структуру имеет большинство переходных металлов IV, V и VI групп. Металлы VIII и IБ групп обычно имеют кубическую плотноупакованную структуру, однако некоторые из них, как, впрочем, и другие металлы, могут существовать в нескольких модификациях, отличающихся типом структуры; например, железо, помимо кубической плотноупакованной структуры, может обладать объемноцентрированной кубической структурой. На приведенной здесь диаграмме указаны наиболее распространенные типы структуры металлов.

Наличием двух кристаллических форм железа, объемноцентрированного кубического альфа-Fe и кубического плотноупакованного гамма-Fe, объясняется странная картина, которую можно наблюдать в сельской кузнице. Когда раскаленную железную подкову вынимают из горна и дают ей остыть на воздухе, ее ярко-красное свечение постепенно тускнеет, но внезапно снова сильно вспыхивает, после чего уже окончательно угасает. При остывании раскаленное железо проходит через точку перехода (при 910 °C), в которой γ-Fe превращается в α-Fe. Этот переход является экзотермическим, и выделяющееся тепло обусловливает возобновление темно-красного свечения остывающего железа. Указанное фазовое превращение сопровождается также уменьшением плотности железа, так как структура α-Fe не относится к плотноупакованным.

Резкое изменение свойств железа при фазовом превращении можно продемонстрировать в химическом кабинете, пропуская электрический ток через длинный кусок натянутой железной проволоки (например, через фортепианную струну). В затемненном помещении хорошо видно, как проволока раскаляется докрасна; затем ей дают остывать, и точка фазового перехода наблюдается в момент возобновления свечения проволоки. Если проволока натянута горизонтально, одновременно с возобновлением ее свечения обнаруживается появление хорошо заметного прогиба, который свидетельствует о том, что фазовый переход сопровождается изменением плотности железа. Удерживая часть проволоки в горизонтальном положении небольшим постоянным магнитом, можно также убедиться, что при нагревании железа при температуре около 700 °C происходит переход из магнитной α-фазы в немагнитную β-фазу — при этой температуре проволока отрывается от магнита.

Как показывает рис. 22.2, оба типа плотноупакованных структур — кубическая и гексагональная — характеризуются одинаковым расположением атомов в пределах одной кристаллической плоскости, однако они отличаются способом че-



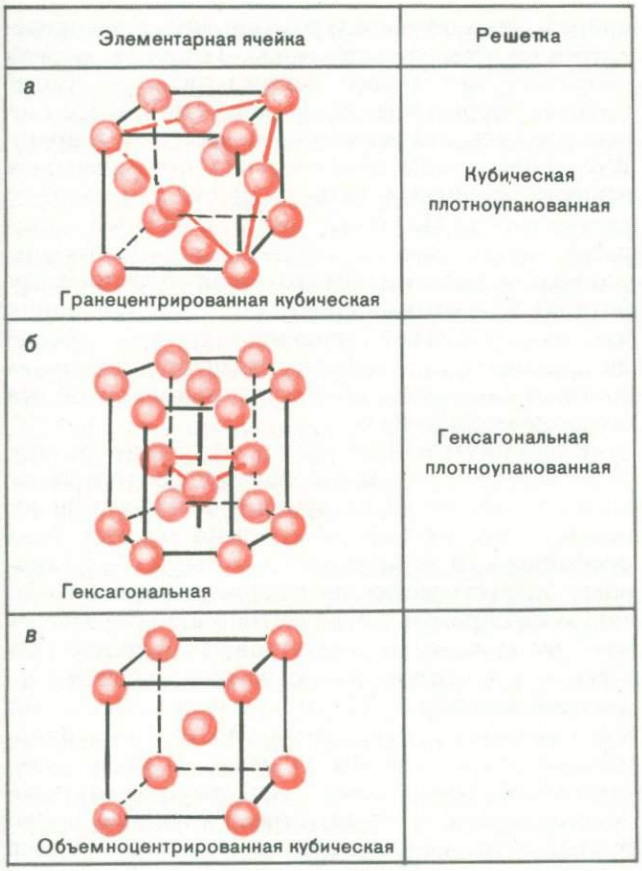


Рис. 22.1. *Кристаллические структуры металлов.*

редования таких плоскостей (см. рис. 10.17). Вследствие этого отличаются и элементарные ячейки указанных структурных типов кристаллов и другие кристаллические плоскости внутри них. В кубической плотноупакованной структуре имеются четыре набора эквивалентных параллельных плоскостей. Они образуются четырьмя диагональными плоскостями, одна из которых показана на рис. 22.1,*а*. В гексагональной плотноупакованной структуре имеется всего один набор эквивалентных плоскостей — горизонтальные плоскости, изображенные на рис. 22.1,*б*. Это объясняет тот факт, что хотя длина связи и плотность у металлов, относящихся к обоим типам плотноупакованных кристаллических структур, могут быть довольно близкими, их пластичность и ковкость связаны с конкретным типом кристаллической структуры. Например, Cu, Ag, Au и γ-Fe, обладающие кубической плотноупакованной структурой, характеризуются высокой пластичностью и хорошей ковкостью, а Cr, V и Mo, имеющие кубическую объемноцентрированную либо гексагональную плотноупакованную структуру, обладают значительно меньшей пластичностью и ковкостью. Вместе с тем щелочные металлы с кубической объемноцентрированной структурой имеют небольшую плотность и настолько мягки, что их можно легко резать ножом. Низкая плотность этих металлов указывает на то, что их кристаллическая структура характеризуется значительно большими межатомными расстояниями по сравнению с большинством остальных металлов; вследствие этого, а также из-за наличия у атомов щелочных металлов относительно небольшого числа валентных электронов межатомные связи в их кристаллах оказываются довольно слабыми.

Рассмотрим теперь основы теории электронного строения металлов. Представим себе, что отдельные, изолированные атомы конденсируются в твердую фазу; при этом электроны на орбиталях сближающихся атомов начинают взаимодействовать друг с другом. Сильнее всего взаимодействуют между собой электроны, находящиеся на самых внешних атомных орбиталях, способных эффективно перекрываться с такими же орбиталями соседних атомов. Особый интерес представляют энергетические подуровни валентной электронной оболочки, которые существенно изменяются по сравнению с изолированными атомами. Их изменение схематически изображено на примере металлического натрия на рис. 22.3. Правая часть рисунка показывает, что происходит при расстоянии между атомами порядка 20 Å, которому соответствует набор энергетических уровней изолированных атомов натрия, напоминающий набор уровней атома водорода, который изображен на рис. 5.4. На рис. 22.3 показаны лишь три самых верхних энергетических подуровня атомов натрия. При большем сближении атомов взаимодействие между их орбиталями усиливается, и в результате возникает совокупность очень близких друг к другу энергетических уровней; расстояния между этими уровнями настолько малы, что вся их совокупность образует практически непрерывную *зону*. При равновесном межъядерном расстоянии r_0, характерном

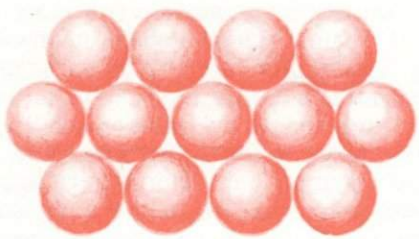


Рис. 22.2. *Плотноупакованный слой шаров.*

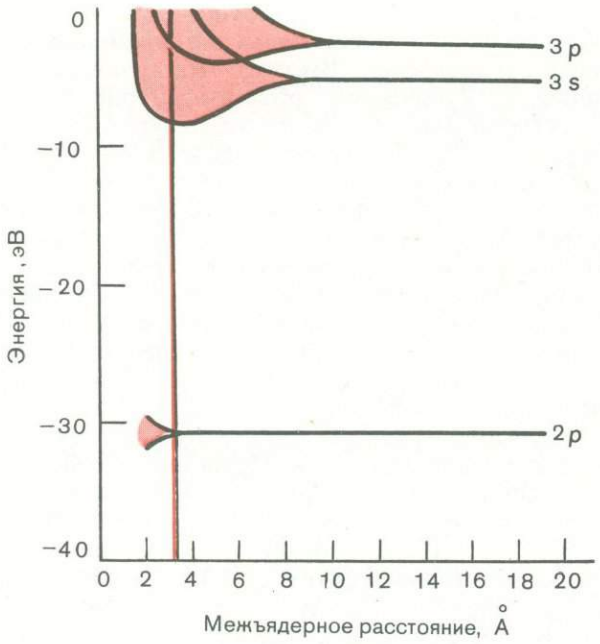


Рис. 22.3. *Энергетические уровни электронов в металлическом натрии.*

для твердого натрия, валентные подуровни образуют *валентную зону*. При таком межъядерном расстоянии более низкий энергетический 2*p*-подуровень (и еще более глубокие подуровни) сохраняет тот вид, который он имел в изолированном атоме натрия, но если бы атомы сблизились еще больше, он также стал бы взаимодействовать с орбиталями соседних атомов. Следует подчеркнуть, что энергетические зоны принадлежат кристаллу как единое целое и не относятся к его отдельным атомам. Вся совокупность валентных электронов кристалла располагается на подуровнях его валентной зоны.

Аналогичные взаимодействия происходят и между атомами других твердых веществ. Для любого кристалла можно построить валентную зону, образованную валентными атомными орбиталями. Однако металлы отличаются от всех остальных твердых веществ тем, каким образом их электроны заполняют тесно расположенные энергетические подуровни внутри зоны. Металлы обладают сравнительно небольшим числом валентных электронов, и поэтому их валентная зона оказывается заполненной лишь частично. Поскольку, например, у атомов натрия имеется всего по одному валентному электрону, в металлическом натрии они заполняют лишь часть энергетических уровней валентной зоны. При температуре абсолютного нуля эти электроны занимали бы только самые низкие уровни зоны, но при обычных температурах они могут распределяться по всем уровням зоны. Тепловая энергия позволяет электронам перескакивать на более высокие энергетические уровни, так как все они расположены чрезвычайно близко друг к другу. В отличие от металлов у ионных и ковалентных веществ валентные зоны полностью заполнены электронами. На подуровнях валентной зоны размещается ровно столько же электронов, сколько их может поместиться на валентных орбиталях всех атомов кристалла. Если у изолированных молекул или ионов все валентные орбитали заполнены электронами, у вещества в твердом состоянии окажется полностью заполненной вся его валентная зона.

Еще одним весьма важным отличием металлов от других кристаллов является расположение *зоны проводимости*, следующей за валентной зоной и более высокой, чем она, по энергии. Зона проводимости образуется из незанятых электронами энергетических подуровней атомов точно таким же образом, как валентная зона образуется из занятых валентных подуровней. В кристаллах металлов зона проводимости перекрывается с валентной зоной (рис. 22.4,*а*); другими словами, эти зоны создают непрерывный ряд тесно расположенных энергетических уровней. Термин «зона проводимости» означает, что электроны с соответствующими ей энергиями способны легко высвобождаться из-под влияния отдельных ядер и перемещаться по всему кристаллу. В твердых металлах при обычных температурах валентные электроны распределяются не только по валентной зоне, но и по нижним уровням зоны проводимости. При наличии внешнего напряжения, приложенного к кристаллу металла, электроны

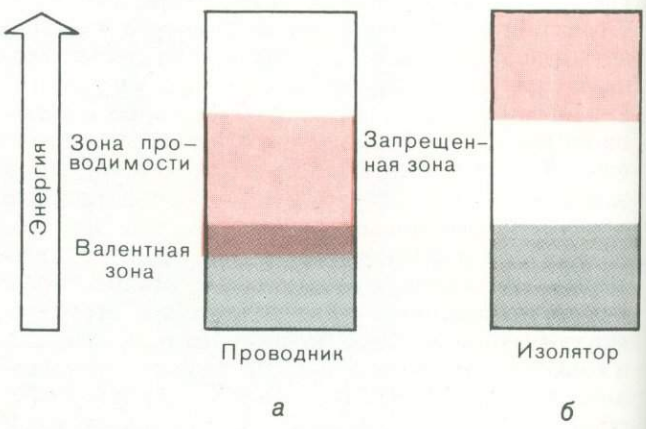


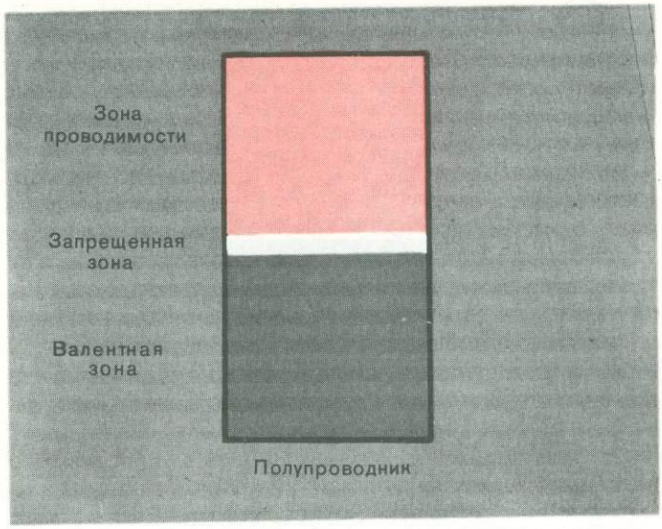
Рис. 22.4. *Зонная структура энергетических уровней электронов в проводниках и изоляторах.*

перескакивают на более высокие уровни в пределах этой зоны (это возможно благодаря небольшому числу находящихся на них электронов), где они могут перемещаться практически свободно, перенося электрические заряды через весь кристалл.

В ионных и ковалентных кристаллах зона проводимости образуется из атомных орбиталей, имеющих намного большую энергию по сравнению с валентными орбиталями (они принадлежат энергетическому уровню, следующему по энергии за уровнем валентной оболочки), вследствие чего между валентной зоной и зоной проводимости возникает большая *запрещенная зона* (рис. 22.4,*б*). Зона проводимости оказывается пустой, так как тепловой энергии недостаточно для ее заселения электронами. Вместе с тем валентная зона полностью заполнена электронами, и поэтому они лишены свободы перемещения. Электроны не могут перемещаться вдоль кристалла, даже если к нему прикладывается высокое напряжение, поэтому подобные вещества называются *изоляторами*. Разумеется, при очень высоких температурах или чрезвычайно больших напряжениях может наступить пробой изолятора, подобно тому как это бывает при проскакивании искр в воздухе. В таких условиях электроны приобретают достаточную энергию, чтобы перескочить через запрещенную зону, и создают проводимость. Однако в этих случаях нередко происходит полная ионизация и разрушение изолятора.

Зонная структура электронных энергетических уровней в полупроводниках имеет промежуточный характер между описанными выше для проводников (металлов) и изоляторов (ионных и ковалентных твердых веществ). Особенность полупроводников заключается в том, что у них сравнительно небольшая ширина запрещенной зоны, разделяющей валентную зону и зону проводимости. Вследствие этого даже при довольно незначительном повышении температуры электроны получают возможность перескакивать через запрещенную зону и оказываются в зоне проводимости. В некоторых случаях переход электронов в зону проводимости осуществляется в результате поглощения света, что приводит к появлению фотопроводимости (см. рисунок).

Электропроводность металлов мало изменяется в зависимости от температуры, поскольку увеличение заселенности их зоны проводимости компенсируется возрастающими при повышении температуры колебаниями кристаллической решетки, которые мешают продвижению электронов. В отличие от этого электропроводность полупроводников зависит от появления в их зоне проводимости даже небольшого числа электронов. Такая электропроводность быстро увеличивается при повышении температуры в результате возрастания заселенности зоны проводимости и одновременного образования вакансий, или «дырок», в валентной зоне. В дефектных кристаллах (см. разд. 10.7) электропроводность еще больше увеличивается в результате введения примесей, обладающих избыточными электронами, которые заселяют зону проводимости, либо примесей с дефицитом электронов, что приводит к образованию дырок в валентной зоне. Наличие дырок в валентной зоне позволяет остальным ее электронам



перемещаться по кристаллу подобно электронам зоны проводимости.

Зонная модель позволяет также объяснить присущий всем металлам специфический блеск. Электроны металлического кристалла способны поглощать световую энергию, переходя на более высокие энергетические уровни в валентной зоне или в зоне проводимости, после чего они сразу же испускают свет, возвращаясь на более низкие уровни. Наличие большого числа чрезвычайно близких энергетических уровней приводит к тому, что свет, падающий на металлический кристалл, практически полностью отражается им. Это и объясняет, почему все металлы имеют характерную зеркально-серебристую поверхность. При облучении металла светом с достаточно большой энергией (частотой) электроны могут полностью отрываться от его поверхности. Это явление получило название *внешнего фотоэлектрического эффекта*.

В последнее время объектом пристального внимания стали свойства металлов при предельно низких температурах и их использование в практических целях. При охлаждении приблизительно до 4 К с помощью жидкого гелия таких металлов, как олово, свинец или ртуть, электрическое сопротивление их почти полностью исчезает. Говорят, что при столь низких температурах металлы становятся *сверхпроводниками*, и именно это вызывает интерес к некоторым мало примечательным в других отношениях металлам. Использование явления сверхпроводимости сулит большие перспективы в создании мощных электродвигателей и электромагнитов, линий электропередач и скоростных поездов на магнитной подушке, движущихся без трения.

Если, например, в обмотке сверхпроводящего магнита возбуждается электрический ток, он самостоятельно продолжает течь в ней долгое время, несмотря на то что вокруг магнита создается магнитное поле. Поскольку у металлов в сверхпроводящем состоянии нет сопротивления, энергия электрического тока не расходуется на нагревание проводников (отсутствуют потери, связанные с сопротивлением), и это

делает необычайно высокой эффективность преобразования электрической энергии в другие формы. Установлено, что сплавы типа NbTi, Nb_3Sn и NbZr обладают гораздо лучшими сверхпроводниковыми свойствами, чем чистые металлы, в особенности в сильных магнитных полях.

Уже доказана высокая эффективность применения мощных электромагнитов, в которых используется явление сверхпроводимости. Так, например, сверхпроводящий магнит, используемый для пузырьковой камеры при исследовании космического излучения в Аргоннской лаборатории, настолько эффективнее обычного электромагнита с железным сердечником, что экономия от его эксплуатации составляет около полумиллиона долларов в год; стоимость же изготовления магнитов обоих типов приблизительно одинакова. Затрачиваются большие усилия, чтобы применить явление сверхпроводимости к решению важных транспортных проблем и проблем передачи энергии.

22.2. Сплавы

Перейдем теперь к изучению веществ, получающихся при смешивании двух или нескольких металлов и известных под названием *сплавов*. Если бы мы располагали всего 40 или чуть большим числом наиболее распространенных металлов в чистом состоянии и могли использовать только их свойства, современная техника оказалась бы чрезвычайно ограниченной в своих возможностях, однако путем смешивания двух или нескольких металлов удается получить весьма разнообразные сочетания свойств. Большое влияние на свойства чистых металлов оказывает также введение в них даже незначительных количеств неметаллических примесей — углерода, кремния или бора. Например, медь, которая в чистом состоянии представляет собой мягкий, ковкий металл, при введении в нее приблизительно 1% бериллия становится гибкой и упругой.

Различные типы сплавов зависят от характера взаимодействия входящих в них металлов. Многие сочетания металлов образуют жидкие растворы. Это означает, что соответствующие металлы в расплавленном состоянии взаимно растворимы друг в друге в широком диапазоне концентраций. После того как эти жидкие растворы, остынув, превратятся в твердые вещества, они могут: а) остаться полностью однородными растворами, б) образовать две или несколько фаз, т. е. кристаллы одного металла окажутся равномерно распределенными в объеме другого металла. или в) образовать интерметаллические соединения. Хотя между тремя указанными типами твердых сплавов существует много промежуточных случаев, нам придется ограничить рассмотрение только этими простейшими возможностями.

Способность образовывать твердые растворы, т. е. сплавы типа «а», обнаруживают металлы, сходные друг с другом по электроотрицательности, атомным радиусам и химическим свойствам. Например, такие пары металлов, как Na — K, Cu — Ag, Ag — Au, Ni — Pd или Sb — Bi, могут быть использованы для получения сплавов с любым соотношением компонентов.

Сплавы типа твердых растворов имеют структуру, промежуточную между двумя предельными возможностями — полным порядком и полным беспорядком. В расплавленном состоянии у таких сплавов преобладает беспорядочное расположение атомов их компонентов. Оно может сохраняться и при отверждении сплава, однако, если атомам удается найти более устойчивые положения, образуя некоторое подобие кристаллической решетки, возникает та или иная степень упорядоченности. На рис. 22.5 сопоставлены совершенно неупорядоченная решетка, состоящая из атомов двух сортов, и полностью упорядоченная решетка из таких же атомов. Упорядоченная решетка сплава типа твердого раствора иногда называется суперрешеткой, поскольку ее можно представить себе как наложение решетки из атомов A на решетку из атомов B.

Нетрудно понять, что образование суперрешетки более вероятно для сплавов типа твердых растворов, состоящих из равного числа атомов двух металлов, однако она может возникать и при других соотношениях компонентов, если этому благоприятствует характер образующейся решетки. Суперрешетки с гранецентрированной кубической структурой образуют не только сплавы состава AB, но также и состава A_3B (например, Cu-Au, Ni-Fe и Fe-Al). В сплавах с такой решеткой три четверти ее узлов заняты атомами A и одна четверть — атомами B, причем эти атомы чередуются в узлах решетки регулярным образом.

Способность к образованию интерметаллических соединений, т. е. сплавов типа «в» обнаруживают пары металлов, сильно отличающихся по электроотрицательности и химическим свойствам. Многие интерметаллические соединения

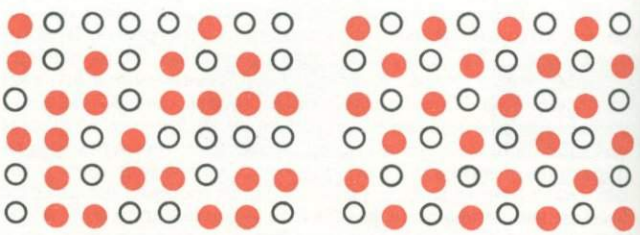


Рис. 22.5. *Беспорядочная и упорядоченная структура в сплавах типа твердых растворов.*

характеризуются простыми отношениями суммы числа валентных электронов к числу атомов. Так, например, для одной группы сплавов этого типа указанное отношение равно (во всех этих соединениях медь одновалентна)

$$\text{CuBe:} \quad \frac{(1+2)}{2} = \frac{3}{2},$$

$$\text{CuZn:} \quad \frac{(1+2)}{2} = \frac{3}{2},$$

$$\text{Cu}_3\text{Al:} \quad \frac{(3+3)}{4} = \frac{3}{2},$$

$$\text{Ag}_3\text{Al:} \quad \frac{(3+3)}{4} = \frac{3}{2}.$$

Для других групп сплавов типа интерметаллических соединений указанное отношение равно 21/13 или 7/4. Такие отношения определяются числом низколежащих энергетических уровней, пригодных для образования валентной зоны. При постепенном добавлении металла с более высокой валентностью, например Be, Zn или Al, к металлу с более низкой валентностью типа Cu, Ag или Au наступает момент, когда все низколежащие энергетические уровни заполняются электронами, и тогда начинает образовываться новая твердая фаза. Она отличается от прежней фазы кристаллической структурой, обеспечивающей большее число низколежащих энергетических уровней, доступных для заселения дополнительными электронами. Например, если варьировать состав медно-цинкового сплава, постепенно добавляя к меди все большее количество цинка, последовательно образуются такие твердые фазы, как CuZn, Cu_5Zn_8 и CuZn_3. Отношение числа валентных электронов к числу атомов в этих фазах составляет соответственно 3/2, 21/13 и 7/4, и они обладают объемноцентрированной кубической структурой, структурой гамма-латуни (слегка искаженная объемноцентрированная кубическая структура) и гексагональной плотноупакованной структурой. Теоретические исследования показывают, что при переходе к каждой следующей структуре возрастает число низколежащих энергетических уровней в валентной зоне кристалла. Например, число низколежащих энергетических уровней в валентной зоне γ-латуни достаточно лишь для расселения 21/13 электрона в расчете на каждый атом.

Помимо сплавов типа твердых растворов и интерметаллических соединений, имеются еще сплавы типа «б», в которых внутри твердой фазы одного металла образуются кристаллы другого чистого металла. В сплавах такого типа компоненты не образуют друг с другом ни твердый раствор, ни интерметаллическое соединение. В этих сплавах температура плавления одного чистого металла понижается из-за присутствия другого металла, подобно тому как температура замерзания воды понижается вследствие наличия в ней растворенного вещества (см. разд. 12.7). Это приводит к образованию в сплаве двух твердых фаз, которое удобно исследовать с помощью фазовых диаграмм, рассматриваемых в следующем разделе.

Изучение сплавов и металлов сложно еще в том отношении, что его следует производить на разных масштабных уровнях. До сих пор мы сталкивались с рассмотрением кристаллической структуры, определяемой в масштабах атомных размеров с помощью дифракции рентгеновских лучей. В этом диапазоне ($2 \cdot 10^{-8} - 10 \cdot 10^{-8}$ см) исследуются межатомные расстояния и относительное расположение атомов в кристаллической решетке. При наблюдении металлов в обычный микроскоп, позволяющий различать объекты величиной порядка 10^{-4} см, обнаруживается бесчисленное множество структурных неоднородностей, которые объясняют различные механические свойства металлов и сплавов. Особенности металлов, обусловленные структурами промежуточного размера (от 10^{-6} до 10^{-5} см), пока еще мало изучены. Все это показывает, насколько сложно строение металлов и сплавов и почему мы вынуждены ограничиться здесь лишь самыми общими сведениями о нем.

22.3. Фазовые диаграммы сплавов

На рис. 22.6 показана фазовая диаграмма типичного биметаллического сплава, в котором металлы образуют эвтектику. Линия *CED* на диаграмме называется линией *солидуса*. Каждая точка этой линии указывает температуру, при которой начинается кристаллизация остывающего расплава с соответствующим составом. Точки *C* и *D* отвечают температурам плавления чистого компонента A и чистого компонента B соответственно. По мере добавления компонента B к компоненту A температура плавления понижается аналогично тому, как это происходит для любого раствора (здесь мы имеем дело с одним из обычных коллигативных свойств растворов, которые описаны в гл. 12). Точно так же, если компонент A добавляют к чистому компоненту B, температура плавления последнего понижается. Всегда существует раствор такого состава, который обладает минимальной температурой плавления (точка *E* на кривой солидуса); исключение составляют сплавы типа твердых растворов. Точ-

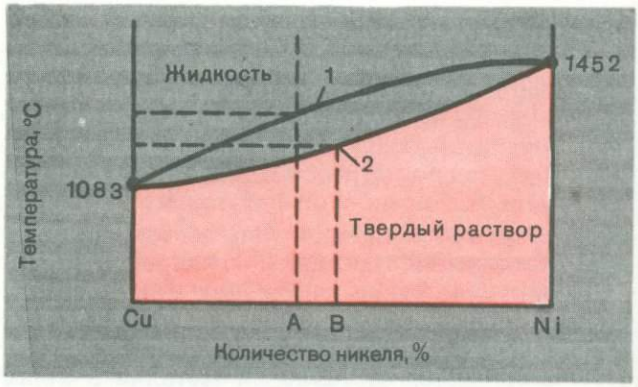


Рис. 22.6. *Фазовая диаграмма сплава типа твердого раствора.*

ка E называется *точкой эвтектики*; для выбранного в качестве примера на рис. 22.6 сочетания металлов она соответствует эвтектической температуре 430 °C и эвтектическому составу сплава 60 мол.% B.

Обсудим с помощью рис. 22.6 свойства твердых сплавов, образующихся при охлаждении расплавов с различным составом. Расплав с эвтектическим составом, отвечающим точке F, отвердевает точно при 430 °C и дает эвтектический сплав. При охлаждении расплавленной смеси с составом, отвечающим точке G, кристаллизация начинается при температуре 650 °C, намного превышающей эвтектическую температуру плавления. При указанной температуре образуются микрокристаллы компонента A, в результате чего остающийся расплав обогащается компонентом B. Поэтому по мере кристаллизации компонента A температура кристаллизации понижается и состав расплава изменяется в соответствии с ходом кривой солидуса. В конце концов в эвтектической точке E происходит кристаллизация всего оставшегося расплава; образуется эвтектическая смесь, в которой микрокристаллы компонента A равномерно распределены по объему эвтектического сплава. Если же охлаждать расплав с составом, отвечающим точке H, в результате образуется твердый сплав, содержащий микрокристаллы компонента B, которые равномерно распределены по объему эвтектической смеси. Изменяя состав расплава, можно получать твердые сплавы с различной пластичностью, ковкостью и другими физическими свойствами.

Фазовая диаграмма сплава типа твердого раствора, например системы Cu-Ni, напоминает диаграммы испарения бинарных жидких растворов, описанные в разд. 12.5. В отличие от сплавов эвтектического типа сплавы системы Cu-Ni представляют собой непрерывный ряд растворов, структура которых подобна указанной на рис. 22.5. На приведенной ниже фазовой диаграмме таких сплавов точка 1 указывает температуру возникновения первых кристаллов при охлаждении расплава с составом A, а точка 2 указывает температуру появления первых капель жидкости при нагревании твердого сплава состава B.



Если компоненты A и B образуют друг с другом интерметаллическое соединение AB, фазовая диаграмма приобретает более сложный вид, так как возможно образование эвтектик AB-A и AB-B. На рис. 22.7 показаны две такие эвтектические точки. Положение промежуточного максимума на кривой солидуса соответствует составу интерметаллического соединения. При варьировании состава подобных систем наблюдаются еще более широкие изменения свойств.

22.4. Соединения внедрения

Соединения внедрения в какой-то мере родственны обычным сплавам, но все же их внутреннее строение имеет определенные особенности. Уже из названия соединений внедрения ясно, что

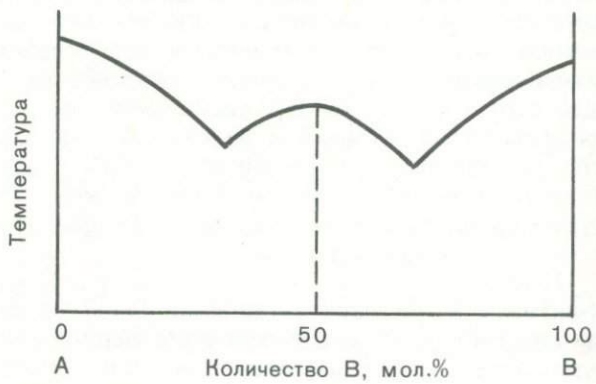


Рис. 22.7. *Фазовая диаграмма сплава, в котором образуется интерметаллическое соединение.*

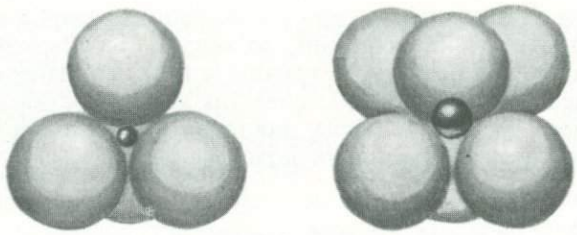


Рис. 22.8. *Внедрение атома в тетраэдрическую и октаэдрическую дырки.*

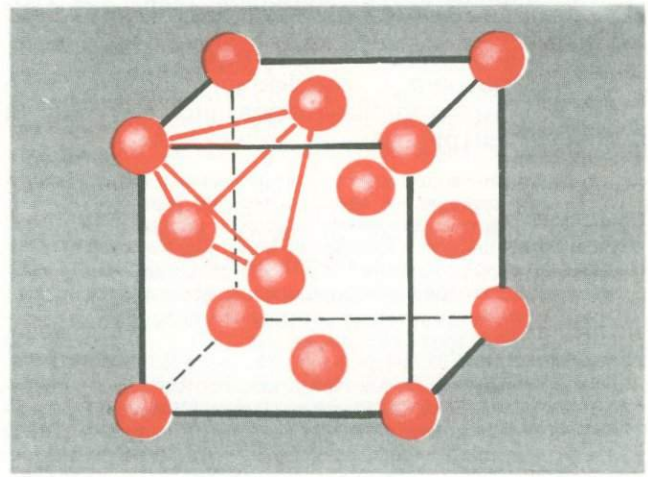
речь идет о внедрении одних частиц в готовую структуру, образованную другими частицами. Например, если четыре шара образуют тетраэдр, то в его центре остается небольшое пространство, в которое можно поместить еще один шар меньшего размера. Расчет, основанный на геометрическом рассмотрении, показывает, что максимальный радиус шара, который можно поместить в пространство внутри плотноупакованной тетраэдрической структуры, образованной четырьмя другими шарами, составляет 0,225 их радиуса (см. рис. 22.8). Однако, поскольку на самом деле атомы не являются шарами с четко очерченными границами и связываются друг с другом в результате некоторого перекрывания электронных облаков, в указанное пространство могут встраиваться атомы гораздо большего размера. Известны кристаллические структуры, где радиус внедренного в тетраэдрическую дырку атома достигает 0,59 радиуса тетраэдрически расположенных больших атомов.

Помимо структур с тетраэдрическими дырками существуют также структуры с октаэдрическими дырками. Оба типа таких дырок показаны на рис. 22.8. Октаэдрическая дырка имеет несколько большие размеры, чем тетраэдрическая, и, следовательно, в нее могут встраиваться более крупные атомы. Поскольку в кристаллах с тетраэдрической структурой на каждый атом приходятся две тетраэдрические дырки, отношение числа дырок к числу основных атомов составляет 2/1. В кристаллах с октаэдрической структурой отношение числа дырок к числу атомов равно 1/1. Таким образом, если все имеющиеся в наличии дырки окажутся заполненными внедряющимися в основную структуру атомами, состав соединений внедрения с тетраэдрической структурой должен выражаться общей формулой AB_2. В отличие от этого состав соединений внедрения, полученных в результате полного заполнения всех дырок в октаэдрической структуре, должен выражаться общей формулой AB. Примеры подобных соединений внедрения приведены в табл. 22.1. Поскольку во многих случаях заполнение дырок может оказаться неполным, разнообразие соединений внедрения очень велико.

Таблица 22.1. *Примеры соединений внедрения*

Количество занятых дырок	Структуры с тетраэдрическими дырками	Структуры с октаэдрическими дырками
Все	TiH_2	TiC, TiN, UC, TaC, ZrN, ZrC
1/2	ZrH, TiH	W_2N, Mo_2N
1/4	Pd_2H	Mn_4N, Fe_4N

Во всех плотноупакованных структурах на каждый атом приходится по две тетраэдрические дырки. Чтобы яснее представить себе это, рассмотрим элементарную ячейку гранецентрированной кубической структуры (т. е. кубической плотноупакованной структуры, см. стр. 179). Соединив атом, находящийся в любой вершине куба, с тремя ближайшими к нему атомами (которые находятся в центрах смежных граней), мы получим тетраэдр, вписанный в угол элементарной ячейки; внутри этого тетраэдра образуется тетраэдрическая дырка.



В структуре рассматриваемого типа имеется по восемь тетраэдрических дырок в каждой элементарной ячейке, у каждой из ее восьми вершин. Поскольку элементарная ячейка гранецентрированной кубической структуры содержит четыре атома (см. гл. 10, стр. 171) получается, что на каждый атом такой структуры приходится по две тетраэдрические дырки.

Чтобы произвести подобный расчет для структур с октаэдрическими дырками, обратимся к уже знакомой нам структуре кристалла хлорида натрия (см. рис. 10.14). В этой структуре каждый хлорид-ион окружен шестью ионами натрия, образующими вокруг него октаэдр, поэтому можно считать, что каждый хлорид-ион находится в октаэдрической дырке решетки, состоящей из ионов натрия. Но в таком случае из формулы кристалла NaCl следует, что на каждый ион натрия приходится одна октаэдрическая дырка.

Свойства соединений внедрения, полученных на основе какого-либо металла, нередко очень

сильно отличаются от свойств этого металла. Например, твердость титана значительно повышается в результате его превращения в карбид титана TiC или нитрид титана TiN, аналогичный эффект наблюдается и в других случаях. Повышение твердости металла объясняется тем, что внедряющиеся в него атомы образуют химическую связь с атомами металла и это значительно затрудняет скольжение одних плоскостей плотноупакованной структуры металла вдоль других плоскостей, которым обусловливается ковкость чистых металлов. Вместе с тем наличие внедренных атомов не оказывает значительного влияния на электропроводность металлов. По-видимому, это означает, что внедряющиеся атомы мало изменяют характер химической связи между атомами металла.

В некоторых соединениях внедрения типа гидридов, как, например, Pd_2H, атомы водорода настолько слабо связаны с основной решеткой, что они способны легко перемещаться по кристаллу. Вследствие этого водород не поддается хранению в платиновом сосуде, так как он постепенно «просачивается» сквозь металл. Вместе с тем гидриды других металлов, такие, как TiH, оказываются вполне устойчивыми соединениями. В некоторых случаях присутствие внедренных атомов приводит к изменению структуры кристалла от объемноцентрированной кубической до гранецентрированной кубической.

Внедрение водорода в тетраэдрические или октаэдрические дырки в структуре металла нередко разительно изменяет его свойства. Например, катодная зарядка ванадиевой проволоки приводит к внедрению в нее водорода в результате электродной реакции $H^+ + e^- \rightarrow H^0$. Большая часть образующегося атомарного водорода выделяется в виде H_2, однако некоторое количество атомарного водорода просачивается в октаэдрические дырки металла и вызывает его разбухание. Если на поверхности стального шарика от шарикоподшипника сделать насечки, а затем опустить его в разбавленный раствор HCl, шарик взрывается. Очевидно, это происходит в результате того, что напряжения, обусловленные нарушением поверхности и внедрением атомарного водорода внутрь металла, превышают его механическую прочность. Описанное явление называется *водородным охрупчиванием* и может проявляться не только сразу же после обработки, но и спустя большое время.

Химия железа и углеродистых сталей тесно связана с образованием соединений внедрения, однако существование двух полиморфных форм железа (с объемноцентрированной кубической и гранецентрированной кубической структурами), а также карбида железа Fe_3C делает эту проблему настолько сложной, что ее нет возможности обсуждать в рамках данной главы (см. рис. 25.6).

Следует отметить, что приведенные здесь формулы соединений внедрения соответствуют предельным случаям, когда все имеющиеся дырки заполнены внедренными атомами. Соединения внедрения нестехиометричны (к ним неприменим закон постоянства состава), так как их состав зависит от температуры, давления и соотношения между реагирующими компонентами.

22.5. Неметаллические элементы

Ранее уже отмечалось, что неметаллические элементы обладают совершенно отличными от металлов свойствами. Как правило, неметаллические элементы являются плохими проводниками электрического тока (исключение составляет лишь углерод в форме графита) и тепла; они довольно хрупки, нередко интенсивно окрашены, а их температуры плавления и кипения охватывают необычайно широкий диапазон значений. В элементарном состоянии неметаллы существуют в виде молекул, образованных обычными ковалентными связями, причем эти молекулы в одних случаях оказываются двухатомными, например H_2, Cl_2, I_2 или N_2, а в других случаях могут достигать гигантских размеров, как, например, в кристаллах алмаза, кремния или бора.

Те неметаллы, которые при комнатной температуре находятся в газообразном состоянии, представляют собой двухатомные молекулы с небольшим молекулярным весом либо, в случае благородных газов, просто атомы, между которыми действуют слабые вандерваальсовы силы. По мере повышения молекулярного веса неметаллические элементы при комнатной температуре оказываются жидкостями (Br_2), а затем твердыми веществами (I_2), низкое давление паров над которыми также указывает на слабые межмолекулярные силы. В табл. 22.2 перечислены различные физические свойства ряда неметаллических элементов.

В отличие от первых членов V и VI групп, азота и кислорода более тяжелые элементы этих

Таблица 22.2. *Молекулярный вес и температура плавления некоторых неметаллических элементов, существующих в виде двухатомных молекул*

Элемент	Мол. вес	Т. пл., °C	Окраска
H_2	2	−259,1	Отсутствует
N_2	28	−210	Отсутствует
F_2	38	−223	Бледно-желтая
O_2	32	−218	Бледно-голубая
Cl_2	71	−102	Желто-зеленая
Br_2	160	−7,3	Красно-коричневая
I_2	254	113	Черно-серая

групп при обычных условиях не образуют двухатомных молекул. Это различие объясняется меньшей устойчивостью π-связей, образуемых *p*-орбиталями третьего и более высоких электронных слоев, по сравнению с π-связями, образуемыми 2*p*-орбиталями. Большой атомный радиус и более плотное электронное облако у элементов третьего и следующих периодов препятствуют хорошему боковому перекрыванию *p*-орбиталей, необходимому для возникновения прочных π-связей. Это обстоятельство имеет общий характер — прочные π-связи образуются только между элементами второго периода. Поэтому элементарные азот и кислород существуют в виде устойчивых молекул, связанных σ- и π-связями, а другие элементы этих групп при обычных условиях образуют устойчивые структуры, связанные только σ- связями. Следует отметить, что хотя элементы VII группы образуют двухатомные молекулы, для насыщения их валентных возможностей не требуется образования π-связей.

Большие различия в электроотрицательности у галогенов объясняют существование необычайно широкого ряда интергалогенных соединений. В качестве примера можно привести IF_7, IF_5, ICl_3, ICl и IBr; BrF_5, BrF_3 и BrCl, а также ClF_3 и ClF. В этих соединениях на атоме с бóльшим радиусом оказывается положительный заряд; это подтверждается, например, тем, что при электролизе раствора ICl в жидком SO_2 на катоде происходит выделение I_2, а на аноде — выделение Cl_2.

Элементарная сера существует в нескольких аллотропных формах. Твердая сера может существовать в двух кристаллических формах и, кроме того, в аморфной форме. При кристаллизации из раствора CS_2 можно получить ромбическую серу, которая имеет температуру плавления 112 °C. При остывании расплавленной серы получается моноклинная сера с температурой плавления 119 °C. При плавлении обе кристаллические формы серы переходят в гамма-серу, состоящую из молекул S_8 (см. рис. 10.20). Молекулы S_8 имеют гофрированную циклическую структуру, которая сохраняется при нагревании приблизительно до 160 °C. Выше 160 °C циклические молекулы S_8 распадаются на фрагменты, которые соединяются друг с другом, образуя спирали неправильной формы; в результате этого вязкость жидкой серы при температурах выше 160 °C настолько возрастает, что она не выливается из перевернутого сосуда. Одновременно происходит изменение окраски серы, которая при температуре плавления является соломенно-желтой, а у вязкой серы становится красно-бурой.

Когда расплавленная сера достигает температуры кипения 444 °C, ее большие спиралевидные молекулы снова частично распадаются, и при такой температуре у жидкой серы (ню-сера) снова уменьшается вязкость. Если резко охладить горячую жидкую серу, влив ее в холодную воду, получается аморфная сера. Сера с аморфной структурой состоит из больших спиралевидных нитей, в которых каждый виток спирали образован восемью атомами серы. Вследствие этого аморфная сера обладает большой эластичностью и растягивается, как обычная резина. Через несколько часов после получения аморфной серы она снова превращается в ромбическую серу, состоящую из небольших кристалликов, и ее эластические свойства исчезают. Серные пары, образующиеся при кипении серы, конденсируются в мельчайшие кристаллики ромбической формы, образуемый ими налет называется *серным цветом*.

Сера представляет собой важное сырье для химической промышленности. В природе она встречается в элементарном состоянии, в виде SO_2 в вулканических газах, в виде H_2S в минеральных источниках, а также в виде различных сульфидных руд, как, например, пирит железа FeS_2, цинковая обманка ZnS, галенит PbS и т. п., и в виде таких распространенных минералов, как гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, ангидрит $CaSO_4$ и барит, или тяжелый шпат, $BaSO_4 \cdot 2H_2O$. Большие количества серы используются в той или иной форме для получения серной кислоты, удобрений, средств борьбы с сельскохозяйственными вредителями и бумаги.

Залежи свободной серы разрабатываются по методу Фраша. Такие залежи часто находятся на глубине нескольких десятков и даже сотен метров под поверхностью земли, и для их извлечения бурят скважины, в которые пропускают по три концентрические трубы. Во внешнюю трубу накачивают горячую воду с температурой около 180 °C, а во внутреннюю трубу нагнетают сжатый воздух. На дне скважины сера расплавляется горячей водой и под действием сжатого воздуха превращается в пенообразную пульпу. Серная пульпа выдавливается через среднюю трубу и на поверхности собирается в большие чаны. Извлекаемая таким способом сера не требует никакой последующей очистки и готова к использованию.

В последнее время серу получают также в виде SO_2, образующегося при прокаливании на воздухе сульфидных руд; газообразный SO_2 собирают и превращают в серную кислоту. В прежнее время большую часть образующегося в процессе прокалки сульфидных руд SO_2 выбрасывали в атмосферу через высокие трубы. К счастью, оказалось экономически выгодным улавливать этот газ, что значительно снизило отравление атмосферы. Типичная реакция, протекающая при про-

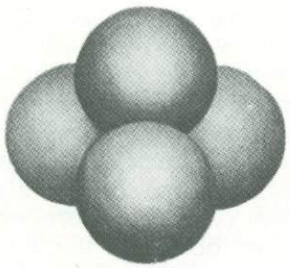


Рис. 22.9. *Структура молекулы* P_4.

каливании на воздухе сульфидной руды, описывается уравнением

$$2ZnS + 3O_2 \rightarrow 2ZnO + 2SO_2.$$

Фосфор при температурах ниже 800 °С состоит из четырехатомных молекул P_4. Строение его молекул (рис. 22.9) показывает, что каждый атом фосфора реализует все свои три валентности для образования связей за счет трех неспаренных *p*-электронов с остальными тремя атомами. Однако, хотя *p*-орбитали каждого атома фосфора должны были бы образовывать взаимно ортогональную систему, вместо углов по 90° в молекуле фосфора все углы имеют только по 60°. Таким образом, структура молекулы фосфора оказывается довольно напряженной, и хотя она все же обладает значительной устойчивостью в результате того, что каждый атом связан с тремя другими атомами, молекулярная форма фосфора является в химическом отношении наиболее активной среди всех его других форм. Эта форма фосфора, называемая белым фосфором, самопроизвольно воспламеняется на воздухе. При нагревании до 260 °С она превращается в красный фосфор, структура которого довольно сложна. Красный фосфор устойчив на воздухе, но, как и со всеми другими формами фосфора, с ним следует обращаться чрезвычайно осторожно, так как он обладает способностью проникать в костные ткани и, накапливаясь в них, вызывает опасные заболевания.

Фосфор довольно распространен в природе; его содержание в земной коре составляет 0,118%. Фосфор никогда не встречается в элементарном состоянии, его наиболее распространенным минералом является фосфоритная руда $Ca_3(PO_4)_2$. Для получения из нее элементарного фосфора фосфоритную руду смешивают с песком (оксидом кремния) и коксом и расплавляют эту смесь в электрической печи. При этом происходит замещение фосфатных ионов силикатными, что является одним из примеров льюисовских кислотно-основных реакций, протекающих при высокой температуре:

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 \rightarrow 6CaSiO_3 + P_4O_{10}.$$

Кокс восстанавливает затем фосфор до его белой (или желтой) элементарной формы

$$P_4O_{10} + 10C \rightarrow P_4 + 10CO.$$

Полученный таким образом фосфор собирают под водой во избежание самопроизвольного возгорания на воздухе.

Элементарный углерод существует в двух кристаллических формах — в виде алмаза (который уже обсуждался в гл. 10) и графита. Структура алмаза с тетраэдрическими углами между связями, образуемыми гибридизованными sp^3-орбиталями, присуща и другим элементам IV группы. Однако можно заранее предвидеть, что по мере увеличения длины связей твердость кристаллов со структурой алмаза должна уменьшаться. В ряду элементов IV группы тетраэдрической структурой алмаза обладают углерод, кремний, германий и серое олово; межатомные расстояния увеличиваются в этом ряду от 1,54 Å у углерода до 2,80 Å у серого олова. По этой причине прочность связей уменьшается от очень большой у алмаза до очень слабой у серого олова. Серое олово представляет собой настолько мягкое вещество, что существует в форме микрокристаллов или просто порошка. Для элементов IV группы с кристаллической структурой типа алмаза характерно наличие диэлектрических свойств (другими словами, они являются изоляторами) и других ярко выраженных неметаллических свойств.

Древесный уголь, ламповая сажа, копоть и другие формы «аморфного» углерода на самом деле состоят из микрокристаллов графита, расположенных с различной степенью неупорядоченности. Эти вещества обладают исключительно высокой способностью поглощать большие количества конденсируемых газов, вследствие того что они имеют огромную удельную поверхность (см. разд. 29.3). Например, в одном килограмме древесного угля имеется столько пор, трещин и расщелин, что их общая поверхность достигает гектара. Древесный уголь применяется для рафинирования сахара, в качестве поглощающего вещества в противогазах и для улавливания паров дорогостоящих растворителей. Одним из основных применений сажи является ее использование в процессе получения обычной черной резины.

Элементарное олово представляет собой любопытную игру природы — настолько отличаются по своим свойствам две его аллотропные формы. С одной из них — серым оловом — мы уже познакомились, другая представляет собой белое, или обычное металлическое, олово. Температура перехода между этими двумя модификациями 13,2 °С. Если обычное металлическое олово выдерживать при температурах ниже 13,2 °С, оно медленно переходит из кристаллической формы, в которой каждый атом окружен шестью ближайшими соседями (четырьмя на расстояниях 3,02 Å и двумя на расстояниях 3,18 Å), в другую форму, где у каждого атома имеется только четыре ближайших соседа. В периодической системе олово располагается на границе между металлическими и неметаллическими элементами и обна-

руживает в одной своей форме свойства металла, а в другой — неметалла.

В природе очень редко наблюдается превращение неметаллических веществ в металлические, т.е. переход изоляторов в проводники, как это происходит в случае олова, однако в условиях высоких давлений удается превратить многие изоляторы в проводники. Такой фазовый переход сопровождается изменением типа химической связи и структуры кристалла. Например, алмаз при давлении 600 000 атм и температуре 1000 °C превращается из неметаллического кристалла с четырьмя соседями вокруг каждого атома в кристалл с металлическими свойствами, в котором каждый атом имеет шесть ближайших соседей. Аналогичные фазовые переходы при высоких давлениях происходят в кремнии, германии и таких соединениях, как GaSb, InP, ZnS и CuI.

Переход металлического белого олова в неметаллическое серое олово представляет не только технический, но и исторический интерес. В прошлом веке полагали, что это превращение вызывается биологическими причинами и его называли «оловянной чумой». Олово использовали для изготовления органных труб и пуговиц на военных мундирах, и нередко бывали случаи, когда после долгой холодной зимы эти металлические изделия рассыпались в прах.

Приведем термодинамическую оценку вероятности перехода обычного белого металлического олова в порошкообразную серую форму.

Стандартная энтальпия перехода

$$\text{Sn(тв. бел.)} \rightarrow \text{Sn(тв.сер.)}$$

$\Delta H^\circ = -0{,}49$ ккал/моль, его стандартная свободная энергия $\Delta G^\circ = 0{,}02$ ккал/моль, а стандартная энтропия $\Delta S^\circ = -1{,}6$ энтр. ед.

Хотя величина ΔG° очень мала, она имеет положительное значение, а свободная энтропия превращения ΔS° — отрицательное значение, и это показывает, что при нормальных условиях (25 °C и 1 атм) нет никаких оснований беспокоиться о возможности самопроизвольного перехода оловянной посуды в серое порошкообразное олово, так как движущая сила такого превращения недостаточно велика. Если даже пренебречь энергетическим барьером активации для такого превращения, то довольно ясно, что белое олово должно превращаться в серое олово лишь с очень небольшой скоростью, поскольку стандартная свободная энергия перехода ΔG° очень мала и, по-видимому, должна быть столь же невелика, хотя и отрицательна, при температурах, несколько меньших температуры фазового превращения 13,2 °C.

Кристаллической формой углерода, совершенно несходной с алмазом, является графит. В кристаллах графита атомы углерода располагаются в обособленных друг от друга плоскостях. Расстояния между атомами в пределах одной плоскости составляют 1,42 Å, а расстояние между плоскостями — 3,35 Å (рис. 22.10). Каждый атом углерода образует с тремя окружающими его

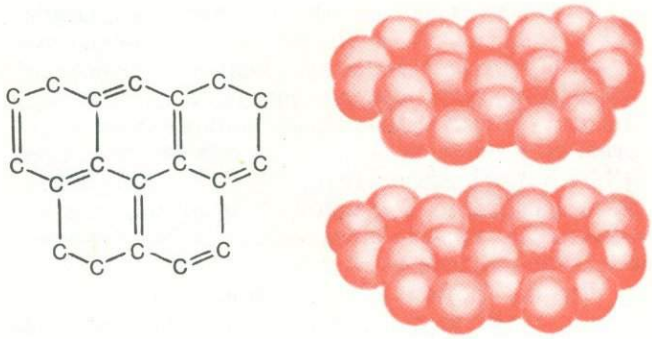


Рис. 22.10. *Структура графита.*

атомами той же кристаллической плоскости три ковалентные связи с помощью своих sp^2-гибридных орбиталей. Это объясняет плоскостность атомарных слоев и углы 120° между связями. Четвертый валентный электрон каждого атома углерода (π-электрон) участвует в образовании делокализованных π-связей, охватывающих весь атомарный слой, и поэтому обладает подвижностью в его пределах. Это объясняет способность графита хорошо проводить электрический ток в плоскости атомарных слоев и вместе с тем отсутствие электропроводности в перпендикулярном направлении. Прочные атомарные слои графита легко скользят относительно друг друга, и это позволяет использовать его в качестве смазочного вещества.

При обработке графита достаточно сильным, но вместе с тем допускающим контролирование условий окислителем, например смесью дымящей HNO_3 и $KClO_3$, образуется светло-коричневое или рыжевато-коричневое твердое вещество, называемое оксидом графита. Оксид графита может содержать до 40% кислорода, связанного с углеродными слоями связями —O—, —OH или =O (см. разд. 24.7). Образование этих связей насыщает четвертую валентность углерода, что приводит к изменению плоской треугольной системы его связей в графите в обычную тетраэдрическую систему связей углерода. Расстояния между атомами углерода в оксиде графита оказываются равными 1,54 Å, и, поскольку плоские атомарные слои графита превращаются в гофрированные слои, состоящие из шестичленных циклов, прочность слоев уменьшается. При нагревании до температур, немного превышающих 200 °C, оксид графита быстро разлагается, превращаясь в смесь газообразных продуктов (CO, CO_2, H_2O и т.д.) и твердый, мелко измельченный графит.

То обстоятельство, что одно и то же вещество — углерод — в одной своей форме представляет собой самое твердое из существующих в природе веществ, а в другой форме, наоборот, чрезвычайно мягкое вещество, вызывает большой теоретический и практический интерес. Почти аналогичны алмазу и графиту две формы соединения нитрида бора BN, которые также обладают диаметрально противоположными свойствами в зависимости от строения.

Кубическая форма BN почти так же тверда, как алмаз; оба эти вещества имеют одинаковую кристаллическую решетку, однако в нитриде бора ее узлы попеременно заняты атомами бора и азота. Межатомные расстояния в обоих веществах довольно сходны: 1,57 Å для нитрида бора и 1,54 Å для алмаза. Нитрид бора и алмаз имеют приблизительно одинаковую плотность, и все остальные их свойства также обнаруживают большое сходство.

Вторая форма BN во многом подобна по своим свойствам графиту. Оба этих вещества обладают хорошими смазочными свойствами благодаря наличию слоистой структуры и хорошо проводят электрический ток. Они отличаются в основном лишь окраской. Графит, даже очень чистый, имеет черный цвет, а чистый BN — белый.

Обе формы нитрида бора, как алмазоподобная, так и графитоподобная, получены синтетическим путем; алмаз и графит встречаются в природе, но могут быть получены и синтетическим путем. После того как была синтезирована графитоподобная форма нитрида бора и появились методы синтетического получения алмаза, в 1957 г. аналогичными методами удалось получить алмазоподобную кубическую форму BN, подвергая его графитоподобную форму действию высокого давления и высокой температуры (до 50 000 атм и 2800 °C).

Кремний никогда не встречается в природе в свободном состоянии, однако на его долю приходится около 28% состава земной коры, куда он входит в виде SiO_2 и других силикатных соединений. Элементарный кремний получают восстановлением SiO_2 или $SiCl_4$. При восстановлении SiO_2 углеродом в электродуговой печи получается кристаллический кремний серого или серебристо-белого цвета. Структура кристаллического кремния аналогична структуре алмаза — каждый атом кремния связан с четырьмя соседними атомами σ-связями. Все эти σ-связи располагаются под тетраэдрическими углами друг к другу и образуют непрерывный пространственный каркас; структура кристаллического кремния относится к кубической системе (см. рис. 10.16). Однако, поскольку длина связей Si — Si на 65% больше длины связей C — C, кристаллы кремния значительно уступают алмазу по твердости.

Для определения относительной твердости веществ принято использовать условную шкалу Мооса, основанную на способности более твердых веществ оставлять царапину на поверхности более мягких. В этой шкале алмазу приписывается твердость, равная 10 усл. ед., а тальку — твердость 1. Приведем приблизительные значения твердости различных веществ по шкале Мооса:

Алмаз	10
Бор	9,5
Хром	7,3
Кремний, осмий	7,0
Иридий	6,5
Железо	5,0
Медь	4,3
Мышьяк	3,5
Сурьма	3,0
Алюминий, цинк, золото	2,5
Кадмий, магний, сера	2,0
Кальций, свинец, олово	1,5
Тальк	1,0
Литий	0,6
Натрий	0,4
Рубидий	0,3

Аморфный кремний, который, строго говоря, нельзя считать аллотропной модификацией кристаллического кремния, представляет собой темно-коричневый порошок, дающий при рентгеноструктурном анализе точно такую же дифракционную картину, как кристаллический кремний. Это означает, что аморфный кремний по существу представляет собой микрокристаллическую форму обычного кристаллического кремния. По-видимому, у кремния нет аллотропной модификации, аналогичной графиту. Отсутствие у кремния графитоподобной структуры объясняется тем, что элементы третьего и высших периодов неспособны образовывать прочные π-связи, без которых невозможна графитоподобная структура.

Развитие современной электроники было бы немыслимо без применения химических методов получения высокочистых веществ, используемых для изготовления полупроводников и транзисторов. Получение монокристаллов кремния и германия, обладающих высокой степенью чистоты, осуществляется посредством последовательной перекристаллизации. Для получения полупроводниковых микросхем путем нанесения тонких пленок, литографирования и травления требуется соблюдать высочайший уровень чистоты и однородности. О недопустимости даже мельчайших следов примесей и неоднородностей в изготовляемых для электронной техники веществах можно судить по тому факту, что на 1 $см^2$ поверхности микросхем умещается 660 000 современных полупроводниковых диодов.

Становление науки о полупроводниках обязано не только химическим методам получения и очистки веществ, но также использованию химических представлений и химической теории. В частности, поведение электронов и дырок в полупроводниках (см. рис. 10.22) подчиняется закону действия масс и законам химического равновесия. Подобно тому как концентрация реагентов влияет на скорость химической реакции, концентрация электронов и дырок влияет на проводимость и другие электрические свойства полупроводников. Это позволяет предсказывать электрические свойства полупроводников и связывать их со степенью чистоты полупроводниковых веществ путем применения основных химических представлений и законов.

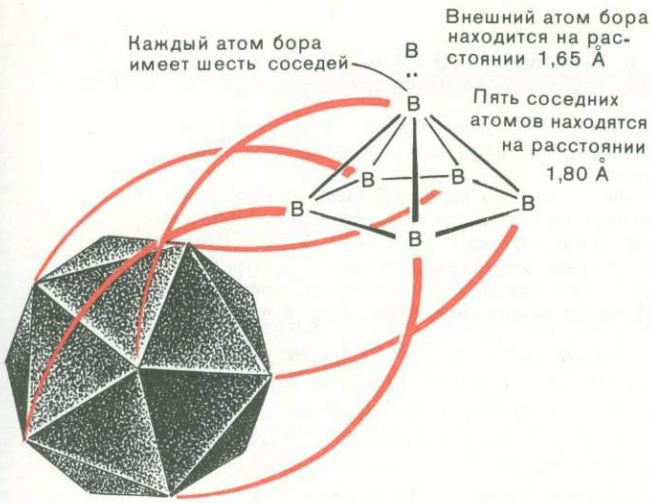


Рис. 22.11. *Икосаэдрическая структура кристаллического бора.*

Последним из неметаллических элементов мы рассмотрим бор, который представляет собой темно-серое вещество с довольно необычной кристаллической структурой. У каждого атома бора имеется шесть ближайших соседей, пять из которых расположены на расстоянии 1,80 Å, а шестой несколько ближе — на расстоянии 1,65 Å. Первые пять ближайших соседей лежат в вершинах правильного пятиугольника, а шестой находится на линии, проходящей через его центр перпендикулярно плоскости пятиугольника, как это показано на рис. 22.11. Образованная этими атомами пентагональная пирамида является частью икосаэдрической структуры — основы кристаллической структуры бора. Икосаэдр, правильный 20-гранник с 12 вершинами, показан на рис. 22.11. В элементарной ячейке бора содержится четыре кластера по 12 атомов в каждом плюс два «внешних» атома бора. Связи между этими атомами характеризуются различной степенью ковалентности. Наличие аналогичных икосаэдрических групп B_{12} в таких веществах, как $B_{12}C_3$ и AlB_{12}, указывает на устойчивость икосаэдрического кластера. По своим свойствам бор не принадлежит ни к металлам, ни к неметаллическим элементам, и это показывает, что химическая связь в нем не является ни типично металлической, ни обычной ковалентной связью.

Упражнения

А

22.1. Объясните, почему электрическое сопротивление металлов мало зависит от температуры.

22.2. Изобразите кристаллическую решетку (желательно дать трехмерное изображение) суперрешетки сплава Cu_3A.

22.3. Покажите, что интерметаллические соединения Cu_5Zn_8, Cu_9Al_4 и Fe_5Zn_{21} характеризуются одинаковым отношением суммарного числа валентных электронов к числу атомов (валентность железа в указанном соединении равна нулю).

Б

22.4. Изобразите фазовую диаграмму для биметаллического сплава свинца и олова с эвтектическим составом, содержащим 62% олова. Температура плавления свинца 327°C, олова 232°C; температура эвтектики 180°C.

22.5. Укажите с помощью электронной формулы и атомных орбиталей характер химической связи между атомами металла и неметалла в соединении внедрения TiC.

22.6. Запишите электронные формулы алмаза и графита и объясните на их основании различие в электропроводимости этих двух форм углерода.

22.7. Гидриды некоторых металлов (например, NaH и CaH_2) реагируют с водой, образуя газообразный водород. Ниже приведены неполные уравнения подобных реакций:

$$NaH + H_2O \rightarrow Na^+ + OH^- + H_2,$$
$$CaH_2 + 2H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^- + 2H_2.$$

Какой объем H_2 (при нормальных условиях) можно получить из 1 кг NaOH и CaH_2?

22.8. Вычислите максимальный относительный радиус внедренного атома в октаэдрической структуре, считая атомы жесткими шарами и пренебрегая их перекрыванием при образовании химической связи.

22.9. При сопоставлении электроотрицательностей азота и фосфора можно сделать вывод, что с термодинамической точки зрения азот должен быть более реакционноспособным элементом, чем фосфор, однако на самом деле молекулы P_4 обладают большей химической активностью, чем N_2. Будет ли, по-вашему, молекула P_2 более реакционноспособной, чем P_4, или наоборот?

22.10. Изобразите электронную формулу двухатомной молекулы Li_2; в таком виде литий существует в паровой фазе. Можно ли утверждать, что и другие щелочные металлы существуют в паровой фазе в виде двухатомных молекул?

22.11. Некоторые неметаллические элементы, обладающие полупроводниковыми свойствами, имеют металлический блеск. Как можно объяснить наличие блеска у таких элементов в рамках зонной модели?

В

22.12. Составьте реферат на одну из приведенных ниже тем.
а) «Оловянная чума».
б) Открытие фосфора.
в) Аллотропные модификации фосфора.
г) Применение фосфора для изготовления спичек.
д) Аллотропные модификации серы.
е) Кристаллическая структура бора.

Список литературы

1. *Beveridge D.L., Bulkin B.J.,* "Conduction in Diamond and Graphite", J. Chem. Educ., **48** (9), 587—590 (1971). Применение зонной теории к объяснению различной электропроводности алмаза и графита.
2. *Encke F.L.,* "The Chemistry and Manufacture of the Lead Pencil", J. Chem. Educ., **47** (8), 575—576 (1970). История появления обычного графитового карандаша и описание химической технологии его изготовления.
3. *Weeks M.E., Leicester H.M.,* Discovery of the Elements, Chemical Education Publication Co., Easton. Pa., 1968. История открытия химических элементов (в увлекательной форме).
4. *Pauling L.,* The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1960. Классическая монография по теории химической связи, в которой изложены основные представления о химической связи в металлах и неметаллах. Есть перевод 1-го издания: *Паулинг Л.* Природа химической связи. Пер. с англ.–М.: Госхимиздат, 1947.

23. КООРДИНАЦИОННЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Координационные комплексы составляют очень большой и важный класс химических соединений. Мы уже встречались с несколькими примерами таких соединений в предыдущих главах. Так, $Al(H_2O)_6^{3+}$, описанный в гл. 19, представляет собой координационный комплекс. По существу, любой ион в водном растворе координирован молекулами воды и поэтому принадлежит к числу комплексов координационного типа. Таким образом, процесс гидратации является частным случаем реакции образования координационного соединения. Более того, всякие ионы в полярном растворителе координируются молекулами растворителя, и поэтому реакции сольватации любых типов относятся к реакциям образования координационных комплексов.

Помимо реакций между ионами и нейтральными полярными молекулами, связывание катионов с группами анионов также приводит к возникновению координационных комплексов. Например, ион двухвалентного железа Fe^{2+} соединяется с цианидными ионами CN^-, в результате чего возникает комплексный ион $Fe(CN)_6^{4-}$. Этот комплексный ион настолько устойчив, что в его растворах [которые можно получить, например, из соли $K_4Fe(CN)_6$] не обнаруживается почти никаких признаков наличия простых ионов Fe^{2+} или CN^-. Ион $Fe(CN)_6^{4-}$ лишь один из примеров бесчисленного множества комплексных ионов, образующихся из самых разнообразных простых катионов и анионов.

Большая часть координационных комплексных соединений, рассматриваемых в настоящей главе, образована катионами, к которым присоединено несколько нейтральных молекул или анионов. Однако химические и физические свойства таких комплексов принципиально не отличаются от аналогичных свойств комплексных соединений, образуемых неметаллическими элементами. Например, комплексный ион SiF_6^{2-} и нейтральная молекула SF_6 имеют одинаковое геометрическое и электронное строение с AlF_6^{3-}. Вообще говоря, все многоатомные группы могут рассматриваться как координационные комплексы, однако оксианионы и родственные с ними частицы принято рассматривать отдельно. Поэтому мы исключим здесь из обсуждения такие оксианионы, как SO_4^{2-} или CO_3^{2-}. Наше внимание будет сосредоточено на характере основных частей координационных комплексов, их составе и устойчивости. Все, что будет сказано об этом, следует относить также к любым комплексным соединениям независимо от того, является ли их центральный атом неметаллическим элементом, как, например, в SiF_6^{2-}, или металлом, как в AlF_6^{3-}.

23.1. Координационный комплекс

Существование координационных комплексных соединений основано на образовании координационной химической связи, для которой требуется наличие акцептора электронной пары и донора электронной пары. Таким образом, координационные реакции — частный случай нейтрализации льюисовых кислот льюисовыми основаниями. Центральный ион комплексного соединения представляет собой льюисову кислоту, т. е. акцептор электронной пары, а окружающие группы атомов, называемые *лигандами*, являются льюисовыми основаниями или донорами электронных пар. В общем виде реакцию образования координационного комплекса можно описать уравнением

$$M^{n+} + x{:}L \rightleftarrows M(:L)_x^{n+}.$$

Прямая реакция представляет собой образование координационного комплекса, а обратная — его диссоциацию. В тех случаях, когда $x > 1$, координация и диссоциация представляют собой многостадийные реакции, так что записанное выше общее уравнение может оказаться суммарным уравнением, состоящим из отдельных уравнений каждой стадии.

Координационная связь в некоторых случаях имеет преимущественно ковалентный характер, причем связи между центральным атомом и лигандами могут быть не только простыми, но и двойными; в других случаях координационные

комплексы образуются в результате преимущественно ионной связи. Например, в водном растворе ион натрия в комплексном ионе $Na(H_2O)_x^+$ взаимодействует с координированными вокруг него молекулами воды во многом подобно тому, как он взаимодействует с соседними хлорид-ионами в кристалле хлорида натрия. В этом случае силы, приводящие к образованию химической связи по существу представляют собой чисто электростатическое взаимодействие. В отличие от этого в комплексах типа $Fe(CN)_6^{4-}$ преобладает ковалентный тип связи. Разнообразие типов связи в координационных комплексах иллюстрируется примерами, приведенными в табл. 23.1. Первые четыре соединения, включенные в эту таблицу, можно рассматривать как соли с комплексным катионом или анионом, что особенно хорошо видно по составу их водных растворов. Те же комплексные ионы существуют в указанных соединениях и в твердом состоянии, хотя в таблице их формулы записаны так, как это делается обычно для двойных солей. В каждом из этих случаев комплексный ион сохраняется в процессе растворения как единое целое, и нет почти никаких доказательств существования в растворе свободных лигандов или гидратированных простых катионов. Отметим, что лигандами могут быть нейтральные молекулы, например NH_3, или анионы, например CN^-, NO_2^- или F^-. В комплексном ионе $VF_4(H_2O)_2^-$ ванадий одновременно координирован анионными и молекулярными лигандами. Пятое соединение, $Pt_2Cl_4 \cdot 4NH_3$, как в растворе, так и в твердом состоянии содержит и комплексный катион, и комплексный анион. Наконец, последнее, шестое соединение, включенное в табл. 23.1, обладает в кристаллическом состоянии структурой, указывающей на наличие в нем комплексных ионов $CuCl_4^{2-}$. Однако при растворении этого вещества в воде образуется смесь гидратированных одноатомных ионов. Это показывает, что Cu(II) образует более устойчивые комплексы с водой, чем с хлоридными лигандами, и что высокая степень ионности связи в комплексном ионе $CuCl_4^{2-}$ способствует его быстрому превращению при растворении в гидратированный катион Cu^{2+}. Отсутствие в растворе комплексных ионов $CuCl_4^{2-}$ отнюдь не означает, что этих ионов нет в твердом веществе.

Таблица 23.1. *Координационные комплексы*

Твердые соединения	Водные растворы
$CoCl_3 \cdot NH_3$	$CO(NH_3)_6^{3+}$, Cl (водн.)
$4KCN \cdot Fe(CN)_2$	K^+(водн.), $Fe(CN)_6^{4-}$
$3KNO_2 \cdot Co(NO_2)_3$	K^+(водн.), $Co(NO_2)_6^{3-}$
$NH_4F \cdot VF_3 \cdot 2H_2O$	NH_4^+(водн.), $VF_4(H_2O)_2^-$
$Pt_2Cl_4 \cdot 4NH_3$	$Pt(NH_3)_4^{2+}$, $PtCl_4^{2-}$
$2KCl \cdot CuCl_2 \cdot 2H_2O$	K^+(водн.), Cu(водн.), Cl^-(водн.)

Количество ионов, образующихся при растворении одного моля вещества, можно установить путем измерения *молярной электропроводности* раствора и ее сравнения с молярной электропроводностью растворов солей, дающих известное число ионов из моля соли. Так, если исследуемое вещество обладает *молярной электропроводностью*, сходной с таковой для $MgCl_2$ (при условии, что измерения производятся в растворах с одинаковой концентрацией), это вещество является электролитом с ионным составом 2:1 (или 2:1-электролитом). Молярной электропроводностью раствора называется электропроводность (выраженная в обратных омах) такого раствора, в котором между параллельными электродами, находящимися на расстоянии 1 см друг от друга, содержится 1 моль растворенного вещества. На практике обычно выполняются измерения *удельной электропроводности* $\varkappa$ раствора, результаты которых путем численного расчета преобразуются в молярную электропроводность $M_\varkappa$. Удельной электропроводностью называется электропроводность (выраженная в обратных омах) 1 $см^3$ раствора между электродами площадью 1 $см^2$, удаленными на расстояние 1 см друг от друга. Молярная электропроводность выражается через удельную электропроводность раствора с помощью следующего соотношения:

$$M_\varkappa = \frac{1000\varkappa}{C},$$

где C — число грамм-молей исследуемого вещества (или его грамм-формульный вес) в литре раствора, т. е. его молярная концентрация.

Измерение молярной электропроводности растворов координационных комплексных соединений дает важные сведения об их ионном составе, позволяя различать несходные типы электролитов. Хотя молярная электропроводность различных солей изменяется в довольно широких пределах, все электролиты с ионным составом 1:1 обладают электропроводностью одного порядка, которая существенно отличается от молярной электропроводности электролитов с ионным составом 2:1 (или 1:2), а эта последняя в свою очередь так же значительно отличается от электропроводности электролитов других типов.

На примере ряда координационных комплексов, в которые входят Co^{3+}, NH_3 и Cl^-, можно дать понятие о координационной сфере и устойчивости связей между центральным атомом и входящими в сферу лигандами. Применяя различные методы синтеза, удается получить следующий ряд комплексных соединений:

а) $CoCl_3 \cdot 6NH_3$,

б) $CoCl_3 \cdot 5NH_3$,

в) $CoCl_3 \cdot 4NH_3$,

г) $CoCl_3 \cdot 3NH_3$.

Эти соединения имеют соответственно оранжевую, пурпурную, зеленую (или фиолетовую) и зе-

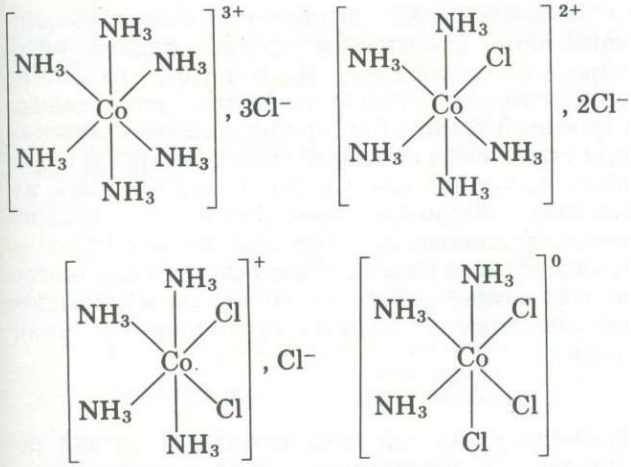


Рис. 23.1. *Координационные сферы комплексов кобальта (III).*

лено-голубую окраску. Их водные растворы обладают заметно отличающейся электропроводностью, которая позволяет сделать вывод, что три первых соединения диссоциированы в растворе, а последнее имеет неионный характер. Эти факты объясняются тем, что состав координационной сферы у перечисленных соединений не одинаков (рис. 23.1). Кобальт во всех случаях образует шесть связей с координированными вокруг него лигандами, причем образование этих связей может осуществляться парами электронов, поставляемыми молекулами аммиака или хлорид-ионами. Те из этих доноров электронной пары, которые присоединены к центральному атому кобальта, уже неспособны вступать в определенные химические реакции. Например, присоединенные к центральному атому молекулы аммиака не замещаются сильными кислотами, а хлорид-ионы, входящие в координационную сферу, не образуют с ионами Ag^+ нерастворимого осадка AgCl. Действуя ионами Ag^+ на растворы каждого из соединений, указанных на рис. 23.1, мы получим быстро выпадающий осадок, который состоит соответственно из 3, 2, 1 и 0 молей Ag на моль соединения, что совпадает с числом некоординированных хлорид-ионов в составе каждого соединения. Следует обратить внимание на то, что электронный заряд каждого комплексного иона представляет собой алгебраическую сумму зарядов, которые имели образующие его составные части до комплексообразования. Например, у $Co(NH_3)_6^{3+}$ такой же результирующий заряд, как у иона Co^{3+}, поскольку комплексный ион содержит только нейтральные лиганды. Вместе с тем комплексное соединение $Co(NH_3)_3Cl_3$ нейтрально, так как в его состав входят 1 моль Co^{3+}, 3 моля NH_3 и 3 моля Cl^-.

В некоторых комплексах, скажем в $Cu(NH_3)_4^{2+}$, координационные связи оказываются менее прочными, и это показывает, что различные комплексы могут иметь неодинаковую кинетическую устойчивость. Эта особенность координационных связей более подробно обсуждается в последнем разделе данной главы.

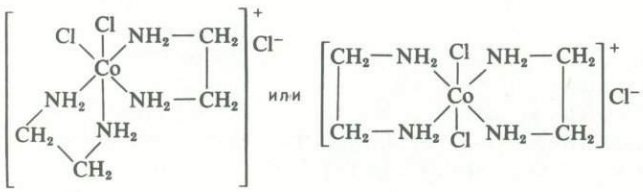
23.2. Лиганды в координационных комплексах

В качестве лигандов могут выступать любые полярные или поляризуемые молекулы (неполярные молекулы обладают меньшей способностью в этом отношении), которые имеют неподеленные электронные пары, пригодные для образования координационных связей с центральным атомом. Один из способов классификации лигандов (табл. 23.2) основан на их способности образовывать лишь одну связь с ионом металла (монодентатные лиганды) или две такие связи (бидентатные лиганды). К числу бидентатных относятся лиганды, имеющие два донорных атома, как, например, этилендиамин ($H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$); бидентатными (дословно — «двухзубыми») они называются потому, что имеют два положения, в которых образуются связи с центральным ионом. Например, в комплексе кобальта с этилендиамином, $Co(H_2NCH_2CH_2NH_2)_2Cl_3$, каждый этилендиамин связан с центральным ионом следующим

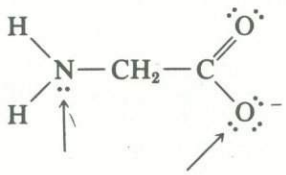
Таблица 23.2. *Примеры лигандов*

Лиганды			
ионные		молекулярные	
Монодентатные			
CN^-	циано	H_2O	акво
OH^-	гидроксо	NH_3	аммино
CH_3COO^-	ацетато	CO	карбонил
NO_3^-	нитрато	CH_3NH_2	метиламин
NO_2^-	нитро		
F^-	фторо		
Cl^-	хлоро		
Br^-	бромо		
Бидентатные			
$^-OOC—COO^-$	оксолато	$H_2N(CH_2)_2NH_2$	этилендиамин
CO_3^{2-}	карбонато		

образом:



Существуют еще более сложные лиганды, среди которых встречаются тридентатные, тетрадентатные и даже гексадентатные. В полидентатных лигандах одновременно могут присутствовать и нейтральные, и анионные координирующие центры, как, например, в глицинат-ионе



В этом случае анионный кислород и неионный азот имеют неподеленные электронные пары, за счет которых они могут координироваться к катиону какого-либо металла. Так, например, происходит в комплексном соединении $Co(H_2NCH_2CO_2)_3$, где кобальт координирован атомом азота и одним из атомов кислорода каждого глицинат-иона.

Когда полидентатный лиганд координирован к центральному иону двумя или тремя точками, образуется циклическая структура, как это показано выше на примере комплекса кобальта с этилендиамином. Комплексы подобного типа называются *хелатными*, а полидентатный лиганд называется *хелатообразующим лигандом*.

23.3. Координационное число и геометрическое строение комплексных соединений

Геометрическое расположение связей в координационных комплексах определяется теми же факторами, которые обсуждались в гл. 8, где рассмотрены общие законы формирования структуры молекул. Как мы уже знаем, это расположение определяется отталкиванием валентных электронных пар, которое в устойчивой конфигурации молекулы должно быть минимальным. При этом стереоактивными являются не только связывающие, но и несвязывающие электронные пары. Зависимость геометрического строения молекул от общего числа электронных пар вокруг центрального атома и числа образуемых им связей иллюстрируется в табл. 8.3.

Применение аналогичного подхода к координационным комплексам требует, однако, некоторого видоизменения. Дело в том, что многие одноатомные катионы обладают электронным строением атомов благородных газов, поскольку они утрачивают свои валентные электроны в процессе ионизации (см. гл. 19). Таким образом, валентная оболочка изолированного катиона оказывается совершенно незаполненной. При комплексообразовании необходимые для обобществления между центральным ионом и лигандом связывающие электроны поставляются лигандами

$$M^{n+} + x{:}L \rightarrow M(:L)_x^{n+}.$$

Поскольку каждый монодентатный лиганд поставляет на образование связей с центральным ионом одну пару электронов, число стереоактивных электронных пар оказывается равным числу координированных к нему монодентатных лигандов, т. е. *координационному числу*.

Некоторые катионы переходных и постпереходных металлов сохраняют в валентной оболочке один или несколько *d*-электронов. Например, ионы Zn^{2+} обладают псевдоструктурой благородных газов

$$_{30}Zn^{2+} \qquad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10},$$

а ионы Fe^{2+} имеют частично заполненную *d*-подоболочку

$$_{26}Fe^{2+} \qquad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6.$$

Однако экспериментально установлено, что *d*-электроны не являются стереоактивными, т. е. не оказывают влияния на геометрическое строение координационного комплекса (см. разд. 23.4). Комплексы Fe^{2+} и Zn^{2+} обладают таким же геометрическим строением, как и комплексы Ca^{2+} с одинаковым координационным числом

$$_{20}Ca^{2+} \qquad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6.$$

Например, шестикоординированные комплексы $Ca(H_2O)_6^{2+}$ и $Fe(H_2O)_6^{2+}$ имеют октаэдрическую структуру, как это и должно быть при наличии шести стереоактивных электроннах пар. Таким образом, *d*-электроны Fe^{2+} оказываются и несвязывающими (необходимые для образования связей электроны поставляются лигандами), и нестереоактивными. На этом основании можно заключить, что в координационных комплексах геометрическое расположение связей вокруг катионов любых металлов определяется непосредственно координационным числом центрального иона, и если в его валентной оболочке остаются несвязывающие электроны, они не оказывают

Таблица 23.3. *Зависимость геометрического строения комплексов от координационного числа центрального атома*

Координационное число центрального атома M	Формула	Геометрическая структура
2	$M(:L)_2$	Линейная
3	$M(:L)_3$	Плоская треугольная
4	$M(:L)_4$	Тетраэдрическая или плоско-квадратная
5	$M(:L)_5$	Тригонально-бипирамидальная
6	$M(:L)_6$	Октаэдрическая

влияния на строение комплекса, т.е. остаются нестереоактивными.

Зависимость геометрии комплексов от их координационного числа иллюстрируется данными табл. 23.3. Все приведенные в этой таблице структуры совпадают с указанными в табл. 8.3 для аналогичного числа стереоактивных электронных пар; исключение составляют лишь некоторые комплексы с координационным числом 4. Для комплексов с таким координационным числом могут наблюдаться как тетраэдрические, так и плоско-квадратные структуры, изображенные на рис. 23.2. При плоско-квадратном строении комплекса лиганды (и, следовательно, связывающие пары электронов) располагаются ближе друг к другу, чем при тетраэдрической конфигурации, и поэтому отталкивание между ними благоприятствует тетраэдрической конфигурации. Существование плоско-квадратных структур обусловлено другими причинами, которые будут обсуждаться в последующих разделах данной главы.

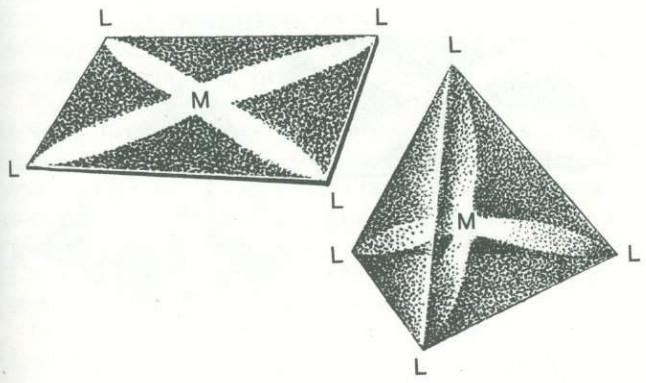


Рис. 23.2. *Комплексы с плоско-квадратной и тетраэдрической структурой.*

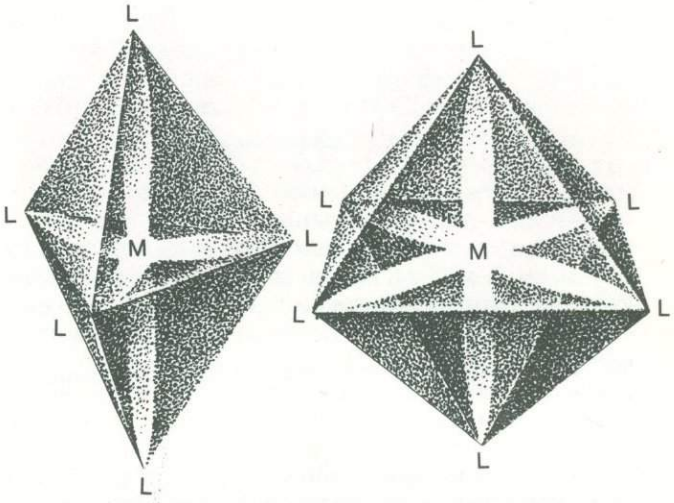


Рис. 23.3. *Комплексы с тригонально-бипирамидальной и октаэдрической структурой.*

За некоторыми исключениями, структуры, наблюдаемые для комплексов с координационным числом пять и шесть, представляют собой соответственно тригональную бипирамиду и октаэдр. Эти структуры изображены на рис. 23.3. Впрочем, как уже отмечалось ранее в отношении молекул, идеально правильные структуры встречаются лишь в исключительных случаях. Чаще всего углы между связями и длины связей неодинаковы, например в тех случаях, когда катион координирован смешанными лигандами.

Интересно выяснить, каково предельное число лигандов, которое может координироваться вокруг центрального иона. В некоторых комплексах координационное число достигает восьми, в то время как другие катионы способны координировать не более двух лигандов. В подавляющем числе комплексов координационное число равно четырем или шести. Для каждого катиона характерно определенное координационное число, остающееся почти всегда постоянным, как это видно на приведенном выше примере с комплексными соединениями кобальта (см. рис. 23.1). В этих соединениях от комплекса к комплексу происходит изменение природы лигандов, однако координационное число кобальта остается неизменным.

Максимальное значение координационного числа определяется главным образом возрастанием сил отталкивания между лигандами по мере их накопления в координационной сфере катиона. Силы отталкивания уравновешиваются притяжением лигандов к катиону. Когда добавление следующего лиганда приводит к такому увеличению

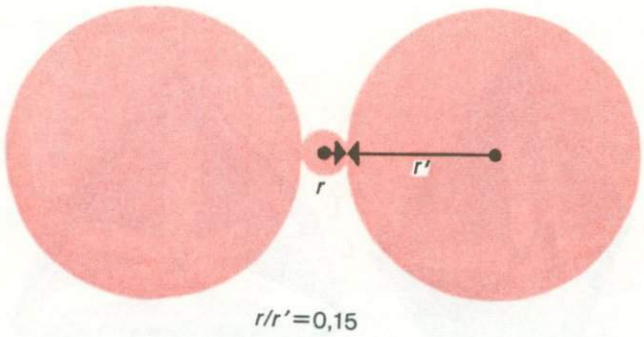


Рис. 23.4. *Структура комплекса с координационным числом 2.*

сил отталкивания между лигандами, которое уже не компенсируется притяжением лигандов к катиону, координирование прекращается. Таким образом, координационное число катиона зависит от плотности заряда катиона, а также от размера и заряда (или полярности) лигандов.

В некоторых случаях имеет значение то, что лиганд оказывается намного больше катиона по размерам. Эта причина может привести к ограничению координационного числа катиона, поскольку она делает физически невозможным присоединение к нему нескольких лигандов. Например, экспериментальные наблюдения показывают, что если отношение радиусов катиона и лигандов $r_{\text{катиона}}/r_{\text{лиганда}}$ меньше 0,155, максимальное координационное число не может превышать двух. Как видно из рис. 23.4, третьему катиону не удается в этом случае подойти достаточно близко к центральному иону, чтобы между ними возникла химическая связь. Однако и в тех случаях, когда отношение указанных радиусов очень мало, более важным фактором остается баланс сил притяжения лигандов к центральному катиону и сил отталкивания между лигандами. Это иллюстрируется сопоставлением комплексов двухвалентной и четырехвалентной платины. Ион двухвалентной платины Pt^{2+}, имеющий радиус 0,93 Å, обычно образует комплексные соединения с координационным числом четыре, а ион четырехвалентной платины Pt^{4+} с радиусом 0,69 Å имеет координационное число шесть. Более высокий заряд иона Pt^{4+} влияет на координационное число гораздо существеннее, чем ограничения, обусловленные его меньшим радиусом.

Наконец, следует остановиться на вопросе о том, насколько влияет на координационное число катиона число имеющихся у него валентных орбиталей. У всех элементов с порядковым номером больше 10 имеется по крайней мере девять валентных орбиталей — одна *s*-типа, три *p*-типа и пять *d*-типа, и этого более чем достаточно для расселения связывающих электронов в комплексах с любой из известных структур. У элементов второго периода с порядковыми номерами от 3 до 10 всего четыре валентные орбитали — одна 2*s*- и три 2*p*-типа. Эти элементы и их ионы образуют комплексные соединения с координационным числом, не превышающим четырех.

23.4. Стереоизомерия координационных комплексных соединений

В тех случаях, когда центральный ион связан с неодинаковыми лигандами, появляется возможность образования нескольких различных *изомеров*. Изомерами называются соединения с одинаковой формулой, но различного строения. Если изомерия обусловлена только различным пространственным расположением атомов, образующих изомерные соединения, последние называются *стереоизомерами*. Стереоизомеры подразделяются на *геометрические* и *оптические изомеры*. Начнем с рассмотрения нескольких примеров геометрической изомерии, которые проиллюстрируют природу этого явления. Тетраэдрический комплекс $M(A_2B_2)$, изображенный на рис. 23.5, невозможно преобразовать перестановкой лигандов A или B в какую-нибудь неэквивалентную геометрическую форму, поскольку все комбинации, возникающие от перестановки лигандов A и B, идентичны. Другими словами, в подобной структуре каждый лиганд расположен одинаково близко по отношению к любому другому лиганду. В отличие от этого изображенный на том же рис. 25.5 плоско-квадратный комплекс с аналогичной формулой $M(A_2B_2)$ имеет два геометриче-

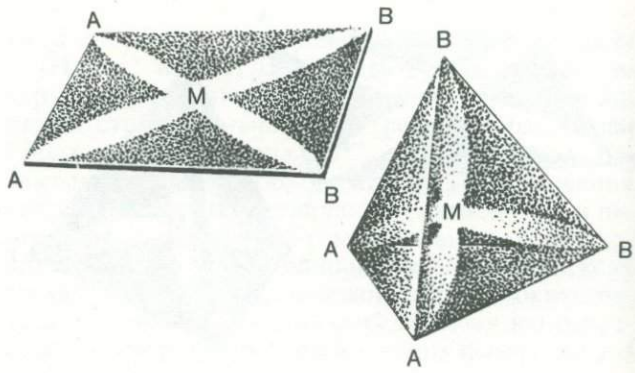


Рис. 23.5. *Плоско-квадратный и тетраэдрический комплексы со смешанными лигандами.*

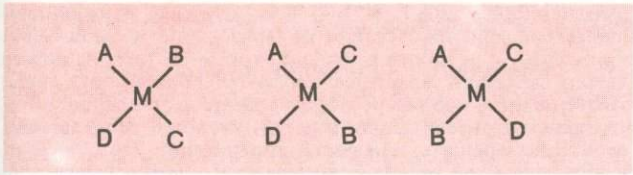


Рис. 23.6. *Изомеры плоско-квадратных комплексов.*

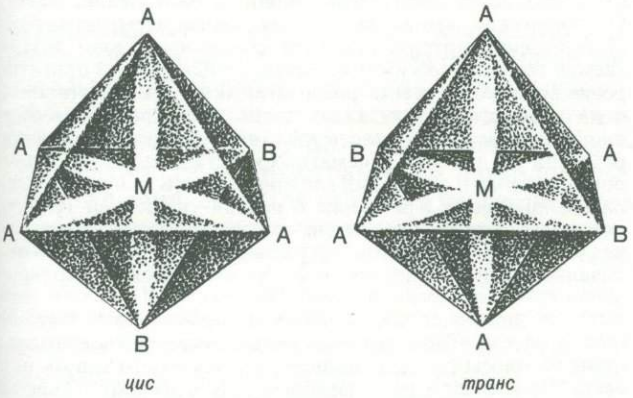


Рис. 23.7. *Октаэдрический комплекс цис- и транс-формы.*

ских изомера, поскольку лиганды в нем могут быть расположены двумя различными способами. В одном случае каждая пара одинаковых лигандов располагается так, что одинаковые лиганды оказываются друг для друга ближайшими соседями, как это показано на рисунке (так называемая *цис*-конфигурация), в другом — ближайшими соседями оказываются неодинаковые лиганды (*транс*-конфигурация). В результате получаются два разных соединения с неодинаковыми химическими и физическими свойствами. При наличии в плоско-квадратном комплексе четырех неэквивалентных лигандов [такие комплексы описываются общей формулой M(ABCD)] возможно образование трех различных геометрических изомеров, как показано на рис. 23.6.

Число изомеров в комплексах октаэдрического типа больше, чем в комплексах плоско-квадратного и тетраэдрического типов. Для октаэдрических комплексов состава $M(A_4B_2)$ возможны два геометрических изомера с *цис*- и *транс*-конфигурациями, показанные на рис. 23.7. Комплексы состава $M(A_3B_3)$ тоже существуют в виде *цис*- и *транс*-изомеров.

Оптическая изомерия также возникает из-за различия в пространственном расположении атомов, входящих в комплекс, или молекулу. Оптические изомеры являются друг для друга зеркальными отражениями, подобно тому как наши левая и правая руки являются зеркальным отражением одна другой. Проиллюстрировать оптическую изомерию можно на примере тетраэдрического комплекса типа M(ABCD), изображенного на рис. 23.8. Если один из двух изомеров этого комплекса повернуть так, чтобы любые два его лиганда совпадали с такими же лигандами второго изомера, два остальных лиганда в этих изомерах окажутся на противоположных местах. И все же в данном случае мы имеем дело не с геометрическими изомерами, поскольку каждому лиганду в обоих изомерах соответствуют одинаковые наборы ближайших соседей. Рассматриваемые изомеры являются зеркальным отражением один другого, и их нельзя полностью совместить друг с другом никакими поворотами. Наличие оптической изомерии возможно лишь в тех случаях, когда комплекс (или молекула) диссимметричен, т. е. не имеет ни одной внутренней плоскости симметрии. У тетраэдрического комплекса, изображенного на рис. 23.5, оптическая изомерия не обнаруживается по той причине, что у него имеются внутренние плоскости симметрии (рис. 23.9). Одна из этих плоскостей симметрии проходит через пару лигандов B, центральный ион и середину ребра тетраэдра, связывающего пару лигандов A. Вне этой плоскости расположены только лиганды A, но они находятся друг против друга на одинаковом расстоянии от плоскости симметрии. Таким образом, данная плоскость делит комплекс на две симметричные части. Вторая плоскость симметрии проходит через пару лигандов A, центральный ион и середину ребра, соединяющего лиганды B. Впрочем, для отсутствия оптической изомерии достаточно наличия всего одной плоскости симметрии.

Тетраэдрический комплекс, изображенный на рис. 23.8, не имеет ни одной внутренней плоско-

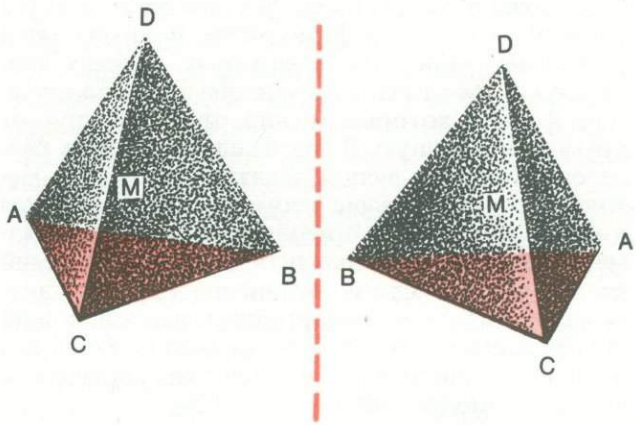


Рис. 23.8. *Оптическая изомерия в тетраэдрических комплексах.*

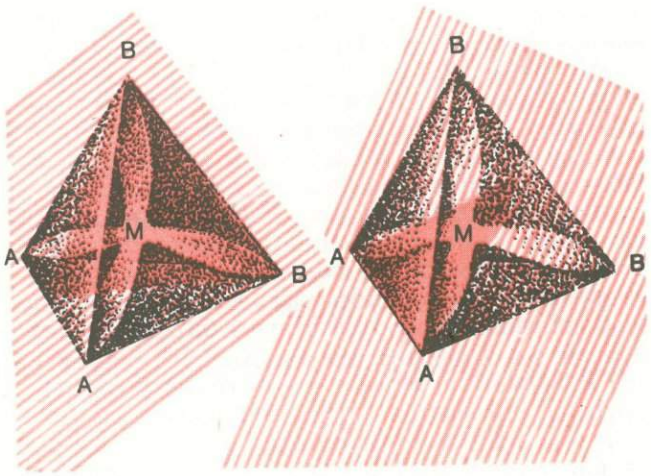


Рис. 23.9. *Плоскости симметрии в тетраэдрическом комплексе.*

сти симметрии, поскольку по обе стороны любой плоскости, проходящей через его центральный ион, всегда окажется по крайней мере два лиганда, а так как в этом комплексе все четыре лиганда неодинаковы, два лиганда, расположенные вне такой плоскости, никогда не окажутся идентичными. Плоско-квадратные комплексы вообще никогда не обнаруживают оптической изомерии, поскольку в них всегда имеется плоскость симметрии, совпадающая с плоскостью комплекса.

Оптические изомеры отличаются друг от друга одним важным физическим свойством — они вращают плоскость поляризации падающего на них света в противоположных направлениях. Один из оптических изомеров вращает плоскость поляризации света в правую сторону, другой — в левую. Не считая указанного оптического свойства, такие изомеры очень похожи друг на друга по всем остальным физическим и химическим свойствам. Однако в некоторых случаях они образуют две слегка отличающиеся кристаллические формы, которые можно отделить друг от друга даже вручную. В других случаях для их разделения удается использовать химические методы, если оптические изомеры преобразуются в новые соединения с неодинаковыми свойствами. Иногда удается получить чистый оптический изомер органического соединения, если находится какой-нибудь микроорганизм, поглощающий другой изомер. Этот способ основан на большом отличии физиологического действия оптических изомеров (подробнее см. в гл. 28).

Одним из первых исследователей оптической изомерии был французский ученый Луи Пастер (1822—1895), который впоследствии прославился разработкой вакцины против бешенства. Еще в 1808 г. Ж. Био начал изучение явлений, наблюдаемых при пропускании поляризованного света через кристаллы, и установил, что некоторые из них, например кварц, вызывают вращение плоскости поляризации света. Пастер изучал под микроскопом кристаллы смешанной аммонийно-натриевой соли винной кислоты, обладающей свойством вращать плоскость поляризации света вправо, и кристаллы той же соли рацемического *пара*-изомера винной кислоты (которая, как известно теперь, является смесью равных частей двух оптических изомеров винной кислоты), не оказывающей никакого влияния на поляризованный свет. Он обнаружил, что на кристаллах вращающего плоскость поляризации тартрата имеются скошенные грани (называемые гемиэдрическими), которые при одинаковой ориентировке кристаллов всегда располагаются с правой стороны, а на рацематных кристаллах такие грани располагаются иногда с правой, а иногда с левой стороны. Пастер физически разделил эти два типа рацематных кристаллов, растворил их порознь в воде и определил влияние каждого из них на поляризованный свет. Кристаллы с правой скошенной гранью оказались в этом отношении идентичны исследованному вначале тартрату, а кристаллы с левой скошенной гранью отличались от него лишь тем, что вращали плоскость поляризации света не вправо, а влево. Полученные Пастером изомеры в настоящее время принято называть *d*-тартратом и *l*-тартратом, чтобы отличать их противоположное воздействие на плоскость поляризации пропускаемого сквозь них света. Приставки перед названием соли означают в первом случае *декстро* (вращение вправо), а во втором случае — *лево* (вращение влево).

Пастер высказал правильную догадку, что молекулы подобных оптически активных соединений должны быть несимметричными, но только после того, как в 1874 г. Вант-Гофф выдвинул представление о тетраэдрическом расположении связей, образуемых атомом углерода в его насыщенных соединениях, стала понятной причина диссимметрии многих органических соединений.

По мере возрастания числа неодинаковых лигандов в комплексах число возможных стереоизомеров быстро увеличивается. В табл. 23.4 указано число возможных геометрических и оптических изомеров для различных типов октаэдрических комплексов. В предельном случае, когда все шесть лигандов неодинаковы, комплексы M(ABCDEF) могут иметь 15 различных геометрических изомеров, каждому из которых в свою очередь соответствует по одному несовместимому с ним зеркальному отражению.

Таблица 23.4. *Изомеры октаэдрических комплексов*

Общая формула	Число геометрических изомеров	Число оптических изомеров	Полное число стереоизомеров
$M(A_4B_2)$	2	0	2
$M(A_3B_3)$	2	0	2
$M(A_4BC)$	2	0	2
$M(A_3BCD)$	4	1	5
$M(A_2BCDE)$	9	6	15
M(ABCDEF)	15	15	30

23.5. Номенклатура координационных соединений

Называя координационные соединения, следует руководствоваться, помимо общехимических номенклатурных правил, еще рядом дополнительных. В названиях комплексных солей (как это делается и в названиях простых солей) анион всегда следует на первом месте, а катион на втором. В названии комплексного иона сначала перечисляются лиганды, а затем указывается центральный ион металла. При этом названия отрицательно заряженных лигандов перечисляются раньше нейтральных молекул, выступающих в роли других лигандов. Наименования некоторых наиболее распространенных лигандов приведены в табл. 23.2. Для указания числа лигандов одного сорта используются приставки ди-, три-, тетра- и т. д. или *бис-*, *трис-*, *тетракис-* и т. д., если лиганды имеют сложное название; состояние окисления центрального иона дается римской цифрой. Так, комплексное соединение $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$ называется хлоридом тетрамминмеди(II), соединение $[Co(NH_3)_4NO_2Cl]Cl$ – хлоридом хлоронитротетрамминкобальта(III), а $K_4[Fe(CN)_6]$ – гексацианоферратом(II) калия. Следует обратить внимание на то, что в тех случаях, когда комплексная часть соли является анионом, к центральному иону металла добавляется окончание -ат, подобно тому как это делается в названиях таких анионов, как сульфат или карбонат. Если известно, что координационное соединение представляет собой чистый изомер, этот факт отражается в его названии. Например, один из изомеров $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ называется хлоридом *цис*-дихлоротетрамминкобальта(III).

Правильное наименование сложных комплексных соединений требует соблюдения целого ряда номенклатурных правил, которые просто нет возможности обсуждать в данной книге. Желающие могут ознакомиться с ними по любому из первых двух источников, приведенных в конце настоящей главы.

23.6. Устойчивость комплексов

Обратимся теперь к рассмотрению различных проявлений устойчивости координационных комплексов. Чаще всего представляет интерес степень диссоциации комплекса на катион и лиганды в равновесных условиях. Строго говоря, процессы в водных растворах представляют собой не диссоциацию, а замещение лигандов молекулами воды, так что координационное число центрального иона должно оставаться постоянным. Подобные равновесия описываются уравнением общего вида

$$M(:L)_x^{n+} + xH_2O \rightleftarrows M(H_2O)_x^{n+} + x:L.$$

Однако, поскольку, как уже было указано в гл. 15, концентрация воды в разбавленных водных растворах остается в результате протекающих в них реакций практически постоянной, вполне допустимо пренебречь гидратацией и рассматривать указанную выше реакцию как процесс диссоциации

$$M(:L)_x^{n+} \rightleftarrows M^{n+} + x:L.$$

Это уравнение представляет собой сумму уравнений отдельных стадий диссоциации, каждой из которых соответствует своя константа равновесия. Например, комплексный ион $Ag(NH_3)_2^+$ диссоциирует в две стадии:

$$Ag(NH_3)_2^+ \rightleftarrows Ag(NH_3)^+ + NH_3,$$

$$K_1 = \frac{[Ag(NH_3)^+][NH_3]}{[Ag(NH_3)_2^+]};$$

$$Ag(NH_3)^+ \rightleftarrows Ag^+ + NH_3,$$

$$K_2 = \frac{[Ag^+][NH_3]}{[Ag(NH_3)^+]}.$$

Суммарному уравнению этих постадийных реакций соответствует константа равновесия, которую принято называть *константой нестойкости*; она представляет собой произведение констант K_1 и K_2

$$Ag(NH_3)_2^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3,$$

$$K_{\text{нестойк}} = K_1K_2 = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]}.$$

Для многих комплексов константы всех стадий равновесия неизвестны и экспериментально установлено лишь их произведение $K_{\text{нестойк}}$. Расчеты, относящиеся к равновесиям диссоциации комплексов, обычно выполняются с использованием данных об их константах нестойкости, однако при этом следует учитывать, что последние являются произведениями ряда констант отдельных стадий. Такой подход вполне допустим при условии, что не сделано никаких ошибочных предположений об относительных концентрациях различных частиц в равновесном растворе. Так, например, было бы неправильно считать, что в равновесном водном растворе $Ag(NH_3)_2^+$ выполняется соотношение $[NH_3] = 2[Ag^+]$, подобно тому как для водного раствора H_2S в воде недопустимо считать $[H^+] = 2[S^{2-}]$. Константы нестойкости некоторых комплексов при-

Таблица 23.5. *Константы нестойкости некоторых комплексов при 25°C*

Реакция	$K_{\text{нестойк}}$
$Cu(NH_3)_4^{2+} \rightleftarrows Cu^{2+} + 4NH_3$	$8{,}5 \cdot 10^{-13}$
$Ag(NH_3)_2^{+} \rightleftarrows Ag^{+} + 2NH_3$	$6{,}3 \cdot 10^{-8}$
$Co(NH_3)_6^{3+} \rightleftarrows Co^{3+} + 6NH_3$	$2 \cdot 10^{-34}$
$Cu(CN)_4^{2-} \rightleftarrows Cu^{2+} + 4CN^{-}$	$5 \cdot 10^{-31}$
$Ag(CN)_2^{-} = Ag^{+} + 2CN^{-}$	$1 \cdot 10^{-20}$
$Hg(CN)_4^{2-} \rightleftarrows Hg^{2+} + 4CN^{-}$	$3 \cdot 10^{-42}$

ведены в табл. 23.5; более подробные таблицы помещены в приложениях.

Строго говоря, прямое сопоставление констант равновесия с целью определения относительной термодинамической устойчивости комплексов допустимо лишь для соединений с формулами одного и того же типа. Например, прямое сопоставление значений $K_{\text{нестойк}}$ возможно для комплексных ионов $Cu(NH_3)_4^{2+}$, $Cu(CN)_4^{2-}$ и $Hg(CN)_4^{2-}$, относящихся к одному и тому же типу (с координационным числом четыре). Однако нельзя сопоставлять значения $K_{\text{нестойк}}$ для комплексов $Cu(NH_3)_4^{2+}$ и $Ag(NH_3)_2^{+}$.

При рассмотрении равновесий между комплексами и входящими в их состав катионами и лигандами необходимо принимать во внимание *лабильность* комплексов. Лабильность связана со скоростью диссоциации комплекса, т. е. со скоростью достижения равновесия диссоциации. *Лабильный комплекс* быстро достигает состояния равновесия со своим катионом и лигандами, в противном случае он называется *инертным комплексом*. Различие в лабильности иллюстрируется сравнением двух комплексов – $Cu(NH_3)_4^{2+}$ и $Co(NH_3)_6^{3+}$; оба эти комплекса термодинамически неустойчивы в растворе сильной кислоты. Это означает, что реакциям

$$Cu(NH_3)_4^{2+} + 4H^{+} \rightleftarrows Cu^{2+} + 4NH_4^{+},$$
$$Co(NH_3)_6^{3+} + 6H^{+} \rightleftarrows Co^{3+} + 6NH_4^{+}$$

соответствуют константы равновесия, превышающие единицу. Однако комплекс меди быстро реагирует с сильной кислотой, в то время как комплекс кобальта не обнаруживает видимых изменений в ее растворе. Дело в том, что комплекс меди лабилен, а комплекс кобальта инертен и скорость его реакции с кислотой чрезвычайно мала. Ситуация с комплексом кобальта аналогична уже известной нам для смеси водорода с кислородом при комнатной температуре. Такая смесь также термодинамически неустойчива, но из-за высокого барьера активации реакция протекает с пренебрежимо малой скоростью.

Расчеты равновесий для инертных комплексов показывают лишь, какие концентрации частиц должны соответствовать равновесным условиям, хотя следует отдавать себе отчет в том, что подобные условия недостижимы прямым путем. Аналогичные расчеты для лабильных комплексов дают концентрации частиц при вполне достижимых равновесных условиях и поэтому имеют гораздо больше смысла. В настоящей главе мы ограничим рассмотрение только лабильными комплексами.

Вычислим, например, концентрацию ионов Cu^{2+} в растворе, полученном при добавлении 0,1 моля $Cu(NO_3)_2$ к 1,0 молю NH_3 и растворении этой смеси водой до общего объема 1000 мл. Необходимо рассмотреть равновесие

$$Cu(NH_3)_4^{2+} \rightleftarrows Cu^{2} + 4NH_3.$$

Константа нестойкости, соответствующая этому уравнению,

$$K_{\text{нестойк}} = \frac{[Cu^{2+}][NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4^{2+}]} = 8{,}5 \cdot 10^{-13}.$$

Малая величина константы нестойкости показывает, что почти вся медь в полученном растворе должна находиться в форме комплексного иона. Полагая, что при равновесии $[Cu^{2+}] = x$ имеем $[Cu(NH_3)_4^{2+}] = 0{,}1 - x$, причем в последнем равенстве можно пренебречь малой величиной x.

Концентрация NH_3 в равновесном растворе должна быть равна исходной концентрации за вычетом той, которая пошла на образование комплекса, и, следовательно, $[NH_3] = 1{,}0 - 4\,(0{,}1 - x)$. Пренебрегая величиной x и в этом равенстве, получим после подстановки в выражение для константы нестойкости

$$\frac{x\,(0{,}6)^4}{0{,}1} = 8{,}5 \cdot 10^{-13},$$

$$x = 6{,}5 \cdot 10^{-13},$$

и, следовательно, концентрация Cu^{2+} должна быть равна $6{,}5 \cdot 10^{-13}$ моль/л.

Термодинамическая устойчивость комплексов определяется несколькими факторами. Одним из важнейших является ионный потенциал центрального иона металла, от которого зависит способность этого иона акцептировать электронные пары лигандов. Впрочем, кроме численного значения ионного потенциала необходимо еще учитывать, мягким или жестким является рассматриваемый ион и какова его поляризующая способность. Эти вопросы обсуждались в разд. 19.3 в связи с гидратацией простых катионов. Многое из того, что сказано там в отношении гидратированных катионов, справедливо

и для комплексов с другими лигандами. Термодинамическая устойчивость комплексов двухзарядных катионов металлов первого переходного периода со многими лигандами изменяется в указанной ниже последовательности

$$Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}.$$

Возрастание устойчивости комплексов в направлении от Mn^{2+} к Cu^{2+} согласуется с увеличением ионного потенциала. Комплексы катионов от Mn^{2+} до Cu^{2+} обладают повышенной устойчивостью вследствие того, что их энергетические $3d$-подуровни лишь частично заняты электронами. Комплексы Zn^{2+} не обладают такой устойчивостью, поскольку у двухзарядного иона цинка полностью заполнена $3d$- подоболочка. Причина указанного повышения устойчивости подробно обсуждается в следующем разделе.

При прочих равных условиях лиганды, которые являются сильными льюисовыми основаниями (хорошими донорами электронов), дают наиболее устойчивые комплексы, однако многое также зависит и от других факторов, например от способности центрального иона и лигандов образовывать друг с другом двойные связи, а также от возможности замыкания хелатного цикла между полидентатными лигандами и центральным ионом.

23.7. Природа химической связи в координационных комплексах

Долгое время химиков чрезвычайно занимала проблема образования химической связи в координационных комплексах. Во многих отношениях связь в комплексных соединениях ничем не отличается от связи в ковалентных молекулах; образование направленных связей в обоих случаях приводит к возникновению линейных, тетраэдрических и октаэдрических структур. И все же координационные комплексы, особенно комплексные ионы переходных металлов, обладают некоторыми свойствами, которые не наблюдаются у большинства обычных молекул. Химикам не давали покоя многие вопросы, касающиеся строения и свойств таких комплексов. Почему, например, некоторые комплексы обладают плоско-квадратной структурой? Почему одни комплексы инертны, а другие лабильны? Как связана окраска комплексов с природой их лигандов [например, $Cu(H_2O)_4^{2+}$ имеет бледно-голубую окраску, $Cu(NH_3)_4^{2+}$ — темно-пурпурную, а $CuCl_4^{2-}$ — зеленую]? Каким образом зависят от природы лигандов магнитные свойства комплексов [скажем, $Fe(H_2O)_6^{2+}$ обнаруживает парамагнитные свойства, соответствующие наличию в каждом комплексном ионе четырех неспаренных электронов, а $Fe(CN)_6^{4-}$ диамагнитен]? Это лишь некоторые из характерных вопросов, на которые должна быть в состоянии ответить удовлетворительная теория химической связи координационных комплексов.

Таблица 23.6. *Гибридные орбитали, участвующие в образовании связей в координационных комплексах*

Гибридные орбитали	Координационное число центрального атома	Геометрическая структура комплекса
sp	2	Линейная
sp^2	3	Плоская треугольная
sp^3	4	Тетраэдрическая
dsp^2	4	Плоско-квадратная
dsp^3	5	Тригонально-бипирамидальная
d^2sp^3	6	Октаэдрическая

Геометрическое строение координационных комплексов в целом удается объяснить с исполь-

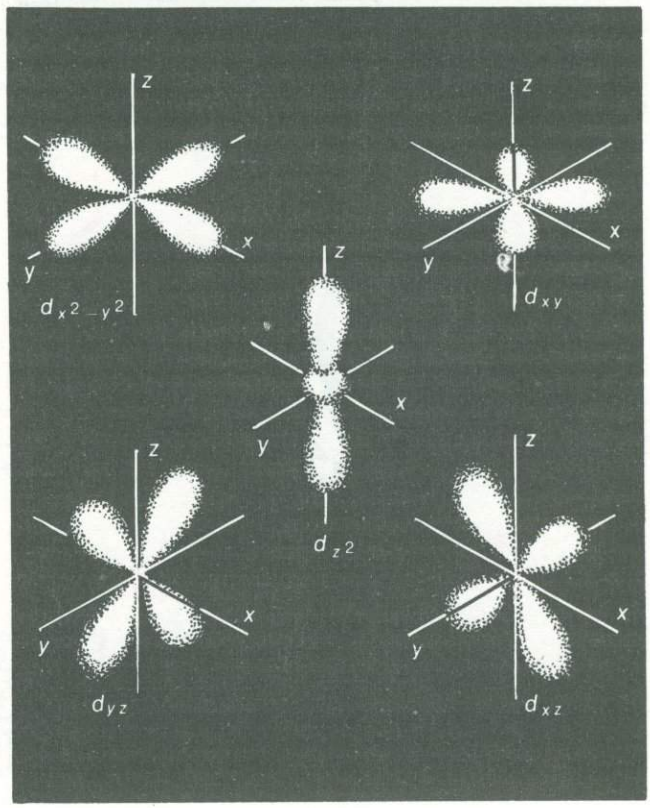


Рис. 23.10. *Пространственное распределение электронов на d-орбиталях.*

зованием представлений о гибридизации орбиталей центрального иона. Пространственное распределение различных наборов гибридизованных орбиталей подробно обсуждалось в гл. 8. В табл. 23.6 еще раз приведены данные о пространственном расположении различных типов гибридизованных орбиталей, и, кроме того, в нее включены аналогичные данные относительно нового типа гибридизации, dsp^2. На рис. 23.10 показано, что гибридизация $d_{x^2-y^2}$-орбитали, s-орбитали, p_x- и p_y-орбиталей атома приводит к образованию четырех эквивалентных dsp^2-орбиталей, направленных к вершинам квадрата, в центре которого находится атом, причем максимумы электронной плотности этих орбиталей соответствуют направлению осей x и y. Таким образом, все без исключения геометрические структуры, наблюдаемые для комплексных координационных соединений, удается объяснить образованием того или иного набора гибридизованных орбиталей центрального иона. Следует отметить, что подходящая для образования химических связей группа гибридизованных орбиталей центрального иона должна быть *незанятой*, поскольку предполагается, что связывающие электроны поставляются лигандами. Поясним сказанное на примере комплексного

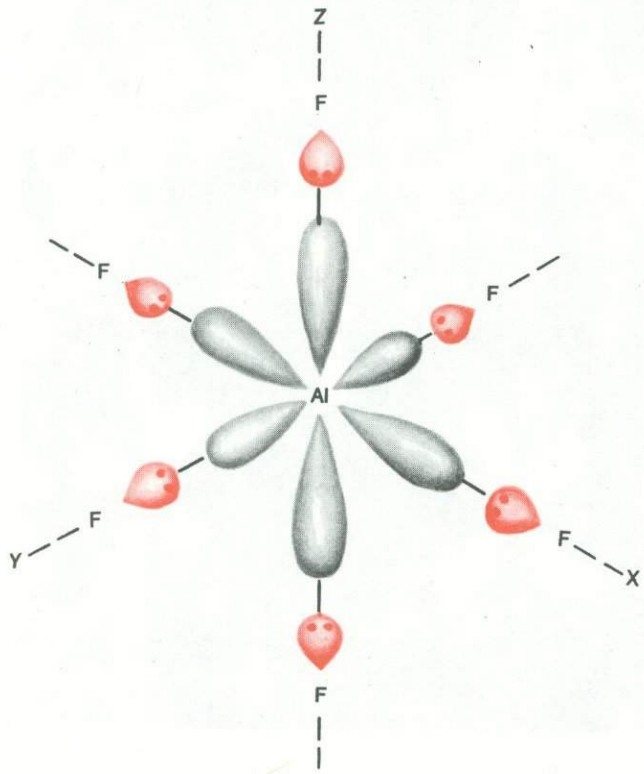
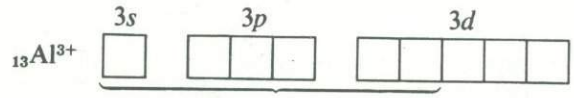


Рис. 23.11. *Комплексный ион* AlF_6^{3-}.

иона AlF_6^{3-}, схематически изображенного на рис. 23.11. Можно представить себе, что образование этого комплекса происходит в результате реакции

$$Al^{3+} + 6:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:^- \rightarrow AlF_6^{3-}$$

Ион алюминия в основном состоянии имеет электронное строение $1s^2 2s^2 2p^6$, и орбитали его валентной оболочки при изображении по методу орбиталей-ячеек выглядят следующим образом:



Указанный фигурными скобками набор вакантных d^2sp^3-орбиталей обусловливает октаэдрическое строение комплексного иона.

Перейдем теперь к более глубокому рассмотрению природы химической связи в координационных комплексах, основанному на представлениях *теории поля лигандов*, которая позволяет объяснить окраску, магнитные свойства и другие особенности поведения этих соединений. Обсудим влияние электрического поля, создаваемого несколькими заряженными лигандами, на валентные электроны центрального иона. Отрицательно заряженные лиганды отталкивают электроны центрального иона, причем максимальное влияние они оказывают на самые внешние электроны. В частности, наиболее сильное воздействие со стороны лигандов испытывает диффузное облако валентных d-электронов центрального иона, т. е. электронов, находящихся на самом внешнем d-подуровне. У свободного (или, как говорят, изолированного) иона все пять d-орбиталей имеют одинаковую энергию. Если на d-подуровне находится один электрон, он может занимать любую из пяти d-орбиталей с равной вероятностью. Представим себе теперь, что мы приближаем к катиону шесть одинаковых лигандов, образующих вместе с ним октаэдрический комплекс типа AlF_6^{3-}. Из рис. 23.10 видно, что при этом d_{z^2}- и $d_{x^2-y^2}$-орбитали центрального иона окажутся сконцентрированными вдоль координатных осей, в направлении к приближающимся лигандам, тогда как d_{xy}-, d_{xz}- и d_{yz}-орбитали концентрируются в областях между координатными осями. Если на d-уровне центрального иона имеется один электрон, он будет предпочтительно располагаться на d_{xy}-, d_{xz}- или d_{yz}-орбиталях, избегая отталкивания электрическим полем лигандов. Другими словами, энергетический d-подуровень расщепляется на два новых подуровня, одному из которых отвечают три орбитали, а другому —

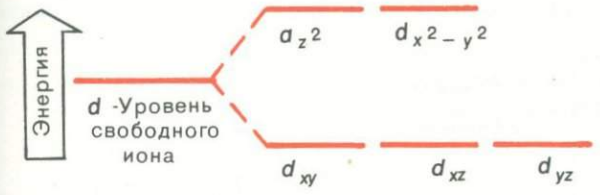


Рис. 23.12. *Энергетическое расщепление d-орбиталей в октаэдрическом комплексе (качественная картина).*

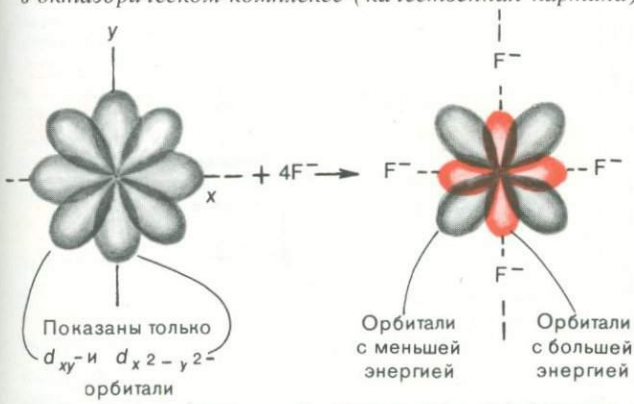


Рис. 23.13. *Ориентация d-орбиталей в октаэдрическом комплексе.*

две орбитали (рис. 23.12). Электрон преимущественно занимает нижний из этих двух энергетических уровней. В любом октаэдрическом комплексе электрическое поле лигандов вызывает такое же изменение энергетических уровней катиона. Этот процесс еще нагляднее иллюстрируется с помощью рис. 23.13, на котором для простоты показаны только *d*-орбитали, лежащие в плоскости *xy*, а именно $d_{x^2-y^2}$- и d_{xy}-орбитали, и только четыре (из шести) фторидных лиганда. Электрическое поле, создаваемое фторидными лигандами, преобразует две из пяти исходных *d*-орбитали с одинаковой энергией в d_{xy}- и $d_{x^2-y^2}$-орбитали, причем первая из них оказывается энергетически более низкой, чем вторая.

Посмотрим теперь, что происходит в октаэдрических комплексах переходных металлов, где действительно имеются валентные *d*-электроны. Необходимо несколько видоизменить описанную выше картину, поскольку, как мы уже знаем, для образования связей в октаэдрических комплексах требуются две *d*-орбитали. Впрочем, влияние поля лигандов и в этом случае приведет к аналогичному расщеплению энергетических уровней. Чтобы сделать указанное явление более на-

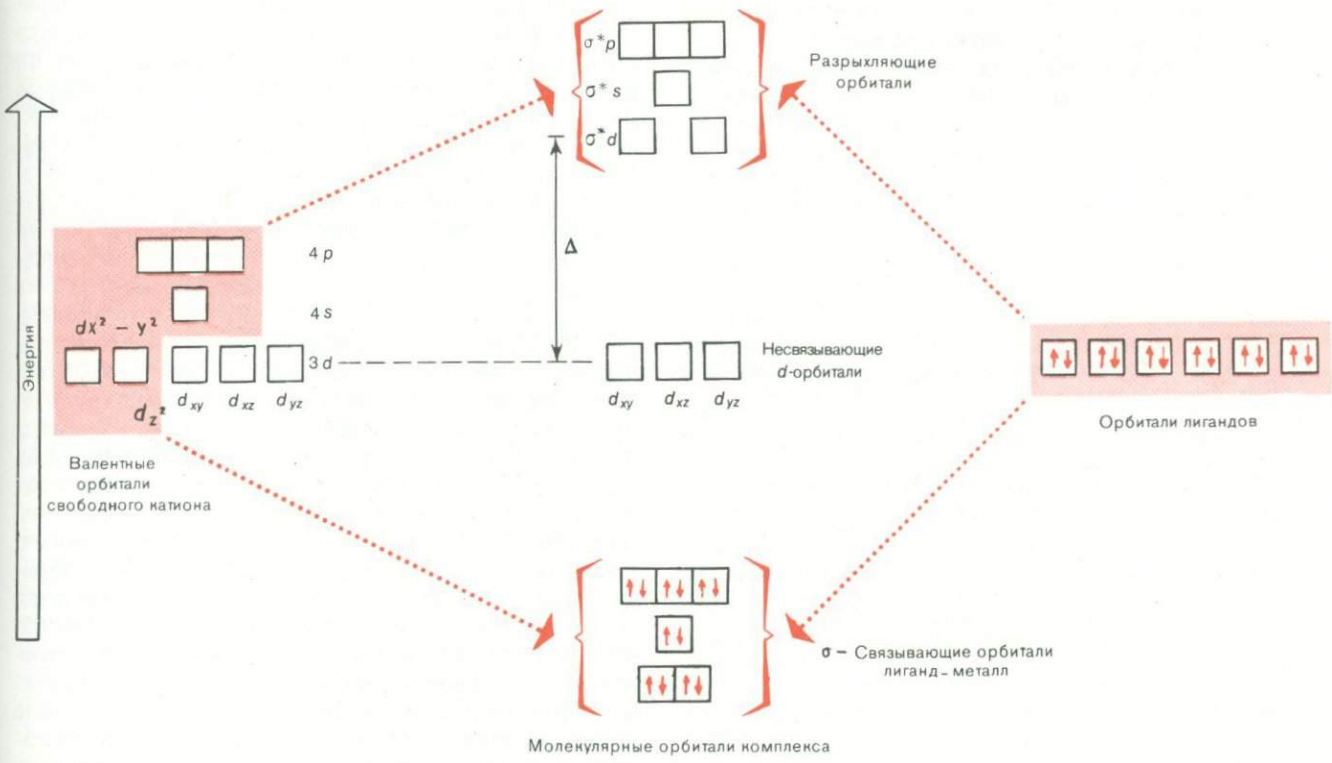


Рис. 23.14. *Молекулярные орбитали октаэдрического комплекса.*

глядным, на рис. 23.14 приведена диаграмма молекулярных орбиталей октаэдрического комплекса. Эта диаграмма построена таким же образом, как и диаграмма молекулярных орбиталей для молекулы водорода, приведенная на рис. 7.10, хотя, конечно, в данном случае она оказывается значительно более сложной. В правой части диаграммы указаны валентные орбитали лигандов, по одной для каждого из лигандов, причем на каждой из них находится по паре электронов. В левой части диаграммы изображены ячейки, соответствующие валентным орбиталям иона переходного металла четвертого периода, причем на них для простоты не показаны электроны. Комбинация $d_{z^2}d_{x^2-y^2}sp^3$-орбиталей катиона с орбиталями лигандов приводит к образованию набора низкоэнергетических связывающих орбиталей, на каждой из которых располагаются электроны лигандов. Остальные d-орбитали катиона остаются несвязывающими и под влиянием поля лигандов приобретают несколько большую энергию. Помимо этого, образуется еще шесть разрыхляющих орбиталей со сравнительно большей энергией, обозначенные σ^*d, σ^*s и σ^*p. Если у катиона в свободном состоянии имеются d-электроны, они могут располагаться на несвязывающих орбиталях комплексного иона или на его разрыхляющих σ^*d-орбиталях. На этих пяти молекулярных орбиталях может разместиться до 10 электронов, что равно максимальному числу d-электронов, которым может обладать свободный катион. Именно эта часть диаграммы молекулярных орбиталей — несвязывающий уровень и уровень σ^*d, а также разность энергий Δ между ними представляют для нас наибольший интерес.

Изменения энергетических уровней, происходящие в результате образования комплекса, качественно можно представить себе как двухстадийный процесс. На первой его стадии центральный ион и лиганды действуют друг на друга с кулоновскими силами притяжения. Происходит то же самое, что и в результате обычного притяжения между парами противоположно заряженных частиц, когда возникает ионная связь. Если лиганд не является ионом, он должен быть по крайней мере сильно полярной молекулой, и тогда она притягивается к центральному иону по существу теми же кулоновскими силами притяжения. На второй стадии, после того как лиганд и центральный ион сблизятся в результате притяжения, начинают взаимодействовать их электронные облака. Отталкивание между электронными облаками центрального иона и лиганда искажает форму орбиталей центрального иона, а также изменяет их энергию – одни орбитали приобретают более высокую, а другие, наоборот, более низкую энергию. В этом и заключается эффект так называемого *расщепления энергетических уровней*.

Схематически можно представить описанный процесс двухстадийного изменения энергетических уровней при образовании координационного комплекса следующим образом:



Рассмотрим в качестве примера два октаэдрических комплекса двухвалентного железа – $Fe(H_2O)_6^{2+}$ и $Fe(CN)_6^{4-}$. У свободного иона Fe^{2+} имеется шесть d-электронов, другими словами, он представляет собой ион с d^6-конфигурацией. В основном состоянии октаэдрического комплекса эти электроны можно разместить по имеющимся молекулярным орбиталям двумя различными способами, как это показано на рис. 23.15. Если энергетический интервал Δ между несвязывающим и первым разрыхляющим энергетическими уровнями невелик, электроны распределятся по ним подобно тому, как это было в свободном катионе. Это означает, что электроны займут все пять орбиталей, располагаясь на них, насколько это возможно, поодиночке (см. рис. 23.15,*а*). При таком распределении электронов возникает всего одна электронная пара, которая занимает более низкий энергетический подуровень. В рассматриваемом случае энергия, необходимая для образования дополнительных электронных пар (т. е. для локализации двух электронов в одной и той же области пространства) на орбиталях нижнего электронного подуровня, превышает величину Δ, и по этой причине образующийся комплекс чаще всего оказывается *спин-свободным*, или, что то же самое, *высокоспиновым*. Если же энергетический интервал Δ превышает энергию спаривания электронов, минимальной энергии комплекса соответствует такое распределение электронов по орбиталям, при котором они оказываются спаренными на нижнем энергетическом подуровне, что приводит к воз-

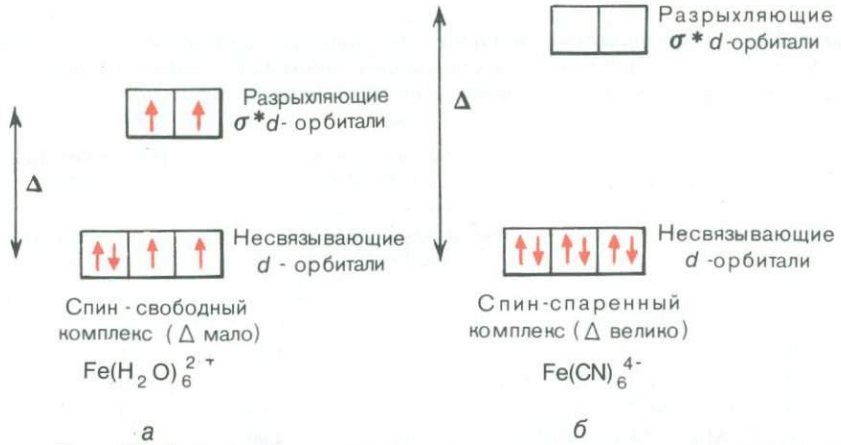


Рис. 23.15. *Высокоспиновая и низкоспиновая структуры октаэдрического комплекса с d^6-конфигурацией центрального иона.*

никновению *спин-спаренного*, или, что то же самое, *низкоспинового* комплекса (см. рис. 23.15,*б*).

Для того чтобы отличить друг от друга высокоспиновые и низкоспиновые комплексы, часто обращаются к их магнитным свойствам. Напомним, что ионы с неспаренными электронами являются парамагнитными (см. разд. 5.6), причем их магнитный момент связан с числом имеющихся неспаренных электронов соотношением

$$\mu_B = \sqrt{n(n+2)} \text{ магнетонов Бора.}$$

Для вещества, состоящего из ионов или молекул с одним неспаренным электроном, вычисленное, согласно этой формуле, значение магнитного момента должно составлять 1,73 магнетона Бора. При $n = 2$, 3, 4 и 5 магнитный момент должен быть равен соответственно 2,83, 3,88, 4,90 и 5,92 магнетона Бора. Приведенное здесь соотношение, учитывающее магнитный момент, который обусловлен только электронным спином, представляет собой упрощенный вариант более полного уравнения, где принимается во внимание не только спиновое, но и орбитальное движение электронов, а также диамагнитные вклады в общий магнитный момент от каждого атома, иона или молекулы и, кроме того, другие факторы (см. разд. 5.6). Однако рассматриваемое «чисто спиновое» уравнение вполне позволяет различать высокоспиновые и низкоспиновые электронные структуры любого комплекса путем сопоставления вычисленного на его основе и экспериментально измеренного магнитного момента комплексного соединения. Например, экспериментальное значение магнитного момента $Fe(H_2O)_6^{2+}$ оказывается равным 5,10 магнетона Бора, а для $Fe(CN)_6^{4-}$ оно равно нулю; другими словами, последнее соединение диамагнитно. Это означает, что $Fe(H_2O)_6^{2+}$ является высокоспиновым комплексом, а $Fe(CN)_6^{4-}$ — низкоспиновым. Измерение магнитных моментов других комплексов двухвалентного железа также позволяет отнести их электронное строение к одному из двух указанных типов.

В табл. 23.7 приведены вычисленные магнитные моменты различных ионов переходных металлов в высокоспиновых и низкоспиновых комплексах. Ионы сгруппированы в соответствии с числом имеющихся у них *d*-электронов. Нетрудно видеть, что неоднозначное распределение электронов по энергетическим подуровням возникает лишь в октаэдрических комплексах с центральными ионами, обладающими конфигурациями d^4, d^5, d^6 и d^7. Если число *d*-электронов меньше четырех, они всегда расселяются на нижнем энергетическом уровне, занимая поодиночке несвязывающие *d*-орбитали. При наличии более семи *d*-электронов несвязывающие *d*-орбитали, как правило, оказываются полностью заполненными парами электронов, даже если величина Δ мала.

Величина энергетического интервала Δ зависит от природы лигандов. В комплексах с лигандами, образующими прочные связи с катионом (такие лиганды называются сильными), связывающие орбитали обладают очень низкой энергией, а разрыхляющие орбитали соответственно имеют очень высокую энергию (см. разд. 7.3). В этих случаях величина Δ имеет большое значение и образуются низкоспиновые комплексы. Примером сильного лиганда является цианид-ион. В случае слабых лигандов типа воды связывающие орбитали стабилизуются значительно меньше, а разрыхляющие орбитали дестабилизуются также незначительно, и величина Δ оказывается небольшой. Это обусловливает образование высокоспиновых комплексов. В табл. 23.8

Таблица 23.7. *Теоретические значения магнитных моментов высокоспиновых и низкоспиновых октаэдрических комплексных ионов переходных металлов, предсказываемые в рамках модели чисто спинового парамагнетизма*

Тип иона	Примеры	Высокоспиновые комплексы		Низкоспиновые комплексы	
		число неспаренных электронов	μ_B	число неспаренных электронов	μ_B
d^0	Sc^{3+}, Ti^{4+}, Y^{3+}, Hf^{4+}	0	0	0	0
d^1	V^{4+}, Nb^{4+}	1	1,73	1	1,73
d^2	V^{3+}, Cr^{4+}, Mo^{4+}, W^{4+}	2	2,83	2	2,83
d^3	V^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{4+}, Mo^{3+}	3	3,88	3	3,88
d^4	Cr^{2+}, Mn^{3+}, Mo^{2+}, Ru^{4+}	4	4,90	2	2,83
d^5	Mn^{2+}, Fe^{3+}, Ru^{3+}, Ir^{4+}	5	5,91	1	1,73
d^6	Fe^{2+}, Co^{3+}, Ru^{2+}, Ir^{3+}, Pt^{4+}	4	4,90	0	0
d^7	Co^{2+}, Ni^{3+}, Rh^{2+}, Ir^{2+}	3	3,88	1	1,73
d^8	Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Au^{3+}	2	2,83	2	2,83
d^9	Cu^{2+}	1	1,73	1	1,73
d^{10}	Cu^+, Zn^{2+}, Ag^+, Cd^{2+}, Au^+	0	0	0	0

приведен ряд из нескольких лигандов, расположенных в последовательности уменьшения их силы.

В дополнение к рассмотренным выше высокоспиновому и низкоспиновому комплексам двухвалентного железа проиллюстрируем влияние силы лигандов на электронное строение комплекса на примере комплексов $Mn^{2+}(d^5)$ и $Co^{2+}(d^7)$, которые обладают следующими экспериментальными значениями магнитного момента:

		μ_B, магнетоны Бора
Ион гексааквомарганца(II)	$Mn(H_2O)_6^{2+}$	5,85
Ион гексацианоманганата(II)	$Mn(CN)_6^{4-}$	1,80
Ион гексамминкобальта(II)	$Co(NH_3)_6^{2+}$	5,04
Ион гексанитрокобальтата(II)	$Co(NO_2)_6^{4-}$	1,85

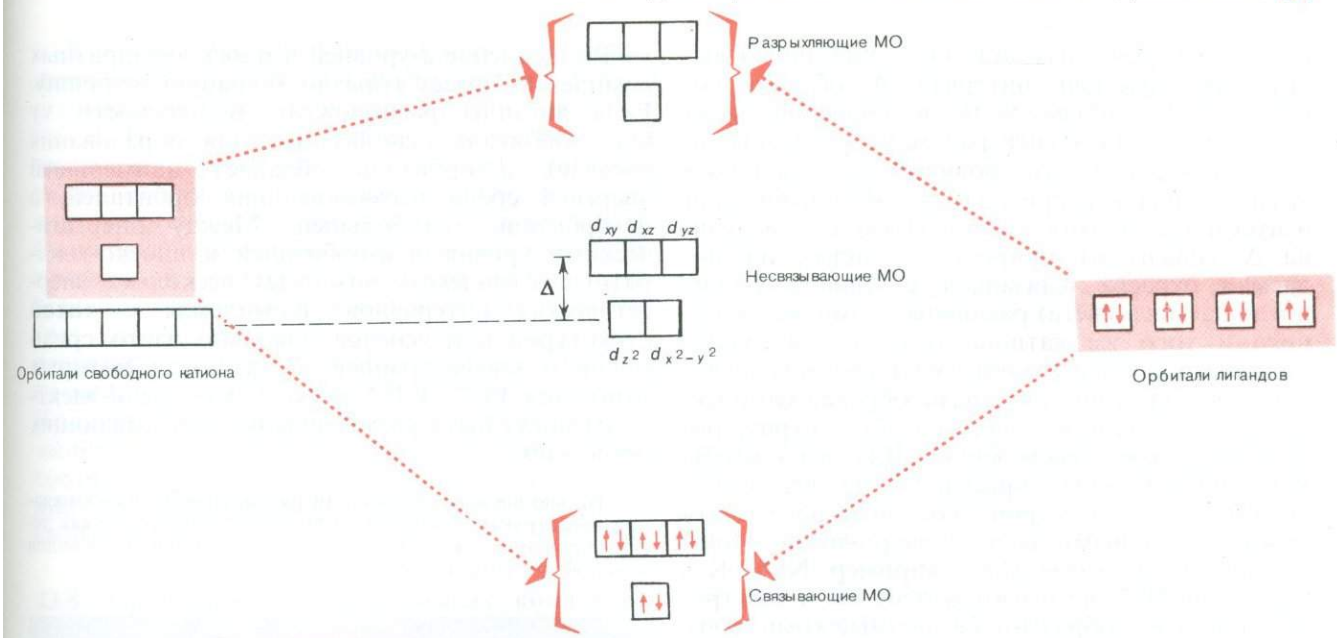
На основании приведенных выше данных о магнитных моментах комплексов можно сделать вывод, что $Mn(CN)_6^{4-}$ и $Co(NO_2)_6^{4-}$ являются спин-спаренными, а $Mn(H_2O)_6^{2+}$ и $Co(NH_3)_6^{2+}$ — спин-свободными комплексными ионами. Цианидные ионы и нитрит-ионы представляют собой сильные лиганды, а вода и аммиак являются умеренно сильными лигандами (см. табл. 23.8) и в рассмотренных случаях приводят к образованию спин-свободных комплексов.

Таблица 23.8. *Прочность связи лигандов с катионами*

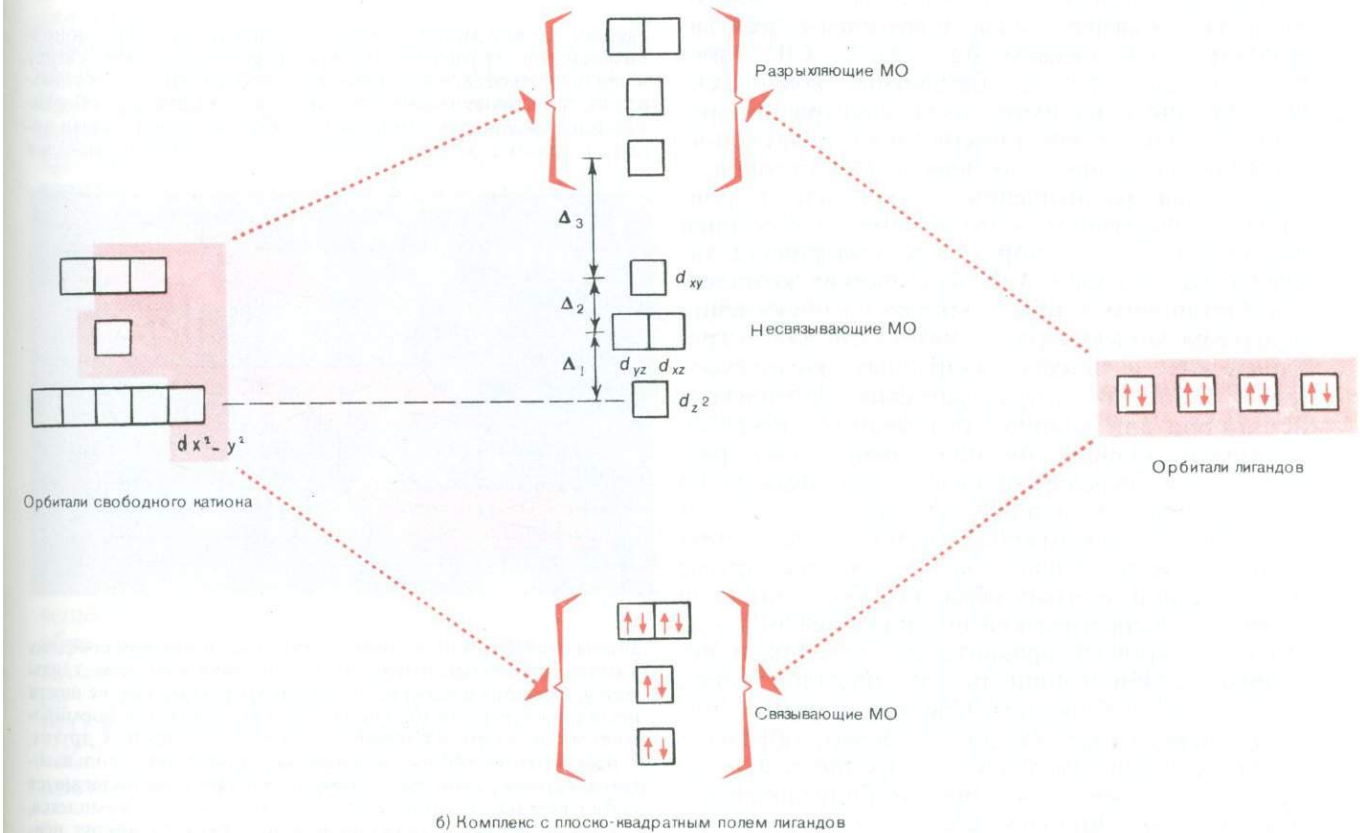
Лиганд	Сила лиганда
CN^-	Сильный
NO_2^-	
NH_3	Умеренно сильный
SCN^-	
H_2O	
F^-	
OH^-	
Cl^-	Слабый
Br^-	

Для ионов переходных металлов с числом d-электронов от 1 до 9 возможна стабилизация комплексов полем лигандов, обусловленная большей заселенностью нижнего (несвязывающего) энергетического подуровня по сравнению с верхним (разрыхляющим) подуровнем. В комплексах, где все орбитали обоих этих подуровней не заполнены (d^0) или полностью заняты электронами (d^{10}), никакой стабилизации не происходит. Аналогично d^5-ион в слабом поле лигандов имеет по одному электрону на каждой из пяти орбиталей этих уровней, и в этом случае также не возникает стабилизации. Ранее уже отмечалась относительно высокая устойчивость комплексов двухвалентных катионов металлов первого переходного периода. Она объясняется тем, что ионы от Mn^{2+} до Cu^{2+} имеют меньше десяти d-электронов и их комплексы стабилизуются полем лигандов. Однако несмотря на то, что ион Zn^{2+} (d^{10}) имеет более высокий ионный потенциал, чем Cu^{2+}, его комплексы менее устойчивы.

Рассмотрение d-электронов позволяет также объяснить происхождение окраски комплексов



а) Комплекс с тетраэдрическим полем лигандов



б) Комплекс с плоско-квадратным полем лигандов

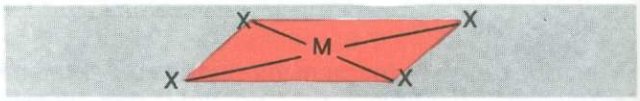
Рис. 23.16. *Диаграмма молекулярных орбиталей для тетраэдрических (а) и плоско-квадратных (б) комплексов.*

катионов переходных металлов. Указанный выше энергетический интервал Δ обычно соответствует длинам волн в видимой части электромагнитного спектра (см. гл. 4). Электронные переходы между уровнями, разделенными этим интервалом, приводят к поглощению или испусканию видимого света. Поскольку величина Δ зависит от природы лигандов, наблюдаемая окраска (связанная с длиной волны поглощаемого света) различных комплексов одного и того же катиона оказывается сугубо индивидуальной, и это объясняет упоминавшееся в начале главы цветовое разнообразие комплексов Cu^{2+} (имеются в виду голубые, пурпурные и зеленые комплексы меди). Для того чтобы у комплекса была окраска, он должен иметь хотя бы один *d*-электрон, способный переходить между указанными выше подуровнями. Ионы непереходных элементов, например Na^+, K^+, Ca^{2+} или Al^{3+}, не имеют валентных *d*-электронов и поэтому образуют бесцветные комплексы. Но, кроме *d*-электронов, необходимо еще наличие хотя бы одной вакансии на верхнем энергетическом подуровне, куда должны переходить *d*-электроны при поглощении света. Это обстоятельство объясняет, почему катионы с десятью *d*-электронами, скажем Ag^+, Zn^{2+}, Cd^{2+} или Sn^{2+}, также образуют бесцветные комплексы. Поглощение в видимой части спектра обнаруживается лишь у комплексов простых катионов, имеющих от одного до девяти *d*-электронов.

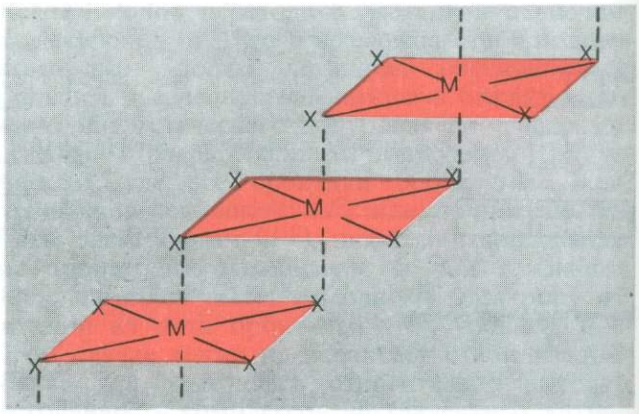
Картина расщепления подуровней *d*-орбиталей существенно определяется геометрией комплекса. До сих пор мы рассматривали характер расщепления в октаэдрических комплексах. Остановимся теперь кратко на обсуждении диаграмм молекулярных орбиталей для тетраэдрических и плоско-квадратных комплексов (рис. 23.16). В тетраэдрических комплексах все *d*-орбитали катиона оказываются несвязывающими. Однако их подуровни также расщепляются тетраэдрическим полем лиганда на две группы. В данном случае d_{xy}-, d_{xz}- и d_{yz}-орбитали ориентированы по направлению к лигандам в большей мере, чем две другие *d*-орбитали, и поэтому обладают более высокой энергией. Энергетический интервал между двумя группами уровней сравнительно невелик, и потенциал стабилизации полем лигандов также оказывается небольшим. Следует отметить, что ионы переходных металлов редко образуют тетраэдрические комплексы, «предпочитая» им другие структуры с большей стабилизацией полем лигандов. Впрочем, $Zn^{2+}(d^{10})$ образует довольно много тетраэдрических комплексов.

Расщепление *d*-уровней в плоско-квадратных комплексах имеет гораздо большую величину. Если лиганды расположены в плоскости *xy* ($d_{x^2-y^2}$-орбиталь используется для образования σ-связи), d_{z^2}-орбиталь обладает наименьшей энергией среди несвязывающих орбиталей, а d_{xy}-орбиталь — наибольшей. Между энергетическими уровнями *d*-орбиталей в плоско-квадратных комплексах возникает несколько энергетических интервалов. Комплексы с такой структурой встречаются довольно часто среди ионов с конфигурацией d^8, к числу которых относятся Pt^{2+}, Pd^{2+} и Ni^{2+}, где все *d*-электроны могут быть размещены на несвязывающих орбиталях.

Не вполне ясно, следует ли рассматривать плоско-квадратные структуры как самостоятельные или просто как деформированные октаэдры. Расположение четырех лигандов в подобных комплексах



таково, что ион металла может взаимодействовать с дополнительными группами атомов, расположенными сверху и снизу плоскости, в которой лежат четыре лиганда. Установлено, что такие комплексы при кристаллизации объединяются с соседними комплексами, обобществляя с ними лиганды, расположенные сверху и снизу ионов металла



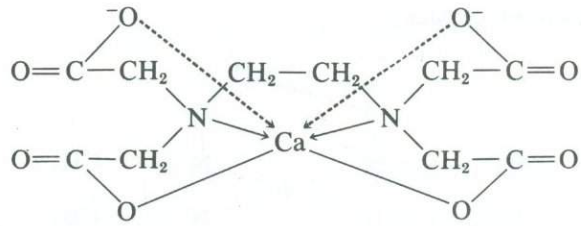
Длины связей между атомом металла и лигандами соседних комплексов оказываются несколько большими, чем длины связей, лежащих в плоскости, и поэтому расположение шести лигандов вокруг каждого иона металла отвечает деформированному октаэдру, у которого одна ось длиннее двух других. В растворах подобные комплексы, естественно, сольватируются молекулами растворителя, которые располагаются на близком расстоянии сверху и снизу плоскости комплекса, что также искажает октаэдрическую структуру вокруг центрального иона металла.

В заключение следует отметить, что приведенные выше диаграммы энергетических уровней относятся лишь к комплексам с идеальной структурой. Искажение правильной симметрии поля лигандов, обусловленное наличием смешанных лигандов, приводит к существенному усложнению энергетических диаграмм. Однако, какова бы ни была возникающая в результате искажения правильной геометрии комплекса картина энергетических уровней, каждый комплекс приобретает такую геометрическую и электронную структуры, которые соответствуют минимальной возможной энергии всего комплекса в целом. Координационная химия в числе прочих проблем занимается выяснением структуры комплексных соединений путем экспериментальных исследований их спектральных, магнитных и других свойств.

23.8. Применение координационных комплексов

Координационные соединения имеют широкое применение. Однако здесь мы рассмотрим лишь несколько примеров из области аналитической химии и биохимии. В простейших случаях для качественного анализа ионов Ag^+ и Hg_2^{2+} применяется их осаждение небольшими количествами хлорид-иона. Осадок, содержащий AgCl и Hg_2Cl_2, разделяется путем добавления к нему аммиака. Образующийся аммино-комплексный ион $Ag(NH_3)_2^+$ настолько устойчив, что это приводит к растворению AgCl. Хлорид ртути Hg_2Cl_2 также реагирует с аммиаком, но при этом образуется нерастворимая смесь NH_2HgCl и Hg. Аналогичным образом удается разделить цинк и алюминий — цинк образует растворимый комплекс $Zn(NH_3)_4^{2+}$, а гидратированный ион алюминия не способен давать комплекс с аммиаком. Однако алюминий может давать нерастворимый продукт $Al(OH)_3(H_2O)_3$ при условии, что концентрация гидроксидных ионов невелика.

Содержание ионов Ca^{2+} (и других многовалентных катионов) в жесткой воде можно определить титрованием раствором этилендиаминтетрауксусной кислоты (которая обозначается EDTA от англ. ethylenediaminetetraacetic acid). Это вещество является очень сильным комплексообразователем (лигандом) и благодаря полидентатному характеру способно образовывать с Ca^{2+} хелатный комплекс. При наличии в воде EDTA практически все имеющиеся в ней ионы Ca^{2+} (и другие многовалентные катионы) связываются, так как константа нестойкости комплекса, соответствующая реакции



$$Ca(EDTA)^{2-} \rightleftarrows Ca^{2+} + EDTA^{4-},$$

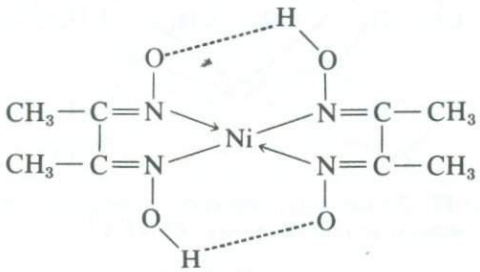
равна $2 \cdot 10^{-11}$. Комплексы Fe^{2+} и Al^{3+} с EDTA еще более устойчивы, чем комплекс Ca^{2+}. Это позволяет путем образования комплексов с EDTA количественно определять содержание в воде ионов, вызывающих ее жесткость. Поскольку раствор EDTA бесцветен, титрование с его помощью требует использования в качестве индикатора красителя, который изменяет окраску при избытке EDTA, что сигнализирует о достижении точки нейтрализации в реакции титрования. В качестве такого красителя используется черный эриохром. На рис. 23.17 изображена одна из возможных структур хелатного комплекса с многовалентным металлом.

Рис. 23.17. *Хелатный комплекс кальция с этилендиаминтетрауксусной кислотой (EDTA).*

Эффективность и простота использования EDTA в качестве аналитического реагента для ионов многих металлов в значительной мере избавляет от необходимости применения других комплексообразователей. Однако для определения ионов некоторых металлов существуют аналитические пробы, основанные на применении простых лигандов. Например, определение ионов двухвалентной меди в растворе осуществляется путем добавления к нему аммиака; появления интенсивной голубой окраски, которой обладает комплексный ион $Cu(NH_3)_4^{2+}$, часто достаточно для того, чтобы убедиться в наличии ионов Cu^{2+}. Ион трехвалентного железа определяется по появлению ярко окрашенного продукта его реакции с комплексным ионом $Fe(CN)_6^{4-}$, образующийся интенсивно окрашенный осадок называется *берлинской лазурью.*

Ионы некоторых металлов образуют индивидуально окрашенные координационные комплексы с тетрадентатными лигандами, например диметилглиоксимом. Так, ион никеля можно определить даже в ничтожных количествах по реакции образования им устойчивого комплекса с диметилглиоксимом, который имеет карминно-

красную окраску:



Аналитическое определение кобальта основано на применении другого оксима — α-нитрозо-β-нафтола, с которым кобальт образует хелатный комплекс красного цвета.

В области биохимии (см. гл. 28) два важнейших вещества — гемоглобин и хлорофилл — представляют собой координационные металлорганические соединения. У этих веществ есть определенное сходство: гемоглобин представляет собой хелат железа (гем), связанный с белком (глобином), а хлорофилл — хелат магния. Оба хелата содержат четыре кольца-пиррола, координированных к центральному иону металла и связанных между собой мостиковыми группами —CH—. В результате образуется так называемая порфириновая структура, которой обладают и гем, и хлорофилл; отличия между ними заключаются лишь в некоторых группах, присоединенных к кольцам пиррола, а также в боковых цепях. На рис. 23.18,*а* показано строение молекулы гема, или порфирина железа, а на рис. 23.18,*б* — строение молекулы гемоглобина. Координационное число железа в этой молекуле равно семи, но лишь четыре положения заняты атомами гема. Остальные три положения заняты атомами глобина (белка). В ходе биологических процессов с участием гемоглобина гем попеременно присоединяет и высвобождает молекулу кислорода, однако это происходит не в результате изменения степени окисления железа, а путем замещения одного из лигандов глобина. Некоторые газы, такие, как CO или H_2S, реагируют с гемоглобином с образованием более устойчивых веществ, чем продукт его реакции с кислородом. Токсичное действие моноксида углерода объясняется образованием устойчивого комплекса CO с гемоглобином, что приводит к прекращению важной функции гемоглобина в качестве переносчика кислорода в организме и вызывает смерть.

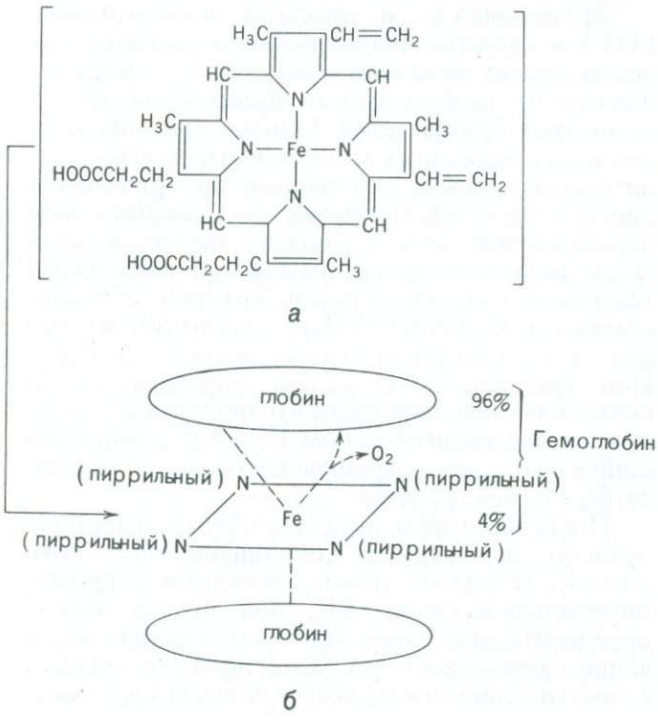


Рис. 23.18. *Молекулярное строение гема, или порфирина железа, входящего в гемоглобин.*

Хотя у различных животных белковая часть гемоглобина неодинакова, гемы крови у всех них и даже у некоторых растений совершенно идентичны. Можно лишь удивляться тому, что столь сложное вещество, как гем, представляющее собой хелатный комплекс железа, обнаруживается не только в нашей крови, но и в крови кита и даже в арктическом мху.

Упражнения

А

23.1. Напишите краткий обзор о координационных соединениях, отразив в нем такие аспекты: центральный ион, лиганды, координационная сфера, лабильность и инертность комплексов.

23.2. Какие из перечисленных ниже соединений относятся по определению к координационным комплексам: CCl_4, $AgCl_2^-$, SO_3, $CuCl_4^{2-}$, $PtCl_4$?

23.3. Запишите формулу комплексного иона, входящего в состав каждого из перечисленных ниже соединений, в предположении, что координационное число кобальта равно 6, а меди — 4.

$$CoCl_3 \cdot 5NH_3,\ CuSO_4 \cdot 5H_2O,\ K_2CuCl_4.$$

23.4. Хлорид серебра легко растворяется в водном растворе цианид-ионов с образованием комплекса $Ag(CN)_2^-$. Можно показать, что константа равновесия для этого растворения равна отношению $ПР_{AgCl}/K_{\text{нестойк. } Ag(CN)_2^-}$. Составьте полное уравнение реакции AgCl с ионами CN^- и, воспользовавшись данными приложений IX и X, объясните, почему AgCl растворим в водном растворе ионов CN^-.

23.5. Почему переходные металлы образуют гораздо больше координационных комплексных соединений, чем непереходные металлы?

23.6. Укажите координационное число и степень окисления центрального иона металла в комплексных ионах $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Co(NO_2)_6]^{3-}$, $[FeCl_4]^-$ и $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$.

23.7. Назовите следующие координационные соединения:

а) $H_2[PtCl_6]$,

б) $K_2[Ni(CN)_4]$,

в) $[Co(NH_3)_4Br_2]Cl$,

г) $[Al(H_2O)_6]Cl_3$,

д) $[Cr\ en_3]Cl_3$, где en — этилендиамин.

Примечание: называя сложные лиганды, следует пользоваться приставками *бис-*, *трис-* и *тетракис-*; название лиганда указывается в скобках. См. упражнение 23.8.

е) $[Cu(NH_3)_2\ en]SO_4$,

ж) $Na_3[Co(NO_2)_6]$.

23.8. Запишите формулы следующих координационных соединений:
а) ион дихлоро-*бис*-(этилендиамин)кобальта(III),
б) ион хлоронитро-*бис*-(этилендиамин)кобальта(III),
в) ион хлороаммин-*бис*-(этилендиамин)кобальта(III),
г) ион оксалато-*бис*-(этилендиамин)хрома(III),
д) ион дихлородинитродиамминоплатины(IV).

Б

23.9. Опишите эксперимент, позволяющий определить число хлорид-ионов, не входящих в координационную сферу комплексного соединения $Co(NH_3)_5NO_2Cl_2$. Воспользуйтесь для титрования этого комплекса стандартным раствором $AgNO_3$. (Можно исходить из предположения, что комплекс инертен.)

23.10. Изобразите структуру следующих комплексов:
а) $PtCl_4^{2-}$ (плоско-квадратный комплекс),
б) $PtCl_2Br_2^{2-}$ (плоско-квадратный комплекс, *цис-* и *транс*-формы),
в) все изомеры $CoCl_2Br_2^{2-}$ (тетраэдрический комплекс),
г) все изомеры $CoCl_2Br_2F_2^{3-}$ (октаэдрический комплекс),
д) все изомеры $[Pt(NH_3)(CN)(OH)]^-$ (плоско-квадратный комплекс).

23.11. Покажите с помощью рисунков, что октаэдрический комплекс $M(A_3B_3)$ может иметь лишь два геометрических изомера.

23.12. Изобразите все возможные геометрические и оптические изомеры для комплексов общей формулы:

а) $M(A_2BC)$ с плоско-квадратной структурой,

б) $M(A_2BC)$ с тетраэдрической структурой,

в) $M(A_2B_2C_2)$ с октаэдрической структурой,

г) $M(A_2BCDE)$ с октаэдрической структурой.

23.13. Какова молярная концентрация Cu^{2+} в каждом из следующих растворов:
а) 0,1 М раствор $CuSO_4$,
б) 1 л 0,1 М раствора $CuSO_4$, к которому добавлено 2,0 моля аммиака. Эффектами разбавления можно пренебречь.
в) 0,1 М раствор $Cu(CN)_4^{2-}$, содержащий 0,4 моль/л избыточных ионов CN^-.

23.14. Если добавить 2 моля KCN к 1 л 0,01 М раствора $AgNO_3$, какова будет концентрация ионов Ag^+, оставшихся в растворе? Можно пренебречь эффектами разбавления.

В

23.15. Выпишите из учебника или практического руководства по аналитической химии координационные комплексы, которые используются для качественных проб на различные ионы металлов.

23.16. В последние годы удалось синтезировать соединения XeF_4 и KrF_4. Составьте электронные формулы этих соединений, исходя из того, что их строение аналогично по типу связи строению координационных комплексов.

23.17. Рассмотрите образование перечисленных ниже комплексов из их составных частей, указав, какие орбитали центрального иона гибридизуются для образования связей с лигандами: а) $Al(OH)_6^{3-}$, б) $Zn(CN)_4^{2-}$, в) $SnCl_6^{2-}$, г) $Cr(H_2O)_6^{3+}$, д) $Ni(NH_3)_6^{2+}$, е) $Ni(CN)_4^{4-}$ (тетраэдрический комплекс).

23.18. Воспользовавшись диаграммой энергетических уровней, изображенной на рис. 23.14, укажите распределение электронов по несвязывающим d- и разрыхляющим σ^*d-орбиталям в высокоспиновом и низкоспиновом комплексах каждого из следующих ионов: а) Mn^{2+} (d^5), б) Fe^{3+} (d^5), в) Fe^{2+} (d^6), г) Cr^{2+} (d^4), д) Co^{2+} (d^7).

23.19. Объясните следующие факты, наблюдаемые на опыте:
а) комплексы Cr^{3+} независимо от того, связаны ли они со слабыми или сильными лигандами, обнаруживают парамагнетизм, эквивалентный наличию в них трех неспаренных электронов на каждый атом хрома;
б) комплексы $Co(NH_3)_6^{3+}$ и $Co(NO_2)_6^{3-}$ диамагнитны, а комплекс CoF_6^{3-} обнаруживает парамагнетизм, эквивалентный четырем неспаренным электронам на каждый атом кобальта;
в) все комплексы Zn^{2+} диамагнитны.

23.20. Предскажите геометрическое строение каждого из следующих комплексных соединений: а) $Ti(H_2O)_6^{4+}$, б) $PtCl_6^{2-}$, в) $Zn(NH_3)_4^{2+}$, г) $Fe(CO)_5$, д) $Ni(CN)_4^{4-}$ (диамагнитный комплекс).

Список литературы

1. *Elias W. E.*, "Natural Origin of Optically Active Compounds", J. Chem. Educ., **49** (7), 448—454 (1972). Природа оптической активности органических соединений: этим свойством обладают также многие координационные соединения.
2. *Johnson R. C.*, "A Simple Approach to Crystal Field Theory", J. Chem. Educ., **42**, 147 (1965). Простое изложение теории кристаллического поля и ее применений к описанию химической связи в координационных соединениях.
3. *Fergusson J. E.*, Stereochemistry and Bonding in Inorganic Chemistry, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1974. Современные теории стереохимии и химической связи в неорганической химии и химии координационных соединений.

24. ЯДЕРНАЯ ХИМИЯ

В первых главах этой книги уже сообщались некоторые сведения о ядерном строении атома, свойствах атомного ядра и его составе. Так, в гл. 4 при обсуждении строения атома указывалось, какие частицы, входящие в состав атомного ядра, определяют его массу и заряд. Мы уже знаем, что существование изотопов различных элементов обусловлено неодинаковым числом нейтронов в ядрах атомов одного и того же элемента и что история развития теории строения атома тесно связана с исследованием атомных ядер.

Хотя на протяжении долгого времени исследования редких и иногда весьма неустойчивых частиц, которые испускают атомные ядра, выполняли физики, в последние годы многие свойства атомных ядер приобрели чрезвычайно важное значение для химии. В частности, для объяснения многих ранее установленных фактов оказалось очень эффективным применение радиоактивных изотопов, или, как принято говорить, «меченых атомов», которые также помогают решать проблемы, представлявшиеся необыкновенно трудными при исследовании традиционными экспериментальными методами. Например, меченые атомы позволили установить механизм фотосинтеза, что было совершенно невозможно до 1945 г.

В данной главе рассматриваются различные свойства атомных ядер — их состав и устойчивость, а также связь устойчивости ядер с распространенностью элементов в природе.

24.1. Элементарные частицы

Мы уже знакомы с моделью ядерного строения атома, согласно которой атом состоит из электронного облака и сердцевины — значительно меньшей по объему области, занятой протонами и нейтронами. Как это часто случается и с частицами больших размеров, при разъединении атома на составные части обнаруживается, что последние в свою очередь также можно разделить на еще более простые составляющие. Одно время казалось, что атомное ядро состоит только из протонов и нейтронов, однако дальнейшие исследования позволили установить, что атомные ядра способны испускать еще около 30 различных видов частиц, которые, впрочем, могут быть получены и другими способами. Похоже на то, что и это не конец, и, по-видимому, еще предстоит открыть те простейшие элементарные частицы, из небольшого числа которых построены все атомы.

Некоторые из элементарных частиц, существование которых считается общепризнанным, довольно устойчивы, но другие способны существовать лишь в течение очень кратких промежутков времени порядка микро- и наносекунд (1 нс $= 10^{-9}$ с). Сведения о некоторых элементарных частицах, уже упоминавшихся в гл. 4 и 5, приведены в табл. 24.1. Все субатомные частицы можно подразделить в зависимости от их массы на четыре типа. Фотон, обладающий нулевой массой, представляет собой отдельный тип частиц. Частицы других типов называются лептонами, мезонами и барионами. Внутри каждого типа, разумеется, существуют широкие пределы изменения массы, заряда и устойчивости.

Лептоны. К лептонам относится восемь частиц, из которых четыре античастицы чрезвычайно неустойчивы. Антилептоны можно рассматривать как «дырки», из которых образуются соответствующие им обычные лептоны. Эти дырки обладают такой же массой, как и аналогичные им частицы, но отличаются от них «отрицательной» энергией, знаком заряда и магнитными свойствами.

Мезоны. Так называются элементарные частицы, обладающие умеренной массой; к ним относятся три π-мезона и четыре K-мезона.

Барионы. Наряду с уже известными нам протоном и нейтроном к этому типу относятся еще несколько более тяжелых субатомных частиц. Впрочем, многие из них очень неустойчивы, и поэтому в табл. 24.1 указано всего шесть барионов.

Все эти частицы удалось получить в различных ядерных экспериментах или наблюдать при взаимодействии между другими частицами. Не существует окончательной уверенности, что они действительно представляют собой элемен-

Таблица 24.1. *Некоторые элементарные частицы*

Тип	Название частицы	Обозначение	Заряд	Масса, МэВ	Время жизни[а], с
Фотон	Фотон	γ	0	0	∞
Лептоны	Электрон	e^-, β^-	$-$	0,511	∞
	Мюон (μ-мезон)	μ^-	$-$	105,66	$2{,}2 \cdot 10^{-6}$
	Электронное нейтрино	ν^0	0	$2 \cdot 10^{-4}$	∞
	Мюонное нейтрино	$\nu^{0\prime}$	0	4	∞
Антилептоны	Позитрон	e^+, β^+	$+$	0,511	
	Антимюон (анти-μ-мезон)	μ^+	$+$	105,66	
	Антиэлектронное нейтрино	$\bar{\nu}^0$	0	$2 \cdot 10^{-4}$	
	Антимюонное нейтрино	$\bar{\nu}^{0\prime}$	0	4	
Мезоны	Положительный π-мезон	π^+	$+$	139,6	$2{,}55 \cdot 10^{-8}$
	Нейтральный π-мезон	π^0	0	135,0	$1{,}8 \cdot 10^{-16}$
	Отрицательный π-мезон	π^-	$-$	139,6	$2{,}55 \cdot 10^{-8}$
	Положительный *K*-мезон	K^+	$+$	493,8	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$
	Нейтральный *K*-мезон	K^0	0	498,0	$9{,}2 \cdot 10^{-11}$
	Отрицательный *K*-мезон	K^-	$-$	493,8	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$
	Эта-мезон	η^0	0	548,7	
Барионы	Протон	p	$+$	938,256	∞
	Антипротон	p^-	$-$	938,256	
	Нейтрон	n	0	939,550	$1{,}01 \cdot 10^{3}$
	Ламбда-частица	Λ^0	0	1115,4	$2{,}62 \cdot 10^{-10}$
	Сигма-частица	$\Sigma^{+,0,-}$	$+$, 0, $-$	$\sim$1190	$\sim 10^{-10}$
	Хи-частица	$X^{+,0,-}$	$+$, 0, $-$	$\sim$1320	$\sim 10^{-10}$

[а] Для частиц со временем жизни менее 10^{-16}с данные не приводятся.

тарные частицы, т.е. что с помощью определенных реакций нельзя разложить их на более легкие частицы. Задача исследования внутреннего строения элементарных частиц усложняется многочисленными взаимопревращениями, которым они подвержены. Даже при сравнительно небольших энергиях одни элементарные частицы способны превращаться в другие, обмениваться зарядами, аннигилировать при взаимодействии друг с другом, превращаясь в электромагнитное излучение, и, наоборот, возникать из электромагнитного излучения. Если атомное ядро испускает какую-либо частицу, то в одних случаях она уже существовала внутри ядра, а в других случаях она порождается в результате ядерной реакции, которая приводит к ее испусканию. Высказывается мнение, что все известные субатомные частицы построены из еще более простых, но пока неизвестных частиц, и современная физика занята их поиском.

Гипотетические «кирпичики», из которых, возможно, построены многие известные элементарные частицы, получили название *кварков*. Это название заимствовано из одного романа Джеймса Джойса, где есть таинственная фраза: «Не угодно ли три кварка для мистера Марка?»

На мысль о существовании кварков наводит тот факт, что некоторые свойства элементарных частиц, и в частности их заряд, подчиняются определенным закономерностям. Согласно одной из моделей кварков, они должны обладать дробным зарядом, другая модель предсказывает существование не только кварков, но и антикварков. Однако до сих пор кварки не удается обнаружить экспериментально, хотя для этого используется самое современное оборудование. Не исключено, что никаких кварков вообще не существует, однако нельзя исключить и такой возможности, что сейчас мы находимся на полпути между их предсказанием и обнаружением; ведь известно, что такой же период существовал между предсказанием нейтрона (1921 г.) и его открытием Чедвиком (1932 г.).

Еще одной нерешенной проблемой ядерной физики является существование *гравитона* — аналога фотона в теории излучения. Гравитон должен обладать нулевой массой покоя и не иметь заряда; он рассматривается как квант (т.е. неделимая, мельчайшая частица) гравитационного поля. Обнаружить гравитон экспериментально должно быть очень трудно, так как взаимодействие массы с гравитационным полем ничтожно мало. Об этом свидетельствует значение гравитационной постоянной G, входящей в закон всемирного притяжения Ньютона; $G = 6{,}67 \cdot 10^{-11}$ Нм^2/кг^2.

В гл. 5 были изложены результаты применения квантовой механики к описанию поведения электронов во внешних частях атома. Законы квантовой механики позволяют очень хорошо описывать то, что происходит внутри атома, т.е.

явления, разыгрывающиеся на расстояниях порядка 10^{-8} см. Однако неизвестно, применимы ли эти законы внутри атомного ядра, где все явления происходят на расстояниях порядка 10^{-13} см и еще меньше. Более того, поскольку ядерные частицы находятся друг от друга на расстояниях ненамного больших их собственного диаметра, ситуация внутри ядра существенно отличается от той, которая имеется во внешних частях атома. Соотношение размеров, характерных для внешней и внутренней частей атома, оказывается по порядку величины таким же, как и отношение размеров, характерных для макроскопического мира, подчиняющегося законам классической физики, к атомным размерам, для которых действуют законы квантовой механики.

Мы коснулись здесь элементарных частиц потому, что сведения о них необходимы для понимания проблем, представляющих интерес для ядерной химии. Между атомной и ядерной физикой, а также их применением в химии не существует резко очерченных границ. Хотя тот или иной ученый может работать лишь в одной из этих областей науки, все добытые в этих областях знания тесно переплетены между собой. Ведущие физики одного-двух прошлых поколений были заняты разработкой квантовой теории атома. Сегодня эти знания оказались жизненно важными для химиков. Физики и химики уже три четверти века исследуют явления, связанные с радиоактивностью атомных ядер, и сейчас нам предстоит ознакомиться с этой темой.

24.2. Радиоактивность

В 1898 г. Мария Кюри предложила называть явление самопроизвольного распада ядер неустойчивых атомов с испусканием альфа-, бета- и гамма-лучей *радиоактивностью*. Это замечательное явление было открыто в 1896 г. Беккерелем. Вскоре было установлено, что радиоактивные лучи состоят из трех компонентов — положительно заряженных частиц, отрицательно заряженных частиц и излучения высокой энергии. Свойства радиоактивных лучей трех указанных типов перечислены в табл. 24.2.

Эти свойства показывают, что альфа-лучи представляют собой не что иное, как пучки ядер гелия, бета-лучи — пучки электронов, а гамма-лучи — электромагнитное излучение, частота которого больше, чем даже у рентгеновских лучей. Понятно, что испускаемое при радиоактивном распаде атомов излучение, которое может состоять из альфа и (или) бета-лучей и почти всегда сопровождается испусканием гамма-лучей, обладает высокой проникающей способностью. Способность радиоактивного излучения превращать в ионы частицы окружающей среды зависит от заряда и энергии ионизирующего излучения. Альфа-частицы обладают наибольшей способностью образовывать ионы, что обнаруживается по появлению на их пути в камере Вильсона (см. разд. 24.5) широких и плотных туманных следов — треков. Бета-лучи образуют гораздо меньше ионов, оставляя за собой более тонкие треки, а гамма-лучи, несмотря на свою высокую проникающую способность, вызывают появление лишь очень небольшого числа ионов.

Таблица 24.2. *Радиоактивные лучи*

Название лучей	Заряд	Приближенная масса (H = 1)	Проникающая способность
Альфа α	2+	4	Небольшая, но способны образовывать много ионов
Бета β	1−	$\frac{1}{1837}$	Приблизительно в 100 раз большая, чем у альфа-лучей, но способны образовывать меньшее число ионов
Гамма γ	0	0	Очень большая, но способны образовывать лишь незначительное число ионов

Принятую запись ядерных превращений иногда называют уравнениями ядерных реакций или схемами распада. В такие уравнения или схемы включают лишь те частицы, которые подвергаются ядерным превращениям. Например, испускание альфа-частиц атомами радия описывается уравнением

$$^{226}_{88}\mathrm{Ra} \rightarrow {}^{222}_{86}\mathrm{Rn} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}.$$

Верхние индексы при такой записи указывают атомную массу частицы, а нижние — ее заряд ядра (порядковый номер), причем для соблюдения законов сохранения этих свойств в любых ядерных реакциях суммы как верхних, так и нижних индексов в левой и правой частях уравнений должны совпадать между собой.

Многие реакции радиоактивного распада, происходящие в природе, являются составными частями более сложных превращений — рядов. Если ядро, возникающее в результате какой-либо реакции распада, оказывается неустойчивым, оно распадается затем на другие ядра. На рис. 24.1 показан один из таких рядов, начинающийся ядром $^{238}_{92}\mathrm{U}$ и заканчивающийся устойчивым ядром $^{208}_{82}\mathrm{Pb}$. Каждое превращение в этом ряду приводит к образованию нового элемента, пока в ре-

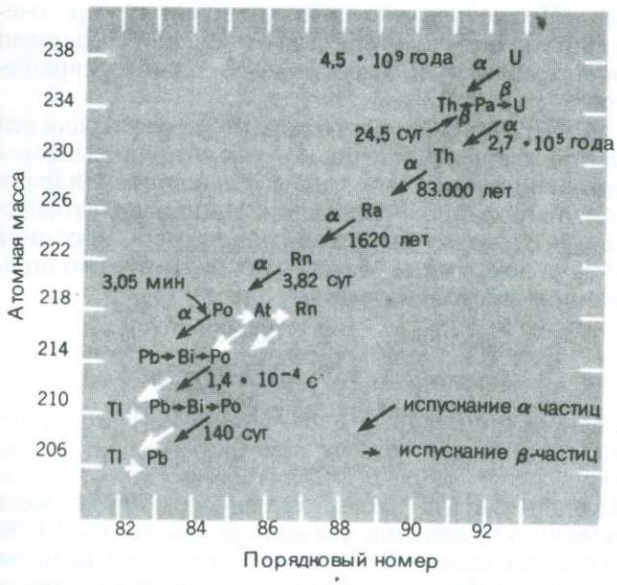


Рис. 24.1. *Радиоактивное семейство (ряд) урана-238.*

зультате потери 30 единиц массы в конце концов не образуется устойчивый изотоп $^{208}_{82}$Pb. Подобные ядерные реакции представляют собой процессы альфа- или бета-распада; вместе с двумя другими типами ядерных превращений, известными еще со времен Беккереля, они составляют четыре наиболее распространенных типа ядерных реакций. Различные виды радиоактивности характеризуются следующими свойствами:

1. Выброс альфа-частицы атомным ядром уменьшает порядковый номер (заряд) на две единицы и его массу на четыре единицы. В качестве примера приведем реакцию

$$^{227}_{89}\text{Ac} \rightarrow {}^{223}_{87}\text{At} + {}^{4}_{2}\text{He}.$$

2. Выброс бета-частицы атомным ядром повышает порядковый номер (заряд) ядра на одну единицу и практически не изменяет его массу. Примером может служить реакция

$$^{28}_{13}\text{Al} \rightarrow {}^{28}_{14}\text{Si} + {}^{0}_{-1}e.$$

3. Выброс позитрона атомным ядром уменьшает порядковый номер (заряд) ядра на одну единицу и практически не сказывается на его массе. Например,

$$^{27}_{14}\text{Si} \rightarrow {}^{27}_{13}\text{Al} + {}^{0}_{+1}e.$$

4. Четвертый процесс состоит в захвате ядром электрона, обычно с наиболее низкого электронного энергетического уровня (из K-оболочки). Захват K-электрона приводит к уменьшению порядкового номера (заряда) ядра на одну единицу и практически не влияет на ядерную массу. Подобные реакции описываются таким образом:

$$^{49}_{23}\text{V} + {}^{0}_{-1}e \rightarrow {}^{49}_{22}\text{Ti}.$$

Все эти реакции протекают самопроизвольно. Позитронный распад и захват K-электрона встречаются гораздо реже, чем альфа- и бета-распады. Почти все случаи естественной радиоактивности объясняются именно альфа- и бета-распадами. Уравнения приведенных выше ядерных реакций записаны в значительно упрощенном виде, так как в них не включены превращения, которые практически не сказываются на массе или заряде частиц. Однако следует указать, что при β-распаде, β^+-распаде и K-захвате происходит испускание особых частиц – *нейтрино*; кроме того, как это уже было отмечено ранее, большинство ядерных реакций сопровождается испусканием гамма-излучения. Нейтрино представляет собой нейтральную частицу с ничтожно малой массой (см. табл. 24.1), и поэтому его, как и гамма-излучение, можно не включать в уравнения ядерных реакций.

При бомбардировке атомных ядер различными частицами удается наблюдать и другие ядерные реакции; они будут обсуждаться в разд. 24.4.

Данные, приведенные на рис. 24.1, показывают, что скорость радиоактивного распада, характеризуемая периодом полураспада, может изменяться в широких пределах — от миллисекунд до миллиардов лет. *Периодом полураспада* называется интервал времени, за который исходное количество радиоактивного изотопа распадается наполовину. Поскольку скорость распада зависит лишь от первой степени количества A радиоактивного вещества, согласно изложенному в гл. 13, этот процесс относится к реакциям первого порядка и должен описываться кинетическим уравнением (13.4)

$$2{,}303 \lg \frac{[\text{A}]_0}{[\text{A}]} = kt.$$

По истечении периода полураспада количество нераспавшегося радиоактивного вещества должно составлять половину исходного количества, т. е. $[\text{A}] = \frac{1}{2}[\text{A}]_0$, и, следовательно, период полураспада можно выразить таким образом:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} 2{,}303 \lg \frac{[\text{A}]_0}{\frac{1}{2}[\text{A}]_0} = \frac{1}{k} 2{,}303 \lg 2 = \frac{0{,}693}{k}. \qquad (24.1)$$

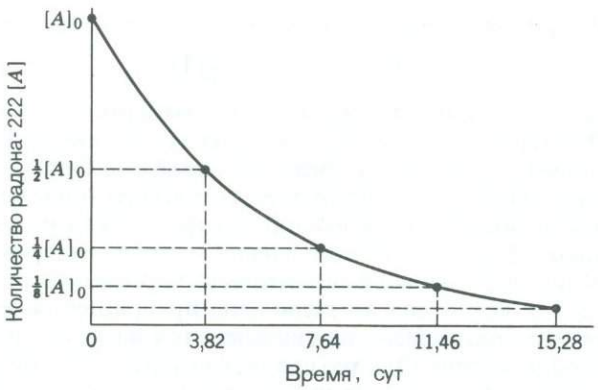


Рис. 24.2. *Кинетика распада радона-222.*

Величина k называется *константой скорости распада* и характеризует скорость радиоактивного превращения. Зная, что период полураспада радона-222 равен 3,825 сут, нетрудно найти из уравнения (24.1), что константа скорости распада этого изотопа равна

$$k = \frac{0{,}693}{t_{1/2}} = \frac{0{,}693}{3{,}825 \text{ сут}} = 0{,}181 \text{ сут}^{-1}.$$

Если построить график зависимости количества какого-либо изотопа, остающегося после каждого последующего периода полураспада, от времени, получится кривая, подобная той, которая изображена на рис. 13.2. В качестве примера на рис. 24.2 показан график распада радона; по оси ординат отложена концентрация этого радиоактивного газа.

24.3. Устойчивость ядер

Силы, действующие внутри атомных ядер, коренным образом отличаются от всех других известных нам сил. Например, согласно закону Кулона, два протона отталкиваются друг от друга с силой, прямо пропорциональной их электрическим зарядам и обратно пропорциональной расстоянию между ними. Однако, когда два протона сближаются на расстояние, сравнимое с размерами атомного ядра (порядка 10^{-12} см), они уже не отталкиваются, а, наоборот, сильно притягиваются друг к другу. На ядерных расстояниях два протона должны были бы отталкиваться с силой около 6 тонн, однако вместо этого они притягиваются друг к другу с силой около 240 тонн. В микроскопическом мире ядер, где плотность вещества достигает 130 млн. тонн/см^3, преобладают силы, которые совершенно несходны с гравитацией или электростатическими взаимодействиями. Существование этих огромных сил очевидным образом связано с очень большими энергетическими эффектами ядерных превращений.

Ядерные силы часто характеризуют энергией связи ядерных частиц, которая приписывается различию в массах этих частиц внутри ядра и в изолированном состоянии. Например, атом гелия состоит из двух электронов, двух протонов и двух нейтронов. Массы этих частиц в изолированном состоянии равны

Электроны:	$2 \cdot 0{,}00055 = 0{,}0011$
Протоны:	$2 \cdot 1{,}0076 = 2{,}0152$
Нейтроны:	$2 \cdot 1{,}0089 = 2{,}0178$
Итого:	4,0341

Однако масса атома гелия составляет всего 4,0039, что меньше указанной суммы на 0,0302 единицы массы. Это уменьшение, иногда называемое *дефектом массы*, эквивалентно определенному количеству энергии, так как в соответствии с уравнением Эйнштейна $E = mc^2$. Дефект массы одного атома гелия равен $0{,}0302 \text{ г}/(6{,}02 \cdot 10^{23})$, а его энергетический эквивалент

$$E = \frac{0{,}0302}{6{,}02 \cdot 10^{23}} \text{г} \cdot (3 \cdot 10^{10} \text{см/с})^2 =$$

$$= 4{,}512 \cdot 10^{-5} \text{ эрг/атом} = 4{,}512 \cdot 10^{-12} \text{ Дж/атом}.$$

Измеряя эту энергию в электронвольтах (напомним, что 1 эВ представляет собой энергию, необходимую для перемещения заряда в 1 электрон между точками с разностью потенциалов 1 В), мы найдем, что она эквивалентна 28,12 млн. эВ (или 28,12 МэВ). Энергия связи каждой из четырех ядерных частиц в ядре атома гелия составляет одну четверть этой величины, т. е. около 7 МэВ.

На рис. 24.3 в графической форме приведены данные об энергиях связи ядерных частиц в атомах различных элементов. Примечательно, что энергия связи максимальна для элементов с порядковыми номерами, близкими к порядковому номеру железа. Элементы с порядковыми номерами от 12 до 40 имеют приблизительно такую же энергию связи, как железо. Энергия связи является мерой устойчивости атомных ядер элементов. Элементы с меньшими и с большими порядковыми номерами менее устойчивы и способны в результате ядерных превращений достигать большей устойчивости. Ядра атомов легких элементов достигают большей устойчивости при *ядерном синтезе* — процессе, при котором легкие ядра сливаются с образованием более тяжелых

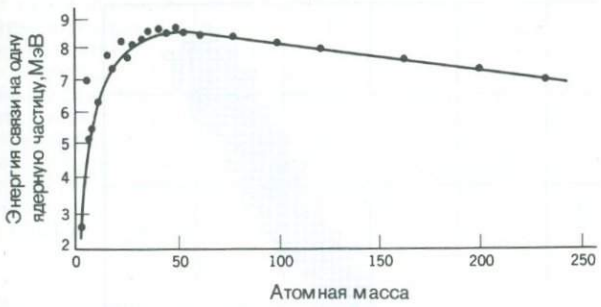


Рис. 24.3. *Ядерная энергия связи.*

ядер. Ядра атомов тяжелых элементов подвержены радиоактивному распаду (с испусканием альфа- или бета-частиц) либо *ядерному делению*, при котором ядра расщепляются на два основных фрагмента и несколько меньших фрагментов, таких, как нейтроны (см. разд. 24.7).

Как показывает рис. 24.4, устойчивые изотопы элементов существуют лишь при определенном отношении числа протонов к числу нейтронов, которое заключено в довольно узких пределах. На этом рисунке проведена условная линия, соответствующая протонно-нейтронному составу ядер 1:1. На самом деле отношение числа протонов к числу нейтронов для устойчивых изотопов элементов с порядковыми номерами Z больше 20 несколько отклоняется от этого простого правила, причем отклонения становятся все более сильными по мере перехода к тяжелым элементам. Например, устойчивый изотоп свинца $^{206}_{82}Pb$ содержит 82 протона и 124 нейтрона, однако $^{40}_{20}Ca$ точно подчиняется соотношению 1:1. На рис. 24.4 указаны не только устойчивые, но также и радиоактивные изотопы элементов, среди которых выделены элементы с естественной радиоактивностью.

Устойчивость атомного ядра лишь частично определяется энергией связи входящих в него частиц; на нее также оказывает влияние конкретный состав ядра. Согласно приведенным на рис. 24.4 данным, устойчивые ядра существуют при довольно строго определенном протонно-нейтронном составе. Например, устойчивые изотопы цинка содержат 34, 36, 37, 38 и 40 нейтронов. Если же число нейтронов превышает 40 или меньше 34 (а также составляет 35 или 39), ядро цинка оказывается неустойчивым.

Помимо указанных факторов, на устойчивость ядер особенно у легких элементов влияет еще и то обстоятельство, является число протонов и нейтронов нечетным или четным. Элементы с четным числом протонов и четным числом нейтронов более устойчивы, чем элементы с нечетным числом протонов и (или) нечетным числом нейтронов. Наиболее устойчивы ядра с четным числом протонов и четным числом нейтронов, а ядра с нечетным числом протонов и нечетным числом нейтронов нестабильны и редко встречаются в природе. Ядра с четным числом протонов и нечетным числом нейтронов и, наоборот, с нечетным числом протонов и четным числом нейтронов обладают приблизительно одинаковой устойчивостью, причем как те, так и другие характеризуются умеренной распространенностью в природе. Интересно отметить, что наиболее распространенные в природе изотопы — кислород-16, кремний-28, железо-56 и магний-24 — содержат четное число протонов и четное число нейтронов. Очевидно, четные количества одноименных ядерных частиц дают выигрыш в энергии спаривания ядерных спинов, подобно тому как это происходит с электронами на орбиталях во внешних частях атома. Более того, имеются данные, свидетельствующие о том, что внутри ядра протоны и нейтроны располагаются на подоболочках или орбиталях.

Ядерная химия играет очень важную роль в аналитических применениях и при идентификации различных частиц. В какой-то мере с этим связана и спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР-спектроскопия). Мы не собираемся здесь рассматривать довольно сложную экспериментальную технику этого метода, а остановимся лишь на его принципах. Они основаны на том, что атомное ядро обладает магнитными свойствами, зависящими от его состава и окружения в молекуле. Ограничимся простейшим атомом — водородом — и покажем, как можно отличить атомы водорода в метане CH_4 от атомов водорода в бензоле C_6H_6, пользуясь методом ЯМР-спектроскопии.

Все атомные ядра обладают зарядом, и в простейшем атоме — атоме водорода — ядро представляет собой веретенообразно вращающийся протон.



Вращающийся протон обладает магнитным диполем и поэтому при помещении образца в сильное однородное магнитное поле переходит на более высокий энергетический уровень. На это магнитное поле накладывается радиочастотный сигнал, и в зависимости от окружения вращающегося протона (его экранирования электронами, участвующими в образовании химических связей) возникает так называемый *химический сдвиг*, который с большой точностью измеряется ЯМР-спектрометром. Величина химического сдвига зависит

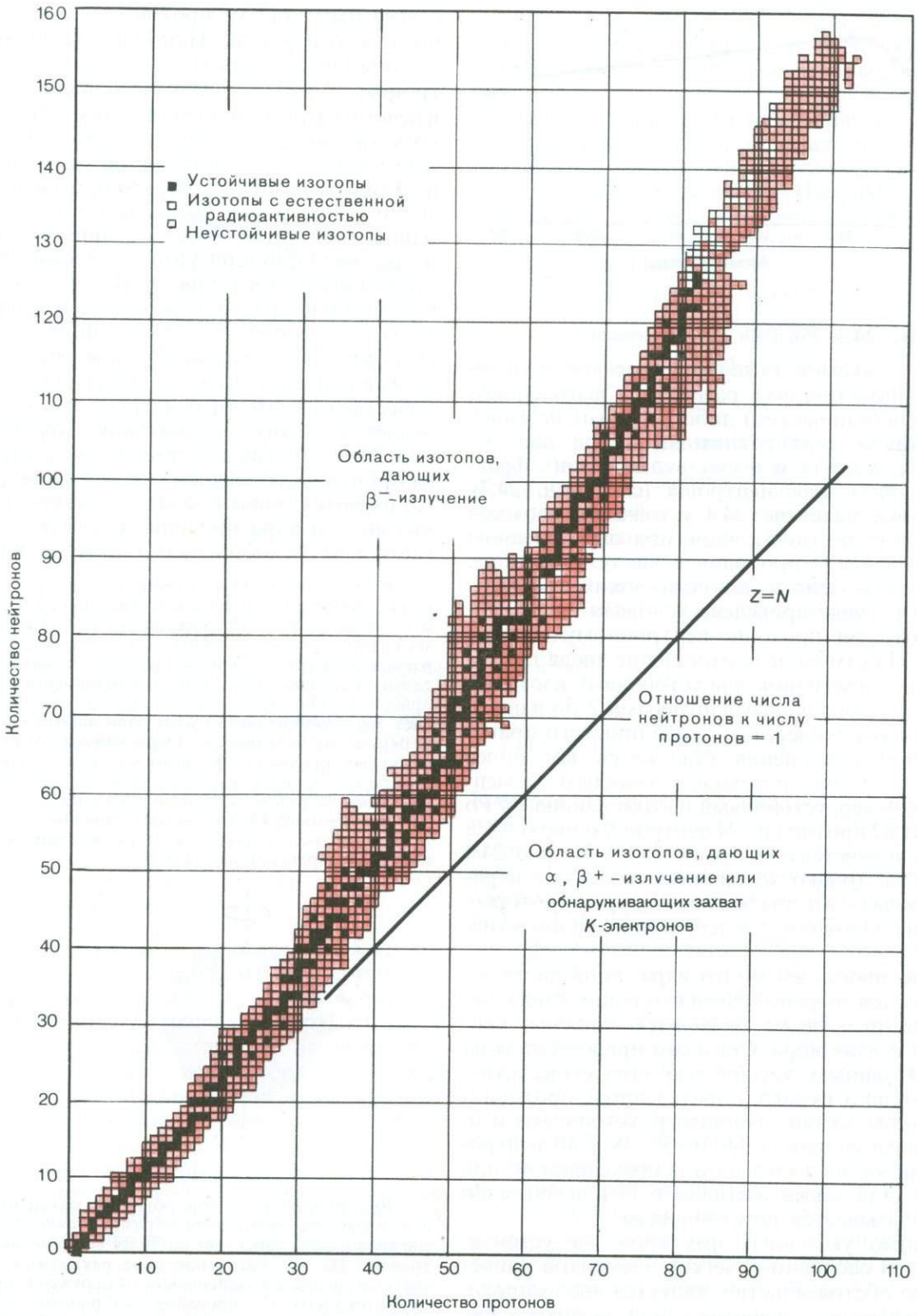


Рис. 24.4. *Область устойчивости атомных ядер.*

от окружения протона в молекуле. Это означает, что ядра атомов водорода в группах $-CH_2-$ обнаруживают химический сдвиг, отличающийся от такового для атомов водорода в группах $=CH-$. Химический сдвиг ЯМР лучше всего обнаруживается для ядер с нечетным числом протонов или нейтронов; поэтому обычный углерод и кислород нельзя исследовать путем анализа их сигнала в спектре ЯМР. Основное достоинство метода ЯМР заключается в возможности определять с его помощью химическое окружение атомов водорода (или других атомов с нечетным числом нуклонов в ядре) в молекулах.

24.4. Ядерные реакции

С успешным созданием генераторов частиц большой энергии, таких, как циклотрон, линейные ускорители и ядерные реакторы (см. разд. 24.7), осуществилась мечта алхимиков о превращении простых металлов в благородные. Специалисты по ядерной химии, годами занимавшиеся естественной радиоактивностью изотопов, в последнее время обрели возможность получения неустойчивых изотопов практически всех элементов, и это открыло совершенно новые области исследований.

При проведении ядерных реакций вещество, называемое мишенью, бомбардируют такими частицами, как протоны, нейтроны или электроны, что приводит к изменению ядерного состава элемента-мишени. Особенно удобно использовать в качестве бомбардирующих частиц нейтроны, образующиеся в ядерном реакторе, так как они реагируют с ядрами уже при сравнительно небольших энергиях; поскольку у нейтронов нет электрического заряда, они проникают в ядра мишени так же легко, как маленький шарик скатывается в воронку (рис. 24.5). Если же в качестве бомбардирующих частиц используются протоны, то они сильно отталкиваются ядерным зарядом мишени, однако в тех случаях, когда протон обладает достаточной энергией, чтобы преодолеть это отталкивание, он также может попасть в «энергетическую яму» ядра мишени и вызвать изменение его ядерного состава (см. рис. 24.5).

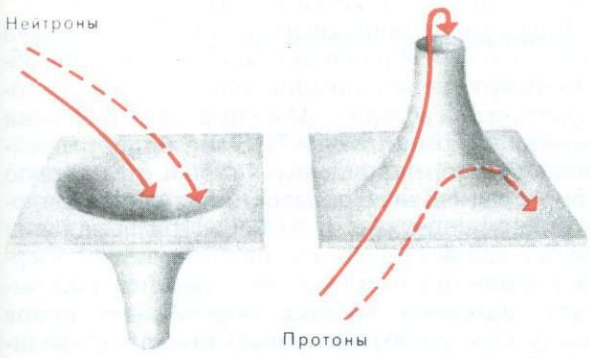


Рис. 24.5. *Модели захвата нейтрона и протона атомным ядром.*

Реакции, вызываемые захватом нейтронов, приводят к образованию: а) изотопов того же элемента, из которого состоит мишень; б) изотопов другого элемента; в) продукта, который может быстро распадаться с образованием нового изотопа или оказаться делящимся веществом, как это описано в разд. 24.7. Приведем несколько примеров ядерных реакций различных типов:

1. (n, γ)-Реакции

$$^{23}_{11}\mathrm{Na} + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{24}_{11}\mathrm{Na} + \gamma,$$
$$^{59}_{27}\mathrm{Co} + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{60}_{27}\mathrm{Co} + \gamma.$$

Эти реакции широко применяются для получения новых изотопов, но поскольку их продукты химически идентичны с элементом, используемым в качестве мишени, они разделяются с большим трудом.

2. (n, p)-Реакции

$$^{35}_{17}\mathrm{Cl} + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{35}_{16}\mathrm{S} + {}^{1}_{1}p.$$

Извлечение продуктов реакций этого типа не вызывает особого труда, поскольку они химически отличаются от реагента. Вследствие этого (n, p)-реакции позволяют получать образцы с высокой степенью чистоты и большой *удельной активностью*, т. е. радиоактивной способностью в расчете на единицу массы вещества.

Термин *удельная активность* применяют как для обозначения радиоактивной способности в расчете на единицу массы элемента, содержащего радиоактивный изотоп, так и для обозначения радиоактивной способности в расчете на единицу массы любого вещества, содержащего радиоактивный изотоп. Однако во втором случае правильнее пользоваться термином *радиоактивная концентрация*.

3. (n, α)-Реакции

$$^{27}_{13}\mathrm{Al} + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{24}_{11}\mathrm{Na} + {}^{4}_{2}\alpha.$$

4. (n, γ)-Реакции, сопровождающиеся β-испусканием

$$^{198}_{78}\mathrm{Pt} + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{199}_{78}\mathrm{Pt} + \gamma$$
$$\xrightarrow{30\ \text{мин}}\ {}^{199}_{79}\mathrm{Au} + {}_{-1}\beta$$

Первичным продуктом этой реакции является платина-199, однако она быстро распадается с образованием изотопа золото-199.

Другие ядерные реакции осуществляются путем бомбардировки элемента-мишени альфа-частицами, бета-частицами (электронами) или дейтонами (ядрами изотопа водород-2), причем в зависимости от устойчивости первичного про-

дукта его альфа-, бета- или позитронный распад может приводить к образованию новых изотопов. Таким путем получают широкий ассортимент искусственных радиоактивных изотопов, из числа которых около 160 различных изотопов поступает в продажу.

24.5. Измерение радиоактивности

Обнаружение и измерение радиоактивности при испускании альфа-, бета- и гамма-лучей основано на их способности вызывать ионизацию среды, сквозь которую они проходят. Быстро движущиеся альфа- и бета-частицы способны выбивать орбитальные электроны из обычных атомов, вблизи которых они пролетают, и создают ионные пары, что приводит к появлению ионной проводимости в среде. Гамма-лучи также могут выбивать орбитальные электроны из атомов, и эти выбитые электроны присоединяются к нейтральным молекулам, в результате чего в среде возникает ионная проводимость.

Одним из наиболее старых и простых устройств, используемых для обнаружения радиоактивности, является электроскоп (рис. 24.6). Если образец радиоактивного вещества поместить вблизи заряженного электроскопа, выделяемое образцом излучение создает в газе вокруг электроскопа ионную проводимость, что позволяет заряду стекать с листков электроскопа в воздух и они опадают.

Фотографический метод обнаружения радиоактивности заключается в экспонировании фотографической эмульсии галогенида серебра под высокоэнергетическим излучением радиоактивного вещества. При проявлении фотоэмульсии на ней обнаруживаются темные участки,



Рис. 24.6. *Электроскоп для обнаружения радиоактивности.*

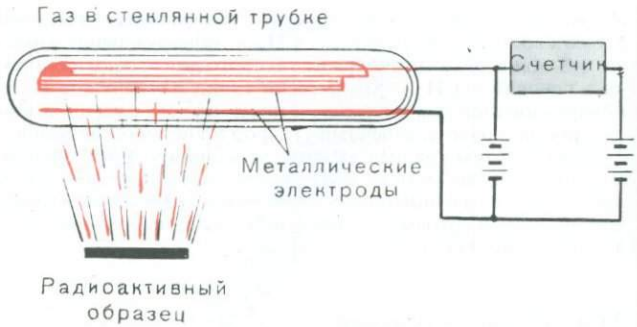


Рис. 24.7. *Счетчик Гейгера — Мюллера.*

указывающие на попадание на них излучения. Этот метод довольно несложен и позволяет обнаруживать излучение даже с очень слабой интенсивностью. Так, на фотографических пластинках удается зарегистрировать следы отдельных частиц, например бета-частиц, присутствующих в космических лучах. Данный метод обнаружения радиоактивности широко используется в устройстве дозиметров, позволяющих определять дозу облучения, полученную при работе с радиоактивными изотопами в лабораторных условиях.

Следы ионов, образуемых под воздействием радиоактивного излучения, можно непосредственно наблюдать в *камере Вильсона*. В этой камере находится газ, пересыщенный парами воды или спирта; такой газ очень чувствителен к появлению радиоактивных частиц. Альфа-лучи обычно проникают в воздухе на расстояние не больше 3 см, и если воздух пересыщен парами воды, возникающие в нем ионы служат зародышами для конденсации пара. Поэтому на пути альфа-частицы немедленно образуется туманный след (трек) длиной до 3 см. Бета-частицы также дают туманные треки, но они оказываются тоньше и длиннее, чем треки альфа-частиц.

Образование ионизованных газовых молекул под воздействием радиоактивного излучения обнаруживают также с помощью широко известного *счетчика Гейгера — Мюллера* (схематически изображенного на рис. 24.7). Этот прибор представляет собой наполненную газом стеклянную трубку с двумя электродами, к которым приложено напряжение около 1000 В. При попадании в трубку какой-нибудь частицы с высокой энергией, например альфа- или бета-частицы, она вызывает лавинный процесс образования ионов и между электродами возникает ионная проводимость. Электроны образующихся ионных пар собираются на аноде. Подсчитывая подобные короткие электрические разряды, можно использовать счетчик Гейгера — Мюллера как удобный

инструмент для детектирования радиоактивного излучения.

В последнее время большое распространение получил прибор, называемый *сцинтиллометром*, который во многих отношениях удобнее счетчика Гейгера — Мюллера. Попадая в сцинтиллометр, частицы с высокой энергией вызывают слабые вспышки света (сцинтилляции) таких веществ, как антрацен или иодид натрия, содержащий следы таллия. Эти слабые световые вспышки вызывают появление электрических сигналов в фотоэлектронном устройстве, называемом фотоумножителем; сигналы фотоумножителя в свою очередь усиливаются и подсчитываются. Такое устройство обладает очень малой инерционностью и способно регистрировать излучение не только с высокой, но и с низкой энергией. Оно особенно удобно для обнаружения гамма-лучей.

Существуют самые обыденные ситуации, в которых проявляется действие радиоактивных частиц, входящих в состав космических лучей. В качестве примера укажем на образование пузырьков газа в пиве. В стакане пива, перенасыщенного диоксидом углерода CO_2, происходит самопроизвольное выделение крошечных пузырьков газа. Пузырьки, возникающие на поверхности стакана, могут образоваться под влиянием поверхности стекла или других центров зародышеобразования, однако те пузырьки, которые возникают в толще жидкости, образуются под действием космических лучей, причем каждый пузырек появляется в результате попадания в стакан отдельной космической радиоактивной частицы. Поэтому стакан холодного пива может служить своеобразным детектором этих частиц с высокой энергией.

Генетические мутации также происходят под влиянием космических лучей или в результате воздействия радиоактивного излучения на гены. Разумеется, здесь мы имеем дело с весьма тонкими эффектами, которые не поддаются измерениям, подобным измерениям радиоактивности.

Высказывается мнение, что нагревание земной коры в значительной мере обусловлено естественной радиоактивностью содержащихся в ней минералов. Например, 1 г гранита, в котором обычно содержится 5 миллионных долей урана, 20 миллионных долей тория и 4 миллионные доли радиоактивного калия, выделяет 357 эрг тепловой энергии (чуть меньше 1 мккал) в год.

24.6. Использование явления радиоактивности

Область использования явления радиоактивности в химии настолько велика, что здесь мы сможем привести лишь несколько примеров. По-видимому, наиболее характерным из них является применение меченых атомов для исследования химических реакций. Использование этого метода сделало возможным столь важное для химии открытие, как установление механизма участия углерода и фосфора в фотосинтезе; подробнее об этом рассказывается в гл. 28.

Все химические изотопы одного элемента обладают практически одинаковыми химическими свойствами независимо от того, устойчивы их ядра или нет. Так, например, если известно, что обычный изотоп натрий-23 обладает определенными свойствами, то следует ожидать, что оба его радиоактивных изотопа, натрий-22 (с периодом полураспада 2,6 года) и натрий-24 (с периодом полураспада 15 ч), также проявляют эти свойства. Допустим, что мы интересуемся интенсивностью самодиффузии ионов натрия в кристалле хлорида натрия. Поместим кристалл обычного хлорида натрия вплотную к другому кристаллу хлорида натрия, в котором содержится, наряду с обычными ионами натрия, небольшое количество ионов изотопа натрий-22. Через некоторое время разъединим кристаллы и исследуем радиоактивность первого из них. Благодаря возможности регистрировать единичные радиоактивные распады мы сумеем проследить диффузию, или перенос ионов натрия из одного кристалла в другой (рис. 24.8). Исследования описанного типа показывают, что не только в хлориде натрия, но и во многих других кристаллах происходит слабая диффузия атомов или ионов между другими атомами (ионами).

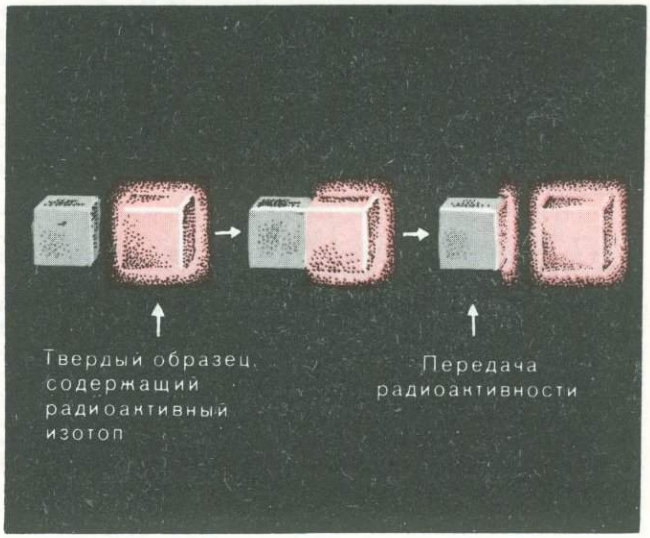


Рис. 24.8. *Исследование диффузии в кристаллах по методу меченых атомов.*

Зависимость свойств элемента от его изотопного состава сильнее всего проявляется для изотопа водорода ^2_1H, или *дейтерия*, обозначаемого символом D. Многие свойства так называемой *тяжелой воды* D_2O совпадают со свойствами обычной воды. Как H_2O, так и D_2O — бесцветные жидкости, не имеющие запаха; их молекулы ассоциируют с образованием водородных (дейтериевых) связей и совершенно одинаково ведут себя во многих химических реакциях. Однако в отличие от обычной воды D_2O замерзает при 3,82 °C и кипит при 101,42 °C, а в жидком состоянии обладает большей вязкостью, чем H_2O.

Наибольшее различие между D_2O и H_2O наблюдается в биохимических явлениях. При замене обычной воды на D_2O в физиологических процессах подопытные растения и животные погибают.

Тяжелую воду широко используют для решения разнообразных исследовательских проблем, замещая с ее помощью атомы H на атомы D в различных соединениях. Кроме того, тяжелая вода используется в качестве замедлителя нейтронов в ядерных реакторах.

Изотоп водорода ^2_1H, названный впоследствии дейтерием, был открыт в 1932 г. Гарольдом Юри, который получил за эту работу Нобелевскую премию. Юри понимал, что дейтерий сыграет важную роль для самых разнообразных исследований в органической химии и биохимии, однако был противником его использования при изготовлении атомной бомбы. Подобно многим другим ученым, открывшим путь к использованию атомной энергии в военных целях, он продолжает выражать глубокую озабоченность о будущем человечества в связи с наличием серьезных нерешенных проблем, которые вызваны прежде всего военным применением атомной энергии, а также в какой-то степени ее использованием для мирных целей.

В настоящее время Юри, оставив активную исследовательскую и преподавательскую работу, продолжает заниматься историей происхождения элементов. Упомянем о некоторых любопытных фактах его биографии. В молодости он какое-то время работал учителем сельской школы, а затем поступил в колледж, решив специализироваться в области психологии. Однако ему пришлось уйти уже с первого курса, после чего он принял решение изучать биологию и химию. Его преподавателем биологии был англичанин Брэй, который оказал большое влияние на молодого человека, вызвав в нем интерес к науке вообще и к химии в частности. В дальнейшем Юри обучался в Беркли, а затем в Копенгагене у Нильса Бора. Первые годы его работы проходили в Университете Джона Гопкинса и в Колумбийском университете, где он открыл тяжелый водород. Кто бы мог предвидеть, что деревенский мальчик из штата Индиана, с трудом окончивший начальную школу (Юри получил 76 баллов при минимальном количестве, необходимом для окончания школы, 75) и проявлявший в средней школе успехи лишь в латинском языке, станет знаменитым ученым!

Меченые атомы часто используются при изучении биологических процессов. С их помощью удалось выяснить, что́ происходит с аминокислотами в белках (см. гл. 28) и каким образом определенные аминокислоты, входящие в состав пищи, превращаются в другие аминокислоты, а также какова роль в организме третьих аминокислот, очень важных для него, но не синтезируемых в нем. Использование радиоактивного изотопа железа ^{59}Fe позволило установить функцию железа в крови; добавление меченых атомов иода-131 в пищу позволило выяснить скорость накопления иода в щитовидной железе. С помощью меченых атомов иода-131 можно устанавливать места образования саркоматозных опухолей. Эти злокачественные образования поглощают большое количество альбумина, который можно иодировать, а затем следить за его распределением в организме с помощью сцинтиллометра или счетчика Гейгера — Мюллера.

Одним из важных применений радиоактивных изотопов является установление давности различных событий. Например, тщательные измерения количественного соотношения урана и свинца или содержания гелия (который является побочным продуктом альфа-распада) в горных породах и ископаемых минералах дали возможность определить возраст Земли и Луны на основании выводов о протекании в них радиоактивных процессов на протяжении многих миллионов лет. Большое количество подобных измерений позволило оценить возраст земной коры приблизительно в $4{,}5 \cdot 10^9$ лет.

Установление давности более близких к нам событий осуществляется с помощью изотопа углерод-14. Этот изотоп образуется в результате ядерных реакций, происходящих в атмосфере под воздействием космических лучей:

$$^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{14}_{6}C + {}^{1}_{1}p.$$

Изотоп углерод-14 радиоактивен (он испускает бета-лучи), но в химическом отношении обладает такими же свойствами, как обычный изотоп углерод-12, который входит в состав CO_2. Присутствующий в атмосфере CO_2 содержит равновесное количество радиоактивного углерода, и поэтому во всех живых организмах, растительных или животных, также устанавливается равновесное содержание $^{14}_{6}C$. Когда организм погибает, в нем уже больше не накапливается CO_2 из атмосферы и в результате радиоактивного распада количество $^{14}_{6}C$ в умершем организме постепенно уменьшается. Период полураспада углерода-14 составляет 5570 лет. Если, например, установлено, что интенсивность бета-излучения в расчете на грамм углерода, содержащегося в куске старого дерева, вдвое меньше интенсивности излучения грамма углерода, извлеченного из нового, растущего дерева, то возраст старого дерева должен быть равен 5570 годам. Этот метод был разработан Либби, получившим за свою работу Нобелевскую премию. Метод был проверен на многих геологических и археологических образцах, возраст которых хорошо установлен, что позволило доказать его надежность при установлении давности событий, имевших место 50 000 лет назад и более.

Круговорот воды в природе приводит к тому, что во время пребывания в атмосфере она становится радиоактивной. В результате захвата нейтронов протонами в атмосфере образуется *тритий*, или водород-3; он выделяется также при ядерной реакции азота под воздействием космических лучей

$$^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{12}_{6}C + {}^{3}_{1}H.$$

Тритий входит в молекулы воды как обычный во-

дород, и поэтому вода, конденсирующаяся из ее паров в атмосфере, т. е. дождь или снег, обладает несколько большей радиоактивностью по сравнению с водой, выпавшей из атмосферы уже давно. Период полураспада трития равен 12,26 года, и, зная это, можно по данным об относительной интенсивности радиоактивного излучения ледников, снежных полей и даже воды, содержащейся в винах, определить, как давно пролежал лед на склоне горы или сколько лет простояло вино в винном погребе.

Химические реакции, вызываемые радиоактивным излучением, представляют большой интерес и изучаются так называемой *радиационной химией*. Мы уже знаем о способности излучения, например солнечного света или ультрафиолетовых лучей, возбуждать молекулы, что приводит к вступлению последних в химические реакции; излучения с высокой энергией, например альфа-, бета- или гамма-лучи, также способны инициировать химические реакции. Эти виды излучения приводят к образованию ионов и при последующем возбуждении их вызывают интересные реакции. Например, обычная молекула метана CH_4 довольно инертна в химическом отношении, но под действием гамма-лучей она ионизируется

$$CH_4 \rightarrow CH_4^+ + e^-.$$

Ион CH_4^+ обладает очень большим сродством к электрону и поэтому присоединяет к себе атом водорода, отрывая его от нейтральной молекулы метана

$$CH_4^+ + CH_4 \rightarrow CH_5^+ + CH_3,$$

а образующийся ион CH_5^+ (или CH_4H^+) является сильной бренстедовой кислотой.

Когда замороженный метан облучают гамма-лучами, образуется сложная смесь углеводородов от C_2 до C_{25} и выше. Образование под воздействием излучения полимерных цепей углерода может служить одним из возможных объяснений возникновения сложных соединений углерода на раннем этапе развития жизни на Земле.

24.7. Ядерная энергия

Введенное выше представление о ядерной энергии связи позволяет прийти к заключению, что при слиянии небольших частиц — протонов, нейтронов и ядер небольших атомов — в более крупные ядра происходит выделение энергии. По этой же причине наиболее тяжелые элементы, как, например, уран, выделяют энергию, когда их ядра распадаются на меньшие осколки. Таким образом, наиболее легкие элементы, расположенные в самой левой части рис. 24.3, и наиболее тяжелые элементы, расположенные в самой правой части этого рисунка, способны выделять энергию, превращаясь в более устойчивые ядерные структуры, относящиеся к средней части рис. 24.3.

Энергия при ядерных превращениях в миллионы раз больше, чем при химических превращениях. Даже наиболее энергичные химические реакции приводят к выделению энергии порядка лишь 5—10 эВ в расчете на один атом (~ 125—250 ккал/моль). Однако энергия, выделяемая при ядерных превращениях, обычно составляет от 100 000 до 10 000 000 эВ (т. е. до 10 МэВ) в расчете на атом.

Один из первых способов получения ядерной энергии заключается в бомбардировке урана нейтронами. Было установлено, что уран не образует при этом новых изотопов, как это бывает при простейших ядерных реакциях, а вместо этого возникают ядра, обладающие приблизительно вдвое меньшей массой по сравнению с массой исходного ядра урана (например, Ba или Kr). Вскоре обнаружилось, что ядерное деление является источником огромной энергии. Исследования Энрико Ферми, Отто Гана и Лизы Мейтнер, а также многих других ученых позволили разобраться в природе ядерного деления. Об этом написано много увлекательных книг, и можно порекомендовать прочесть о подробностях этих важных открытий в литературе, цитированной в конце данной главы.

Бомбардировка урана нейтронами приводит по крайней мере к двум последовательностям ядерных реакций. В одной из них изотоп уран-235 захватывает обладающий низкой энергией нейтрон и образуется неустойчивое, способное к делению ядро изотопа уран-236

$$^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{236}_{92}U \xrightarrow{\text{деление}}$$

$$\rightarrow {}^{1}_{0}n + \text{Ba, Kr и т. п.} + 200 \text{ МэВ}.$$

Продукты деления представляют собой смесь изотопов, атомная масса которых приблизительно равна половине атомной массы делящегося урана. Каждый атом ^{235}U дает при делении до трех нейтронов; появление все увеличивающегося числа нейтронов, которые могут затем вступать в реакцию с новыми ядрами ^{235}U, приводит к развитию цепной реакции. Однако эта цепная реакция зависит от количества имеющегося ^{235}U и от энергии нейтронов. Ядра изотопа ^{235}U способны захватывать лишь те нейтроны, которые обладают небольшой энергией (5—10 эВ, так называемые *тепловые нейтроны*), а нейтроны, образующиеся при реакции ядерного деления, имеют в миллионы раз большую энергию. Поэтому приходится замедлять нейтроны с высокой энергией до уровня тепловых энергий. Для этого необходимо располагать достаточно большой массой урана. Количество урана, достаточное для замедления нейтронов и развития цепной реакции деления, называется *критической массой*. С любым количеством урана, меньшим критической массы,

можно работать, не опасаясь взрыва. Первая атомная бомба состояла из двух докритических масс урана, которые в момент взрыва были быстро приведены в соприкосновение друг с другом и образовали сверхкритическую массу.

Вторая из важнейших последовательностей ядерных реакций урана включает захват нейтрона ядром изотопа уран-238, его радиоактивный распад и, наконец, деление. На рис. 24.9 показаны различные стадии этого процесса, включающие ядерные реакции с участием изотопа ^{238}U. Вторая из двух впервые примененных атомных бомб была изготовлена из плутония; ее размеры также определялись критической массой делящегося вещества.

Уран-238 и уран-235 являются наиболее распространенными изотопами урана. Ниже приведены данные о содержании трех естественных изотопов урана в элементарном уране и о периодах полураспада этих изотопов:

Изотоп	Содержание, %	Период полураспада, год
^{234}U	0,0057	$2{,}6 \cdot 10^5$
^{235}U	0,71	$7{,}1 \cdot 10^8$
^{238}U	99,28	$4{,}5 \cdot 10^9$

Многие другие изотопы урана, обладающие самыми различными периодами полураспада, получены искусственным путем или встречаются на промежуточных стадиях распада различных трансурановых элементов.

Ядерные реакции деления хорошо поддаются управлению в ядерных реакторах (ранее называвшихся «ядерными котлами»), где скорость образования нейтронов в цепной реакции управляется специальными замедлителями нейтронов, например графитом или тяжелой водой $^2_1H_2\ ^{16}_8O$, снижающими высокую энергию нейтронов, либо поглотителями нейтронов типа кадмия или бора, вступающими в реакции с захватом нейтронов (рис. 24.10). Такие поглотители позволяют управлять скоростью образования нейтронов в цепной реакции деления и поддерживать скорость

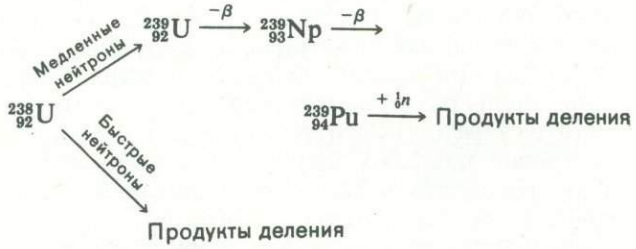


Рис. 24.9. *Распад изотопа ^{238}U при бомбардировке нейтронами.*

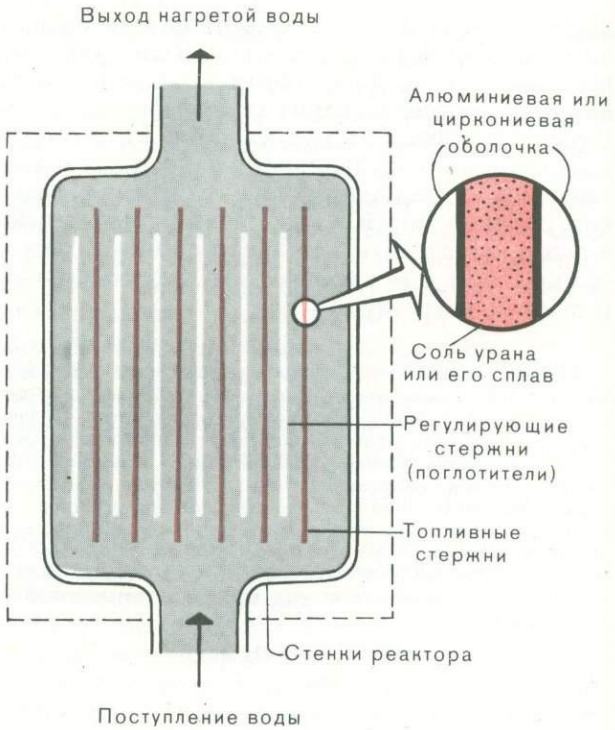


Рис. 24.10. *Схема устройства внутренней части ядерного реактора на атомной электростанции. Стенки реактора рассчитаны на высокое давление.*

выделения энергии в пределах, определяемых конкретной конструкцией реактора. Таким образом, вместо взрывного выделения энергии связи множества ядер урана достигается постепенное выделение энергии и ее использование для выработки электричества или других видов полезной энергии.

Замедлитель уменьшает скорость (или энергию) нейтронов, а поглотитель представляет собой вещество, захватывающее нейтроны. Эффективными замедлителями являются вещества с небольшой атомной массой, такие, как водород, бериллий или углерод. Прекрасным поглотителем нейтронов служит кадмий.

Ядерную энергию можно также получать в результате слияния ядер легких атомов в более крупные ядра; для этого используются элементы, находящиеся на другом конце шкалы изменения ядерной энергии связи, такие, как водород, гелий или литий. Получение энергии в процессе ядерного синтеза иллюстрируют следующие реакции:

$$^2_1H + {}^2_1H \rightarrow {}^3_2He + {}^1_0n + 3{,}2\ \text{МэВ},$$
$$^2_1H + {}^2_1H \rightarrow {}^3_1H + {}^1_1H + 4{,}0\ \text{МэВ},$$
$$^3_1H + {}^2_1H \rightarrow {}^4_2He + {}^1_0n + 17{,}6\ \text{МэВ}.$$

Последняя из этих трех реакций протекает примерно в 100 раз быстрее, чем две первые. Поэтому она больше подходит для получения энергии путем ядерного синтеза и, по-видимому, как раз и используется в водородной бомбе. Другой реакцией ядерного синтеза, удобной для получения энергии, поскольку при этом применяется соединение с низким молекулярным весом (гидрид лития), является реакция

$$^{7}_{3}\mathrm{Li} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \rightarrow 2\,{}^{4}_{2}\mathrm{He} + 17{,}2\ \text{МэВ}.$$

Для того чтобы началась реакция ядерного синтеза, необходимо достичь температуры порядка миллиона градусов. Поскольку единственным известным в настоящее время средством достижения таких температур являются реакции ядерного деления, для возбуждения реакции водородного синтеза используется атомная бомба, основанная на реакции деления. Это обстоятельство делает маловероятным проведение самоподдерживающейся цепной реакции ядерного синтеза (термоядерной реакции), управляемой подобно тому, как это осуществляется в ядерном реакторе для реакций деления *. Предполагается, что энергия, выделяемая звездами и в их числе нашим Солнцем, образуется в результате реакций ядерного синтеза, аналогичных указанным выше реакциям. В зависимости от возраста и температуры звезды в таких реакциях могут принимать участие ядра углерода, кислорода и азота, а также изотопы водорода и гелия.

Получение больших количеств энергии с помощью ядерных реакций сопровождается выделением вредного для здоровья излучения, что требует особых предосторожностей для работающих в этой области. В связи с этим пришлось разработать надежные способы защиты от излучения и методику безопасного обращения с радиоактивными изотопами и их транспортировки.

24.8. Использование ядерной энергии в мирных целях

В предыдущем разделе указано, что все ядерные реакции сопровождаются выделением больших количеств энергии. Поэтому предпринимаются большие усилия, направленные на превращение этого вида энергии в электрическую энергию, которую можно применять на практике. Однако хотя использование ядерной энергии представляет собой разумную альтернативу ее применению в военных целях, которое угрожает самому существованию человечества, оно также чревато опасностью заражения окружающей среды радиоактивными изотопами, если не будут приняты надлежащие меры защиты.

Для выработки электрической энергии с помощью ядерной энергии существует, как это указывалось в предыдущем разделе, три различных подхода. К ним относятся реакции деления с размножением ядерного горючего или без него, а также реакции ядерного синтеза. Реакции деления уже применяются для получения энергии на атомных электростанциях, число которых к настоящему времени превышает 100 (из них около 40 построено в США).

Чтобы преодолеть трудность, связанную с ограниченными запасами изотопа ^{235}U, наиболее употребительного ядерного горючего в реакциях деления, используются специальные реакторы-размножители. Обычным горючим в реакторе-размножителе является ^{235}U или ^{239}Pu, к которым добавляются ^{238}U и ^{232}Th. При делении ^{235}U и ^{239}Pu образуются быстрые нейтроны, которые бомбардируют неделящиеся изотопы ^{238}U и ^{232}Pu, превращая их в делящиеся изотопы ^{239}Pu и ^{233}U, пригодные в качестве ядерного горючего. Запасы ^{238}U и ^{232}Th достаточно велики, чтобы в течение длительного времени удовлетворять нуждам человечества в электроэнергии. Изотоп ^{239}Pu является единственным медленно распадающимся радиоизотопом (период полураспада 240 000 лет), попадающим в отходы атомных электростанций на реакторах подобного типа. Современный подход к решению проблемы радиоактивных отходов заключается в том, чтобы извлекать из них как можно больше ^{239}Pu для повторного использования в качестве горючего. Другой подход основан на захоронении радиоактивных отходов в таком виде, чтобы в будущем можно было применить к ним технические усовершенствования по хранению радиоактивных веществ. В настоящее время жидкие отходы превращают в водонерастворимые стеклообразные блоки, что облегчает постоянно насущную проблему использования огромных емкостей для хранения радиоактивных отходов.

Строительство атомных электростанций может вызвать у непосвященных неоправданное беспокойство, основанное на неправильном понимании реальных опасностей развития ядерной энергетики. В самом деле, может быть атомная электростанция также является атомной бомбой, которая не взрывается лишь до поры?

В отличие от атомной бомбы ядерная электростанция *никогда не может* взорваться. Из рис. 24.10 видно, что ее устройство не позволяет осуществляться в ней цепной реакции взрывного типа. Взрыв ядерного реактора невозможен

---

* В августе 1978 г. ученые Принстонского университета (США) вплотную приблизились к управляемой термоядерной реакции на реакторе типа «Токамак», идея которого принадлежит советским ученым.— *Прим. перев.*

из-за того, что в ядерном топливе низка концентрация ядерного горючего — ^{235}U и других расщепляющихся материалов. Для взрыва атомной бомбы должно произойти тщательно подготовленное столкновение двух или большего числа докритических масс, содержащих практически чистые расщепляющиеся изотопы, которое требуется осуществить за миллионные доли секунды. В ядерном реакторе не может возникнуть подобных условий для взрыва ни по замыслу конструкции, ни случайно. Существуют другие опасности, связанные с эксплуатацией ядерных реакторов, но страх перед их взрывом совершенно неоправдан.

Разумеется, как и на других созданных руками человека предприятиях, на атомных электростанциях неизбежны аварии. Однако современный ядерный реактор намного проще парового котла, и аварии, случившиеся до сих пор на всех атомных электростанциях за несколько тысяч лет их суммарной эксплуатации, никогда не касались расщепляющихся материалов. Внутренняя часть ядерного реактора вмонтирована в оболочку, в которой находится множество датчиков, контролирующих правильную работу реактора. Оболочка включает также ряд защитных барьеров, в том числе барьер из тяжелого бетона и стальной фундамент самой станции. Даже в том случае, если все датчики выйдут из строя и внутренняя часть реактора расплавится и прорвется через защитные барьеры, количество радиоактивного вещества все равно окажется недостаточным, чтобы расплавить или разрушить усиленно армированное бетонное основание, на котором смонтирован реактор.

Приведем еще и такое соображение. В любом городе имеется количество хлора, которого в тысячи раз больше, чем нужно, чтобы отравить всех горожан. Однако правильное использование хлора для дезинфекции водопроводной воды и плавательных бассейнов не дает никаких оснований отказаться от его применения из соображений безопасности. В наше время миллионы пассажиров спокойно летают на современных реактивных самолетах, и хотя случается, что при аварии одного из них сразу погибает сотня людей, никто не пытается запретить этот вид транспорта. Так же следует относиться и к проблеме использования ядерной энергии. Как и в других областях техники, время от времени здесь тоже возможны аварии, однако нет оснований опасаться, что аварии на атомных электростанциях могут привести к серьезным последствиям. И все же использование ядерной энергии натыкается на психологический барьер у широкой публики и на обоснованное беспокойство о сохранении окружающей среды.

Для осуществления реакций ядерного синтеза требуются чрезвычайно высокие температуры и давления. Эти реакции нашли успешное применение в военных целях, однако пока не удавалось создать подходящих условий получения ионизованных газов (плазмы) при температурах и давлениях, необходимых для контролируемого проведения реакций ядерного синтеза *.

Применение ядерной энергии в мирных целях уже сейчас ставит перед человечеством ряд проблем, которые привлекают пристальное внимание. Что делать с отходами ядерного топлива, которые опасны своей радиоактивностью? Как достичь полной безопасности при всевозможном использовании расщепляющихся материалов? Как обеспечить безопасную транспортировку этих материалов от места их получения до места их использования? Что делать с неиспользуемой тепловой энергией, выбрасываемой в окружающую среду при работе ядерных электростанций с паровыми турбинами (как и обычных электростанций на неядерном горючем)? Как ограничить утечку радиоактивного излучения, выделяемого при работе атомной электростанции, в окружающую среду?

Выброс в окружающую среду тепловой энергии в какой-то мере снижается, если вместо спуска отработанного пара непосредственно в реки или озера предварительно пропускать его через специальные градирни. Однако до сих пор не найдены удовлетворительные способы захоронения отработанного ядерного топлива, которые не приводили бы к опасному загрязнению окружающей среды. И вообще, проблема полной безопасности ядерных электростанций и транспортировки ядерного топлива полностью еще не решена.

Упражнения

А

24.1. Назовите три типа радиоактивного излучения и укажите массу и заряд частиц, выделяемых в двух из них. Какова природа третьего типа радиоактивного излучения?

24.2. Какой из трех типов радиоактивного излучения обладает наибольшей проникающей способностью?

24.3. Кратко перечислите сведения о радиоактивности, которые послужили основой для выяснения строения атома.

24.4. Что происходит с порядковым номером и атомной массой изотопа, испускающего альфа-частицу?

24.5. Запишите уравнения ядерных реакций, приводящих к радиоактивному распаду каждого из перечисленных ниже искусственных изотопов (в скобках указаны испускаемые им частицы):
а) азот-13 (β^+),
б) алюминий-28 (β^-),
в) плутоний-239 (α),
г) калий-42 (β^-),
д) марганец-52 (β^+).

24.6. Как экспериментально обнаружить альфа-, бета- и гамма-лучи?

24.7. Изотоп натрий-24 радиоактивен и распадается, испуская бета-лучи. Каковы порядковый номер и массовое число изотопа, образующегося в результате его распада?

24.8. При испускании атомом $^{140}_{54}Xe$ бета-частицы образуется атом_____, массовое число которого равно_____. Последующая потеря еще одной бета-частицы приводит к образованию атома_____ с массовым числом_____, выброс еще одной бета-частицы приводит к появлению атома_____, а потеря четвертой бета-частицы — к образованию атома_____.

Б

24.9. Допишите уравнения следующих ядерных реакций:

а) $^{60}_{28}Ni + {}^{1}_{1}p \rightarrow {}^{57}_{27}Co +$

---

* См. примечание на стр. 437.

б) $^{12}_{6}C + {}^{2}_{1}H \rightarrow {}^{13}_{7}N +$

в) $^{52}_{24}Cr + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{56}_{26}Fe +$

г) $^{7}_{3}Li + {}^{1}_{1}p \rightarrow {}^{1}_{0}n +$

д) $^{27}_{13}Al + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{28}_{13}Al +$

24.10. Пользуясь данными, приведенными в табл. 24.1, вычислите константы скорости распада для изотопов торий-234, торий-230 и радий-226.

24.11. Период полураспада тория-232, испускающего альфа-частицы, равен $1{,}4 \cdot 10^{10}$ года. Вычислите среднее число альфа-частиц, испускаемых 1 г этого изотопа в 1 с за период его полураспада.

24.12. Радиоактивный изотоп уран-235 распадается с образованием устойчивого изотопа свинца в результате последовательного испускания частиц α, β, α, β, α, α, α, α, β, β, α. Основываясь на этих данных, постройте диаграмму распада урана-235, аналогичную изображенной на рис. 24.1, и укажите атомную массу конечного изотопа свинца.

24.13. Судя по энергии связи ядер, укажите для каждой из следующих пар изотопов, какой из них более устойчив:

а) $^{6}_{3}Li$ или $^{7}_{3}Li$,

б) $^{4}_{2}He$ или $^{84}_{36}Kr$,

в) $^{12}_{6}C$ или $^{13}_{6}C$,

г) $^{238}_{92}U$ или $^{235}_{92}U$,

д) $^{179}_{72}Hf$ или $^{181}_{73}Ta$,

е) $^{1}_{1}H$ или $^{4}_{2}He$.

24.14. Составьте уравнения ядерных реакций, описывающие следующие превращения:

а) Алюминий-27 → Алюминий-28.

б) Кальций-40 → Аргон-37.

в) Галлий-71 → Мышьяк-74.

г) Свинец-206 → Висмут-206.

24.15. Опишите, в чем заключается принципиальное различие между тепловыми нейтронами и нейтронами с энергией порядка 1 МэВ. Как получают нейтроны этих двух типов?

24.16. Объясните, почему добываемый в природных условиях уран непригоден для осуществления цепной реакции деления, а полученный при разделении его изотопов уран-235 можно использовать в качестве расщепляющегося горючего в цепной ядерной реакции.

24.17. Зная, что масса ^{238}U равна 238,15 ат. ед., определите энергию связи, приходящуюся на один нуклон в ядре этого изотопа.

24.18. Установите возраст куска старого дерева, интенсивность радиоактивного излучения изотопа ^{14}C которого в 10 раз меньше, чем у такого же куска растущего дерева одинакового сорта.

В

24.19. Зная, что период полураспада радиоактивного изотопа равен 100 с и что образец этого изотопа в исходный момент времени испускает 2000 альфа-частиц в секунду, определите, сколько атомов данного изотопа находится в образце в исходный момент. (*Указание.* Для интервала времени, составляющего малую часть периода полураспада, число происшедших за время t единичных распадов ΔN равно ktN, где N—исходное число радиоактивных атомов.)

24.20. Зная, что период полураспада радия-226 составляет 1620 лет, определите, сколько альфа-частиц должен испускать за 1 с 1 г чистого изотопа $^{226}_{88}Ra$. Это количество излучения принимается равным единице радиоактивности и называется кюри (См. указание к задаче 24.19.)

24.21. С помощью счетчика Гейгера—Мюллера установлено, что образец вновь полученного радиоактивного изотопа испускает 2500 частиц в минуту. По истечении 5 ч скорость испускания уменьшается до 500 частиц в минуту. Какова константа скорости рассматриваемого радиоактивного распада и чему равен период полураспада данного изотопа?

24.22. Определите энергию, выделяемую при образовании ядер гелия из 1 г лития в реакции

$$^{7}_{3}Li + {}^{1}_{1}H \rightarrow 2\,{}^{4}_{2}He,$$

зная, что атомная масса изотопа литий-7 равна 7,0159 ат. ед., и пользуясь понятием дефекта массы.

24.23. Какой длины след оставит альфа-частица в пузырьковой камере с перегретой водой (в жидком состоянии), если известно, что в воздухе при 25°C она образует трехсантиметровый трек, и если предположить, что проникающая способность альфа-излучения в расчете на одну молекулу воды одинакова в обеих средах? Плотность перегретой воды равна 0,95 г/мл.

24.24. Опишите эксперименты, основанные на применении меченых атомов, которые предназначены для:

а) измерения износа подшипника в машине,

б) установления местоположения фосфора, потребляемого растениями,

в) установления участия кальция из жесткой воды в метаболических процессах организма,

г) доказательства того, что все четыре связи N—H в ионе NH_4^+ совершенно идентичны.

24.25. Основываясь на законе Кулона, вычислите силу отталкивания между двумя протонами, находящимися на расстоянии 10^{-12} см друг от друга. Сопоставьте полученный результат с тем фактом, что многие устойчивые элементы содержат в своих ядрах протоны, расположенные на таких расстояниях друг от друга. [*Указание.* (эл. стат. ед. заряда)^2/см^2 = эрг/см.]

Список литературы

1. *Viola V. E.*, "Stellar Nucleosynthesis", J. Chem. Educ., **50** (5), 311–315 (1973). Ядерные реакции, происходящие в больших масштабах во Вселенной; синтез новых сверхтяжелых элементов.
2. *Landis J. W.*, "Fusion Power", J. Chem. Educ., **50** (10), 659—662, 1973. Обзор и перспективы развития ядерной энергетики; статья написана одним из ведущих специалистов промышленности.
3. *Clayton D. D.*, Principles of Stellar Evolution and Nucleosynthesis, McGraw-Hill, New York, 1968. Законы эволюции звезд и ядерный синтез; происхождение элементов в результате ядерного синтеза во Вселенной.
4. *Kamen M. D.*, "The Early History of Carbon-14", J. Chem. Educ., **40**, 234 (1963). О исследованиях в 30-е гг. по получению изотопов C-11 и C-14 и определению их периодов полураспада.
5. *Smyth H. D.*, Atomic Energy for Military Purposes, Princeton University Press, Princeton, N. J., 1945. Применение атомной энергии в военных целях.

25. ГЕОХИМИЯ И МЕТАЛЛУРГИЯ

Основными вопросами, которые интересуют геохимию, являются распределение элементов и их изотопов в природе, процессы, благодаря которым одни элементы отделяются от других, а также химические реакции, связанные с геологическими процессами. Одна из проблем геохимии — происхождение элементов — тесно связана с самой сутью космохимии, т. е. химии Солнца и звезд. Изучая состав метеоритов, удается делать определенные выводы об элементах, входящих в состав солнечной системы, а спектральные исследования Солнца и звезд наряду с применением радиотелескопов позволяют судить о химических процессах, протекающих во Вселенной. Следует отметить, что в отличие от обычных химических явлений, изучаемых в лабораторных условиях, геохимические процессы очень трудно воспроизвести экспериментально из-за таких факторов, как большое время их протекания, удаленность в пространстве, а также характерных для них высоких температур и давлений, и поэтому геохимические исследования во многом основываются на интуиции и косвенных наблюдениях.

Предметом металлургии является химия руд и минералов, из которых извлекают элементы. Различные элементы можно обнаружить в земной коре, океанах и в атмосфере. Хотя реальные металлургические процессы разрабатывают в соответствии с экономическими критериями, по своей природе они остаются объектом внимания химиков. Некоторые металлургические процессы, например извлечение золота и железа из их руд, произошли от методов, практиковавшихся на протяжении целых веков, тогда как другие удалось разработать лишь на основе решения наиболее сложных проблем современной химии. Таковы, например, металлургические методы получения магния из морской воды и некоторых изотопов урана из карнотитовых руд.

25.1. Происхождение элементов

Гипотеза расширяющейся Вселенной позволяет оценить ее возраст приблизительно в $5 \cdot 10^9$ лет. Эта гипотеза основана на том, что в спектрах звезд обнаруживается так называемое красное смещение, объясняемое эффектом Допплера, который вызван разлетанием звезд. Указанный факт приводит к выводу, что в отдаленном прошлом Вселенная занимала лишь небольшую часть пространства. В той его части, где она находилась, давления и температуры были настолько высокими, что элементы как таковые не могли существовать. Занимаемая Вселенной плотноупакованная область состояла из нейтронов и других малых субъядерных частиц, которые по мере расширения и охлаждения всей компактной массы группировались в различные элементы. Эти элементы конденсировались затем в тех областях Вселенной, которые представляют собой в настоящее время галактики или звезды.

Всякая приемлемая теория происхождения солнечной системы должна принимать во внимание по крайней мере следующие пять фактов: 1) бóльшая часть массы (99,8%) солнечной системы заключена в Солнце; 2) все планеты обращаются в одном направлении и приблизительно в одной плоскости; 3) все планеты, за исключением Венеры, вращаются вокруг своей оси в одном направлении и то же самое относится к большинству их спутников; 4) планеты сравнительно равномерно распределены в околосолнечном пространстве; 5) несмотря на то что масса планет составляет лишь очень небольшой процент от всей массы солнечной системы, бóльшая часть ее момента количества движения связана с вращением планет.

Существуют различные точки зрения на образование солнечной системы. Одна из них исходит из того, что солнечная система возникла в результате прохождения вблизи Солнца другой звезды, притяжение которой вытянуло из него сгустки вещества, превратившиеся затем в планеты. Другая основывается на представлении, что в результате вращения Солнца вокруг него возникли концентрические кольца, последующий разрыв которых привел к образованию планет.

В нашу задачу не входит рассмотрение различных теорий образования планет и эволюции солнечной системы. Однако лежащие в их основе представления наряду со сведениями о химиче-



Рис. 25.1. *Распространенность химических элементов во Вселенной.*

ском составе Вселенной дают возможность обсудить интересующий нас вопрос о происхождении элементов. Исследования спектров Солнца и звезд показывают, что элементный состав Вселенной поразительно одинаков. Исключение составляют лишь те области солнечной системы, где существуют физические условия, которые привели к отделению одних элементов от других. Например, на Земле заметно меньше легких газообразных элементов по сравнению с общим составом всей Вселенной.

Количественное распределение элементов во Вселенной, установленное с помощью спектрального анализа, представлено на рис. 25.1. На рис. 25.2 показана распространенность элементов в земной коре. Обращает на себя внимание тот факт, что в космосе заметно преобладают элементы с низкими атомными массами — водород, гелий, углерод, азот, кислород и неон. Содержание во Вселенной элементов с порядковыми номерами выше 28 (никель) очень невелико и варьирует гораздо меньше, чем у легких элементов. Интересно, что элементы с четными порядковыми номерами, как правило, гораздо более распространены, чем элементы с нечетными номерами. Более того, на распространенность различных изотопов каждого элемента оказывает влияние наличие в их ядрах четного или нечетного числа протонов. Изотопы с четным числом протонов и четным числом нейтронов распространены гораздо больше, чем изотопы с нечетным числом протонов и четным — нейтронов, и еще во много раз больше, чем изотопы с четным числом протонов и нечетным — нейтронов. Изотопы с нечетным порядковым номером и нечетным числом нейтронов встречаются исключительно редко. В расчете на 1000 атомов, принадлежащих 37 наиболее распространенным в земной коре изотопам, содержание изотопов в зависимости от их протонно-нейтронного состава характеризуется следующими цифрами:

Число протонов	*Число нейтронов*	*Число изотопов*
Четное	Четное	856,3
Нечетное	Четное	131,1
Четное	Нечетное	12,4
Нечетное	Нечетное	Следы

Эти данные свидетельствуют о том, что законы, определяющие устойчивость атомных ядер, имеют много общего с законами, которым под-

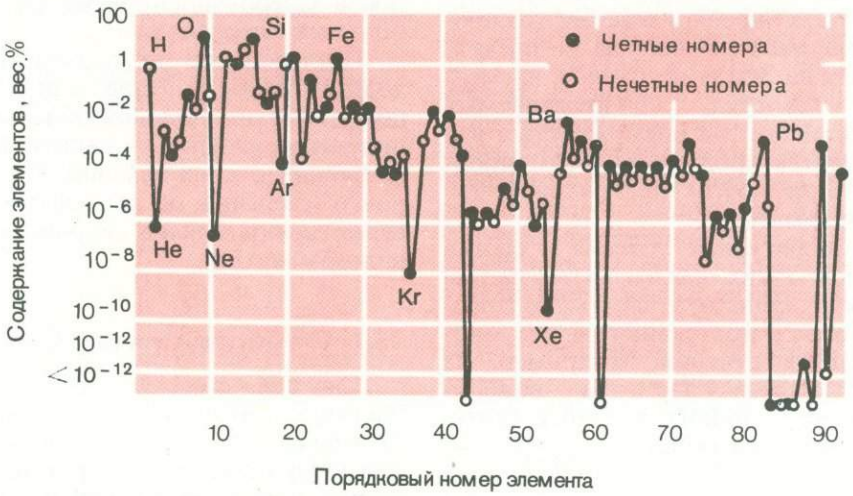


Рис. 25.2. *Зависимость между распространенностью элементов в земной коре и их порядковым номером.*

чиняется устойчивое распределение электронов на энергетических уровнях атома. В самом деле, чрезвычайно большая устойчивость изотопов с четными количествами протонов и нейтронов может быть объяснена спариванием спинов этих ядерных частиц, а отсутствие полного спаривания объясняет исключительно малую распространенность изотопов с нечетным числом протонов и нечетным числом нейтронов.

Существует не меньшее разнообразие теорий происхождения элементов, чем теорий образования солнечной системы. Согласно одной из них, предполагается, что на ранней стадии эволюции Вселенной существовали очень высокие температуры и давления и в этих условиях поддерживалось термодинамическое равновесие между нейтронами, протонами, электронами и их различными комбинациями в форме элементов. В результате резкого уменьшения температуры и давления равновесное распределение между ними оказалось «замороженным», и этим объясняется преобладающая распространенность легких элементов во Вселенной. Согласно другим теориям элементы образовались из субъядерных частиц в результате термоядерных процессов, приводящих к превращению легких элементов в более тяжелые за счет нейтронного захвата и испускания β-частиц. В гл. 24 указывалось, что ядерная энергия связи в расчете на один нуклон максимальна у элементов, близких по порядковым номерам к железу. Это обстоятельство позволяет объяснить высокое содержание железа и никеля в массе Земли.

В отличие от всех таких теорий, основанных на представлении о кратковременных процессах образования элементов, есть еще и совершенно иная теория, в которой предполагается, что процесс образования элементов никогда не прекращается. Отсутствие на Земле некоторых элементов, например технеция, обнаруживаемых в составе звезд, указывает на возможность того, что многие элементы продолжают самопроизвольно возникать из других элементов и что этот процесс непрерывен.

Различные температурные условия и состав звезд разных типов, таких, как гиганты, звезды средней величины и карликовые звезды, подтверждают представления о протекании на них множества термоядерных реакций. Например, из ядер простейшего по составу элемента — водорода — в результате постадийного ядерного синтеза может образовываться гелий

$$
\begin{aligned}
{}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} &\rightarrow {}^{2}_{1}\mathrm{D} + e^{+},\\
{}^{2}_{1}\mathrm{D} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} &\rightarrow {}^{3}_{2}\mathrm{He} + \gamma,\\
{}^{3}_{2}\mathrm{He} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} &\rightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{2}_{1}\mathrm{H}.
\end{aligned}
$$

Далее, в зависимости от температуры возможен ряд других реакций, например

$$
\begin{aligned}
{}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{3}_{2}\mathrm{He} &\rightarrow {}^{7}_{4}\mathrm{Be} + \gamma,\\
{}^{7}_{4}\mathrm{Be} + e^{-} &\rightarrow {}^{7}_{3}\mathrm{Li} + \gamma,\\
{}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} &\rightarrow {}^{8}_{4}\mathrm{Be} + \gamma.
\end{aligned}
$$

Однако изотоп ^{8}Be встречается крайне редко и, по-видимому, превращается в углерод в реакции

$$
{}^{8}_{4}\mathrm{Be} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{12}_{6}\mathrm{C} + \gamma.
$$

Дальнейший ядерный синтез приводит к образованию нескольких наиболее распространенных элементов:

$$
\begin{aligned}
{}^{12}_{6}\mathrm{C} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} &\rightarrow {}^{16}_{8}\mathrm{O} + \gamma,\\
{}^{16}_{8}\mathrm{O} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} &\rightarrow {}^{20}_{10}\mathrm{Ne} + \gamma,\\
{}^{20}_{10}\mathrm{Ne} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} &\rightarrow {}^{24}_{12}\mathrm{Mg} + \gamma.
\end{aligned}
$$

Большинство этих реакций легче всего протекает при умеренных звездных температурах порядка 10 миллионов градусов. Образование более тяжелых элементов удается объяснить нейтронным захватом, происходящим при более высоких температурах; такие превращения могут протекать в гигантских звездах, температура которых достигает 10^{9} градусов. Карликовые звезды имеют значительно более низкую температуру, но отличаются огромной плотностью, что особенно благоприятно для протекания ядерных реакций, однако отсутствие в них такого ядерного горючего, как водород и гелий, возможно, указывает на то, что они уже прошли через стадию построения тяжелых элементов и в настоящее время остывают после завершения термоядерных реакций с наибольшей энергоотдачей.

Исследование происхождения элементов находится лишь на этапе становления, и дальнейшие открытия в данной области науки могут существенно расширить наше понимание природы связанных с этим явлений. По мере накопления новых сведений об астрофизических процессах существующие ныне теории, несомненно, будут видоизменяться.

25.2. Элементный состав Земли

Сведения о составе Земли, особенно в тех ее частях, которые изучены человеком, гораздо достовернее, чем данные о происхождении элементов. Обсуждая состав Земли мы вынуждены ограничиться лишь ее доступными частями — земной корой, гидросферой и атмосферой. Внутренние части Земли — ядро и мантия,— по-видимому, со-

стоят из железа, никеля и силикатов различных металлов, однако не будут обсуждаться здесь.

Земная кора, или *литосфера*, включает твердую поверхность Земли глубиной около 17 км. Она представляет собой главным образом силикатную матрицу, в отдельных местах которой находятся включения или области повышенной концентрации других веществ, образовавшиеся в результате протекавших в прошлом физических или химических процессов. Анализ земной коры осуществляется путем отбора образцов, которые могут считаться типичными для ее состава в целом. В табл. 25.1 приведены результаты наиболее тщательных исследований такого типа, выполненные Кларком и Вашингтоном в 1924 г. и в более позднее время Гольдшмидтом и др.

Обращает на себя внимание тот факт, что первые восемь элементов, включенные в табл. 25.1, составляют 99% земной коры. Кислород оказывается не только самым распространенным по весу элементом, но также (из-за своего довольно большого атомного радиуса) составляет 90% объема земной коры. Интересно и то, что столь широко известные нам из повседневного опыта элементы, как свинец, медь, цинк и азот, вообще не входят в число 20 наиболее распространенных в литосфере элементов. Некоторые металлы, например платина, золото и серебро, встречаются гораздо реже, чем большинство так называемых редких элементов, образующих в периодической системе группу лантаноидов. Не следует смешивать такие понятия, как распространенность элемента и его доступность для практического использования. Концентрация или рассеяние элементов в природе определяются естественными геологическими процессами, а также химическими и физическими свойствами элементов. Некоторые из этих свойств будут рассмотрены в последующих разделах данной главы.

Таблица 25.1. *Элементы, наиболее распространенные в земной коре (в горных рудах)*

Элемент	Содержание, тыс. доля (по весу)	Элемент	Содержание, тыс. доля (по весу)
O	466	P	1,18
Si	277,2	Mn	1,00
Al	81,3	F	0,70
Fe	50,0	S	0,52
Ca	36,3	Sr	0,45
Na	28,3	Ba	0,40
K	25,9	C	0,32
Mg	20,9	Cl	0,20
Ti	4,4	Cr	0,20
H	1,4	Zr	0,16

Выполненный в последние годы анализ лунного грунта, доставленного на Землю американскими космическими кораблями "Аполлон"*, обнаружил поразительное сходство состав земной коры и лунной поверхности. В то же время, отмечают и некоторые расхождения, которые могут соответствовать действительности или являться результатом того, что исследованию подвергалось ограниченное количество образцов лунного вещества. Ниже приводятся сравнительные данные** о процентном содержании различных оксидов в базальтовых породах, взятых из четырех лунных морей, и в океанических базальтах, образующих наиболее распространенные земные горные породы.

Оксид	Содержание в лунном грунте, %	Содержание в земной коре, %
SiO_2	41 – 46	44 – 53
TiO_2	2 – 12	0,9 – 3,3
Al_2O_3	7 – 14	13 – 19
FeO	18 – 22	7 – 14
MgO	7 – 16	4 – 10
CaO	8 – 12	8 – 12
Na_2O	0,2 – 0,5	1,8 – 3,8
K_2O	0,02 – 0,3	0,3 – 2,0
MnO	0,21 – 0,29	0,09 – 0,3
P_2O_5	0,05 – 0,18	0,04 – 0,6

Гидросфера состоит из пресной и соленой воды на поверхности Земли, а также из кристаллической воды, которая образует континентальный снег и лед. Согласно данным Гольдшмидта, на каждый квадратный сантиметр земной поверхности приходится 273 л воды, причем 268,5 л из этого количества находится в виде океанической воды, 0,1 л в виде пресной воды, а 4,5 л в виде континентального льда.

В морской воде содержится в измеримых количествах по меньшей мере 40 элементов. Наиболее распространенные из них перечислены в табл. 25.2. Некоторые из этих элементов, например магний и бром, извлекают из морской воды в промышленных масштабах. Состав морской воды может претерпевать некоторые изменения, особенно в тех районах, где испаряется больше воды, чем возмещается пресной водой рек и других источников: Например, в Красном море и Персидском заливе количество растворенных в воде веществ приблизительно на 14% превышает их среднее содержание в океанической воде на всем земном шаре. В результате повышенной биологической активности в отдельных частях океана заметно понижена концентрация кальция

* Подобные исследования были выполнены также советскими лунными автоматическими станциями типа "Луноход" и возвращаемыми автоматическими межпланетными станциями типа "Луна".— *Прим. перев.*

** *Schmitt, Laul*, The Moon, **8**, 182—209 (1973).

Таблица 25.2. *Вещества, содержащиеся в морской воде в наибольшем количестве*

Вещество	Содержание, % от общего количества растворенных в воде веществ
Cl^-	55,05
Na^+	30,61
SO_4^{2-}	7,68
Mg^{2+}	3,69
Ca^{2+}	1,16
K^+	1,10
HCO_3^-	0,41
Br^-	0,19
H_3BO_3	0,07
Sr^{2+}	0,03
	99,99%

и кремния, по этой же причине неодинаков состав морской воды на различной глубине.

Более 99% атмосферы составляют три газа — азот, кислород и аргон. Их содержание в воздухе по объему равно 78,09, 20,95 и 0,93% соответственно. Около 0,03% атмосферы образует диоксид углерода, однако его содержание не всюду одинаково, так как оно зависит от биологической активности и промышленной деятельности в различных частях Земли. Озон существует в основном на уровне стратосферы, где он принимает участие в реакции, делающей возможной жизнь на земной поверхности. Эта реакция представляет собой поглощение ультрафиолетового солнечного излучения кислородом, в результате чего он превращается в озон

$$3O_2 + 34{,}2 \text{ ккал} \rightarrow 2O_3.$$

Молекулы озона неустойчивы и снова превращаются в кислород, высвобождая тепловую энергию. Благодаря этому большая часть ультрафиолетового излучения Солнца, падающего на Землю, превращается в тепловую энергию, не успев достигнуть загорающих на пляже.

Развитие методов спектрального анализа позволило установить, что в космическом пространстве существуют молекулярные частицы. Помимо ряда двухатомных радикалов типа OH или C_2, в нашей галактике обнаружены следующие вещества: NH_3, H_2O, H_2CO (формальдегид), H_2, HCN, CH_3OH, CO, HCOOH, C_2H_2 (ацетилен), $HCONH_2$ (формамид), HCNO (циановая кислота), CH_4, DCN (дейтероциан).

25.3. Химические процессы в литосфере

Литосфера (земная кора) состоит из горных пород, которые относятся главным образом к трем следующим типам: магматическим (изверженным) породам (вулканического происхождения), осадочным породам и метаморфическим породам. Первичным веществом всех этих пород является магма — форма горной породы, обладающая текучестью при высоких температурах и содержащая наряду с расплавленными минералами значительное количество таких газов, как H_2O, HCl, CO_2 и H_2S. Большая часть магмы затвердевает до выхода на поверхность земли, но если она выходит на поверхность по разломам или трещинам, то образуется лава. Застывая, лава превращается в базальтовые породы. Если же магма затвердевает до выхода на поверхность, ее основными продуктами являются граниты и базальты. Граниты — более кислые вещества по сравнению с базальтами, основность которых обусловлена меньшим содержанием в них кварца и в то же время значительным количеством железо-магниевых составляющих.

Основной химический компонент магмы — кремнезем. Небольшие количества алюминия, железа, магния, кальция, натрия и калия в виде оксидов, а также вода соединяются с кремнеземом в столь сложные соединения, что их невозможно описать простыми химическими формулами. При охлаждении магмы происходит их последовательная кристаллизация, в результате которой из расплава удаляются наиболее тугоплавкие соединения, оставляя в нем более легкоплавкие вещества и воду. При этом не образуется эвтектик, как бывает при кристаллизации простых расплавов, а возникает последовательность ионных замещений или обменов, что представляет собой важнейшее отличие геохимических процессов. В качестве примера укажем, какие замещения могут происходить в минералах, называемых *амфиболами*, которые содержат кремнекислородную структурную единицу Si_4O_{11}.

1. Один из каждых четырех атомов кремния может замещаться алюминием с образованием структурных единиц $AlSi_3O_{11}$. Этой реакции благоприятствуют высокие температуры.

2. Сходство ионных радиусов Fe^{2+} и Mg^{2+} позволяет им легко замещать друг друга.

3. Аналогично легко замещаются друг на друга ионы OH^- и F^-. Отметим, что к взаимному замещению способны ионы, обладающие сходным ионным потенциалом.

Замещение кремния алюминием в слюдообразных силикатах со структурной единицей $Si_4O_{10}^{4-}$ приводит к увеличению ее отрицательного заряда

$$Al^{3+} + Si_4O_{10}^{4-} \rightarrow AlSi_3O_{10}^{5-} + Si^{4+}.$$

Его компенсация может осуществляться в результате присоединения какого-либо катиона, например K^+, с образованием $KAlSi_3O_{10}^{4-}$. Мусковит, кристаллическое слюдообразное ве-

щество, выделяемое из магмы при образовании пород вулканического происхождения, имеет приближенную эмпирическую формулу $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$.

На замещение менее распространенных элементов в кристаллических породах, образуемых при остывании магмы, еще большее влияние, чем ионный потенциал, оказывает электроотрицательность элементов. Как правило, в кристаллическом веществе остается элемент с меньшей электроотрицательностью, так как он способен образовывать более прочную ионную связь. Например, Sr способен замещать Ca и Na, Rb замещает K, а Ni, Co, Fe и Cr (обладающие приблизительно одинаковой электроотрицательностью) легко обмениваются друг с другом. Поэтому содержание менее распространенных элементов в кристаллических породах, образовавшихся при остывании магмы, в значительной мере определяется их способностью обмениваться с более распространенными элементами.

Остающийся расплав, т. е. часть магмы с более низкой температурой кристаллизации, нередко проникает в трещины и образует в них жилы. Эти образования богаты кремнием, алюминием и щелочными металлами, а наряду с ними часто содержат значительные количества менее распространенных элементов, таких, как Li, Be, Mo, Sn и U. К счастью, эти месторождения бывают расположены на ограниченном пространстве, что делает возможным их извлечение путем горных разработок. Многие промышленно важные руды являются продуктом окончательных стадий кристаллизации магмы.

Газовые компоненты магмы — H_2O, HCl, H_2 и CO_2 — насыщают прилегающие к магме области и при снижении ее температуры могут растворять и переносить с собой вещества, с которыми они вступают в реакции. Например, минералы цинка и меди растворимы в HCl, и эти металлы экстрагируются из силикатных комплексов в виде растворов. По-видимому, впоследствии они вступают в реакции с H_2S

$$ZnCl_2 + H_2S \rightleftarrows ZnS + 2HCl,$$
$$CuCl_2 + H_2S \rightleftarrows CuS + 2HCl.$$

Завершенность этих реакций, согласно законам химического равновесия, определяется температурой и концентрациями их участников. Большая распространенность месторождений CuS и ZnS показывает, что, если их образование обусловлено подобными равновесиями, последние должны быть сильно смещены вправо.

Осадочные породы возникли в результате реакций атмосферы и гидросферы с земной корой. Магматические породы, нередко образующиеся без доступа воздуха, на поверхности земной коры оказываются химически неустойчивыми и под воздействием воды, кислорода и диоксида углерода превращаются в новые минералы. Например, можно ожидать, что при переходе из восстановительной среды в окислительную железо окисляется, становясь трехвалентным. На поверхности земли очень распространены реакции гидратации и гидролиза, и поэтому растворимые компоненты минералов, такие, как одновалентные и двухвалентные ионы металлов, способны переходить в растворы.

Окислительные и восстановительные реакции играют чрезвычайно важную роль в геохимических и экологических процессах. Так, например, существует мнение, что земная атмосфера, представляющая собой вследствие наличия в ее составе кислорода окислительную среду, в прошлые геологические эпохи была восстановительной средой. Можно полагать, что приблизительно два миллиарда лет назад земная атмосфера совсем или почти совсем не содержала кислорода, а состояла из метана, аммиака и водорода, а все эти газы являются восстановителями. Это могло бы объяснить образование некоторых минеральных месторождений, например соединений железа и золота. Предполагается, что золото превращалось в растворимый цианидный комплекс, скажем $Au(CN)_2^-$, и вымывалось из горных пород, попадая в ручьи и внутренние моря. Водоросли или другие простейшие организмы поглощали эти вещества; впоследствии, когда содержание кислорода в атмосфере повысилось, они подверглись окислению, и золото выпало в осадок. Таким образом может быть, например, объяснено существование залежей золота в Южной Африке.

Подобно этому большинство железных руд, представляющих собой оксиды трехвалентного железа, могло возникнуть вследствие первоначальной экстракции железа из горных пород; в восстановительной атмосфере происходило образование ионов Fe^{2+}, которые в комбинации с HCO_3^- растворимы в воде, подобно тому как $Ca(HCO_3)_2$ растворим в обычной жесткой воде. Накопленные в воде большие количества $Fe(HCO_3)_2$ окислялись водорослями до Fe^{3+} и превращались в отложения оксида трехвалентного железа, образовавшие железные руды. Если бы земная атмосфера всегда была окислительной средой, как в настоящее время, экстракция железа из горных пород и его перемещение в растворенном виде к местам расположения залежей железных руд были бы невозможны. Метод датировки событий с помощью радиоактивных изотопов подтверждает представления об изменении восстановительного характера атмосферы на окислительный около двух миллиардов лет назад, когда химия процессов, протекавших на земной поверхности, подверглась большим изменениям.

Процессы выветривания очень сильно зависят от таких факторов, как ионный потенциал, pH среды, окислительно-восстановительный потенциал и способность минерала переходить в коллоидное состояние (см. гл. 29). На рис. 25.3 показан ряд химических превращений, которым могут быть подвержены горные породы вулканического происхождения. Некоторые из этих превращений происходят последовательно, а другие протекают одновременно. В общем можно ожидать,

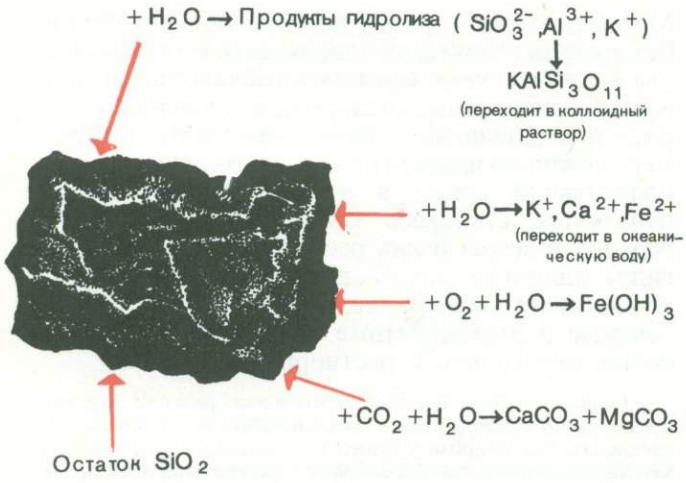


Рис. 25.3. *Процессы выветривания горных пород вулканического происхождения.*

что неизменными в процессе выветривания остаются лишь наиболее устойчивые вещества, как, например, кремнезем. Из них образуются пески, которые затем превращаются в песчаники. Кремнезем и глинозем, переходящие в растворы в гидролизованном виде, комбинируют друг с другом с образованием глинистых минералов, содержащих также калий, натрий и кальций. Железо даже в слабокислых средах переходит в гидроксид трехвалентного железа, а большая часть кальция вступает в реакцию с диоксидом углерода (угольной кислотой) и образует известняки.

Последовательность реакций, приводящих к выветриванию кальция, начинается с образования известняка

$$Ca^{2+} + H_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2H^+.$$

Избыток угольной кислоты снова растворяет кальций в результате реакции

$$CaCO_3 + H_2CO_3 \rightleftarrows Ca^{2+} + 2HCO_3^-.$$

Последняя реакция объясняет образование наиболее распространенного типа «жесткой» воды, называемой так потому, что при стирке в ней обычное мыло выпадает в осадок. Растворимый кислый карбонат кальция (правильное название иона HCO_3^- — кислый карбонат-ион, хотя нередко пользуются его тривиальным названием «бикарбонат-ион») может вновь перейти в нерастворимый карбонат кальция в результате изменения температуры и давления, которые смещают равновесие. Повышенные температуры и низкие давления благоприятствуют такому превращению

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- \rightarrow CaCO_3 + H_2O + CO_2.$$

Указанная последовательность реакций объясняет образование сталактитов в подземных пещерах.

Превращения редко встречающихся элементов в процессах выветривания понятны гораздо менее, чем превращения широко распространенных элементов. Почти половину осадочных пород, входящих в состав земной поверхности, составляют *сланцы* — породы, образованные цементацией глин и небольших частиц кварца, полевого шпата и тому подобных веществ. Сланцы, особенно так называемые *черные сланцы*, включающие органические вещества, содержат заметные количества Au, Ag, Ni, V и т. д. Накопление этих металлов в сланцах, по-видимому, можно объяснить ионным обменом. Чем больше валентность обмениваемого иона в ионообменной реакции, тем легче он замещает ион меньшей валентности. В глинах обменивающийся ион натрия может почти полностью замещаться кальцием

$$Na_2\text{-глина} + Ca^{2+} \rightarrow Ca\text{-глина} + 2Na^+.$$

Подобно этому черные сланцы способны в результате ионного обмена накапливать ионы некоторых многовалентных металлов:

$$Na_2\text{-сланец} + Ni^{2+} \rightarrow Ni\text{-сланец} + 2Na^+.$$

Существует доказательство того, что органические вещества в черных сланцах представляют собой остатки биологических организмов, деятельность которых привела к разделению металлов. Сланцы и нефть содержат небольшие количества порфиринов ванадия — веществ, которые могли бы служить для определенных биологических систем аналогом порфиринов железа, входящих в гемоглобин крови (см. рис. 23.18).

Приведенные здесь начальные сведения из геохимии должны показать, что эта область химии очень сложна и таит в себе много интересных неразгаданных проблем.

25.4. Металлургия. Извлечение элементов из их руд

Первая задача металлургии — выделение определенного элемента из веществ, в составе которых он встречается в природе. Идеальной не всегда оказывается та руда, которая содержит искомый элемент в наибольшей концентрации; необходимо еще, чтобы механические и химические процессы, применяемые для извлечения из нее этого элемента, были экономически оправданными. Алюминий, например, входит в довольно большой концентрации в различные глины, полевые шпаты и граниты. Однако химические про-

цессы его извлечения из этих минералов являются более дорогостоящими, чем извлечение алюминия из бокситов. Поэтому бокситы оказываются самой удобной алюминиевой рудой, несмотря на то что содержание алюминия в них меньше, чем в глинах. По той же причине медь, которая встречается в свободном виде в некоторых твердых породах вблизи Верхнего озера (США), оказывается экономически менее выгодной для извлечения, чем при открытой разработке ее более бедных месторождений, содержащих соединения меди, которые поддаются разделению. Вследствие указанных причин в данном разделе будут рассмотрены лишь практически используемые процессы, хотя существуют и другие химически очень интересные, но менее продуктивные методы.

К числу распространенных минералов, представляющих практический интерес, относятся многие оксиды, сульфиды, карбонаты, сульфаты и растворимые соли наподобие сильвина (табл. 25.3). В рудах, образовавшихся в земной коре в восстановительной среде, металлы находятся в низших состояниях окисления, как, например Cu^+ и Fe^{2+}, и часто встречаются в виде сульфидов. Если же руды образовывались в окислительной среде, в них преобладают оксиды. В этом случае степень окисления металлов оказывается более высокой, и вместо сульфидов преобладают сульфаты. Растворимые вещества, такие, как сильвин, образовались путем вымывания из первичных горных пород и последующего отложения в результате испарения растворителя (воды) из их растворов.

Магний содержится в осадочных минералах магнезите $MgCO_3$ и доломите $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, а также в некоторых минералах, образовавшихся путем испарения, например в карналлите $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$. Однако в настоящее время его получают из морской воды, содержащей всего 0,127% этого элемента в виде ионов Mg^{2+}. Сырьем для этого процесса служат известняк, природный газ и морская вода. Вместо известняка можно использовать раковины морских моллюсков. Сжигая природный газ, осуществляют реакцию

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2,$$

после чего получают гидроксид кальция

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$

и действуют им на морскую воду

$$Mg^{2+} + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 + Ca^{2+}.$$

Равновесие в этой реакции сильно сдвинуто в правую сторону, так как произведение растворимости для $Mg(OH)_2$ ($5{,}5 \cdot 10^{-12}$) намного меньше, чем для $Ca(OH)_2$ ($7{,}9 \cdot 10^{-6}$). После насыщения гидроксидом кальция морской воды, где содержится $5{,}3 \cdot 10^{-2}$ моль/л ионов Mg^{2+}, концентрация ионов магния в растворе снижается до $2{,}2 \cdot 10^{-10}$ моль/л.

Выпавший в осадок $Mg(OH)_2$ отфильтровывают и растворяют в HCl, а образующуюся при этом соль $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ извлекают из раствора выпариванием. Затем путем прокаливания из нее удаляют гидратную воду и остаток смешивают с небольшим количеством таких солей, как KCl или NaCl, чтобы понизить температуру плавления $MgCl_2$. Эту смесь солей расплавляют и подвергают электролизу, получая в качестве продуктов металлический магний и хлор. Хлор снова возвращают в процесс, получая из него HCl путем сжигания в природном газе

$$2Cl_2 + CH_4 \rightarrow 4HCl + C.$$

Побочным продуктом этой реакции является сажа — аморфный углерод.

Безводные галогениды магния нельзя получить просто путем прокаливания его гидрата. Добавление избыточного количества HCl предотвращает разложение гидрата хлорида магния при прокаливании на смесь MgO и HCl.

По экономическим соображениям завод для получения магния из морской воды должен располагаться вблизи сырьевых ресурсов. Почти идеальные условия для этого процесса в США существуют на побережье Техасского залива, где и размещены такие заводы. Сходные химические процессы используются и для получения магния из соляных растворов, выкачиваемых из соляных пластов в Мичигане.

Промышленное получение алюминия осуществляется совершенно по-иному, хотя окончательной стадией обоих процессов является электролиз расплава солей. В отличие от практически чистого гидроксида магния, получаемого из морской воды, промышленным сырьем для выработ-

Таблица 25.3. *Некоторые распространенные минералы*

Минерал	Состав	Элемент, извлекаемый из минерала
Боксит	$Al_2O_3 \cdot nH_2O$	Al
Гематит	$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$	Fe
Касситерит	SnO_2	Sn
Куприт	CuO_2	Cu
Халькозин	Cu_2S	Cu
Пирит	FeS_2	Fe
Сфалерит	ZnS	Zn
Галенит	PbS	Pb
Киноварь	HgS	Hg
Известняк, мел	$CaCO_3$	Ca
Гипс	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Ca
Сильвин	KCl	K

ки алюминия служит бокситная руда – смесь гидратированных оксидов алюминия и железа, кремнезема, глины и диоксида титана. Перед тем как провести электролиз оксида алюминия, необходимо удалить из руды все остальные вещества. Для этого ее предварительно обрабатывают водным раствором гидроксида натрия. Благодаря амфотерным свойствам оксида алюминия при этом образуются алюминаты

$$6OH^- + Al_2O_3 \rightarrow 2AlO_3^{3-} + 3H_2O.$$

Растворимость кремнезема в основном растворе предотвращают путем добавления в него известняка, вследствие чего любой образующийся в растворе силикат превращается в практически нерастворимый силикат кальция

$$2OH^- + SiO_2 \rightarrow SiO_3^{2-} + H_2O,$$
$$SiO_3^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaSiO_3.$$

Оксид железа не обладает амфотерными свойствами и поэтому не растворяется. После его удаления вместе с силикатами раствор алюмината разбавляют до такой степени, чтобы мог осуществляться гидролиз с выпадением в осадок гидроксида алюминия

$$AlO_3^{3-} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3OH^-.$$

Этот осадок отфильтровывают и путем прокаливания получают из него оксид алюминия (глинозем)

$$2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O.$$

Алюминий получают из Al_2O_3 с помощью процесса Холла, подвергая электролизу раствор глинозема в расплавленном криолите Na_3AlF_6. Устойчивость фторокомплекса алюминия намного выше, чем у оксида, но все же он частично разлагается и должен добавляться в раствор. По существу в электролизере с угольными анодами происходит электролиз Al_2O_3, и результирующее химическое превращение можно приближенно описать уравнением

$$Al_2O_3 + 3C \rightarrow 2Al + 3CO.$$

Электролизер, используемый для получения алюминия, изображен на рис. 25.4. Дальнейшая очистка алюминия достигается повторным электролизом, при котором электролитом являются фторокомплексы натрия, алюминия и бария, неочищенный алюминий играет роль анода, а очищенный алюминий, плавающий на поверхности электролита, является катодом.

Промышленно важные руды железа содержат большой процент Fe_2O_3 в смеси главным образом с кремнеземом и силикатами. В отличие от

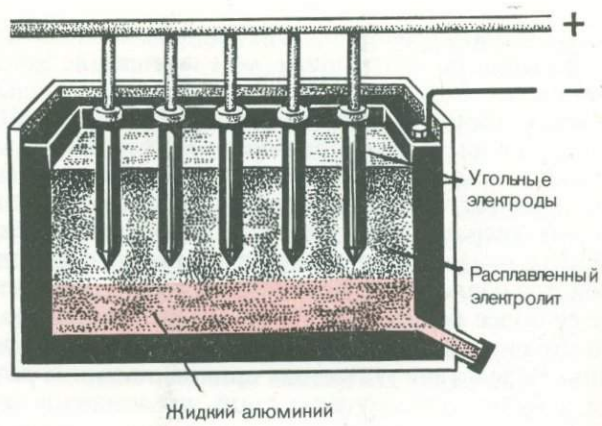


Рис. 25.4. *Электролизер для выплавки алюминия.*

более активных металлов, таких, как алюминий, эти примеси удается удалить либо в процессе восстановления, либо при последующей обработке продукта восстановления железа — чугуна. Первичный процесс извлечения железа из его руды проводят в доменной печи; сырьем для него служат руда, содержащая оксид железа, а также кокс и известняк. Кокс является источником восстановителя — моноксида углерода, а известняк представляет собой флюс, который реагирует с кремнеземом. Изучение процесса выплавки железа уже давно показало, что количество железа, получаемого в доменном процессе, определяется обратимыми реакциями

$$2CO + O_2 \rightleftarrows 2CO_2,$$
$$2CO \rightleftarrows C + CO_2.$$

Поскольку эти обратимые реакции чувствительны к изменениям температуры, для проведения доменного процесса существует оптимальная температура. Самая высокая температура в доменной печи приходится на область фурмы (трубы, через которую в печь вдувается горячий воздух; см. рис. 25.5). В верхней части печи температура снижается до 200° С; в этом месте в печь через колошник подаются сырые материалы. Доменная печь расширяется в том месте, где загруженные в нее твердые вещества превращаются в жидкость. Продукты удаляются из печи через ее нижнюю часть.

Основные реакции, протекающие в доменной печи, включают постадийное восстановление оксида железа моноксидом углерода

$$3Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2,$$
$$Fe_3O_4 + CO \rightarrow 3FeO + CO_2,$$
$$FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2.$$

Кремнезем превращается в силикат кальция (шлак), реагируя с известняком, который предварительно разлагается на негашеную известь и углекислый газ

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2,$$
$$SiO_2 + CaO \rightarrow CaSiO_3.$$

На уровне фурмы в печи почти нет углекислого газа, зато в ее верхней части количества углекислого газа и моноксида углерода почти одинаковы. Эти газы отводятся к находящимся по соседству калориферам, где моноксид углерода сгорает, нагревая свежий воздух, который вдувается через фурму в доменную печь. Для усовершенствования доменного процесса применяется кислородное дутье или дутье обогащенным кислородом воздухом. В любом случае кислород или воздух следует рассматривать как один из сырых материалов доменного процесса. Для получения тонны чугуна приходится использовать свыше четырех тонн воздуха.

Чугун, полученный из доменной печи, может непосредственно использоваться для литья (литейный чугун), однако большая часть его идет для дальнейшей переработки в сталь (передельный чугун). В чугуне содержатся значительные количества серы, попадающей в него из кокса, а также фосфора и кремнезема из руды. Для удаления этих примесей применяются такие процессы, как выплавка стали в бессемеровском конвертере, пудлингование или получение тигельной стали. Все эти способы производства стали предназначены для удаления из чугуна примесей в форме шлаков или газов (в бессемеровском конвертере сера выгорает, превращаясь в SO_2), а добавление строго ограниченных количеств углерода, марганца, хрома, ванадия и других веществ позволяет получать различные сплавы железа, называемые *сталями*.

В сталеплавильной промышленности применяется еще один процесс, в котором используют кислород,— получение стали распылением. После восстановления железа в доменной печи расплавленный чугун вместе с определенным количеством негашеной извести распыляют с помощью кислорода подобно тому, как с помощью сжатого воздуха распыляют краску из пульверизатора. Капельки железа оседают, проходя реакционную зону, в которой большая часть неметаллических примесей — углерод, сера и фосфор — превращается в газообразные оксиды, а кремнезем соединяется с негашеной известью, образуя шлак. Распыленное вещество, состоящее теперь уже из капелек жидкой стали и шлака, собирают в приемник, где шлак и сталь образуют два раздельных слоя. Распыление стали, заменяющее бессемеровский процесс, в тысячи раз быстрее его. Но самое главное то, что метод распыления стали делает процесс ее получения непрерывным, а это создает большие преимущества перед обычными методами, заставляющими эксплуатировать доменную печь в периодическом режиме.

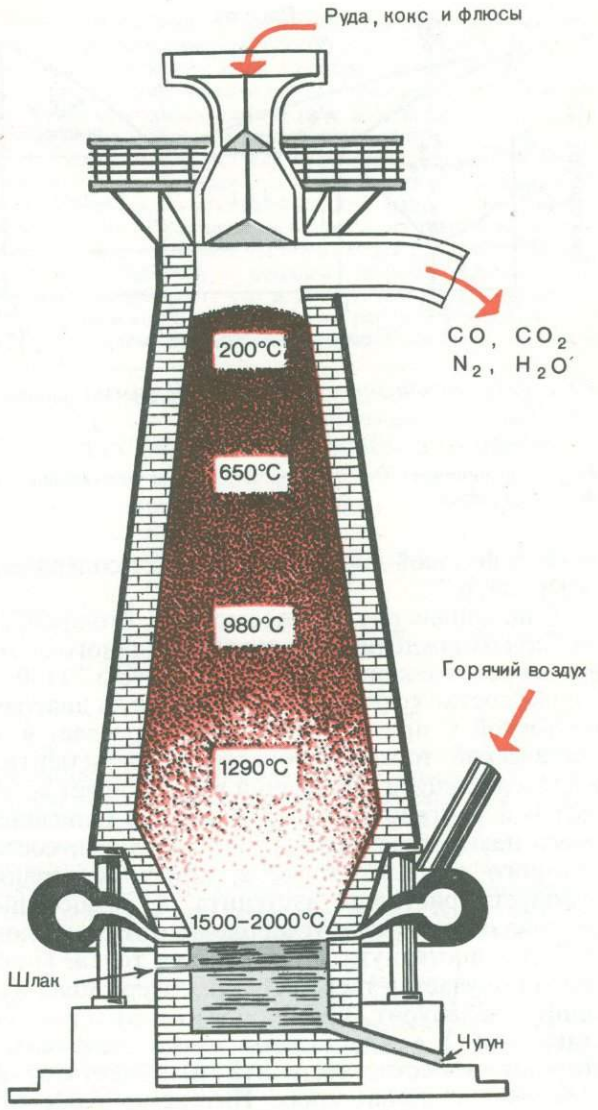


Рис. 25.5. *Устройство доменной печи.*

Наиболее распространенным сплавом железа является углеродистая сталь. На рис. 25.6 представлена фазовая диаграмма системы железо — углерод. Для обсуждения технологии изготовления стали рассматривают лишь ту часть фазовой диаграммы, которой соответствует высокое содержание железа; стали с высоким содержанием углерода не представляют большого практического интереса. Разнообразие свойств железоуглеродных сплавов определяется различной растворимостью углерода в двух кристаллических формах железа (альфа- и гамма-железе), а также образованием соединения железа с углеродом Fe_3C, называемого цементитом. Составу цемен-



Рис. 25.6. *Упрощенная фазовая диаграмма системы* Fe—C:

A — *аустенит;* L — *ледебурит;* F — *феррит* (α-Fe); Fe_3C — *цементит;* P — *перлит. E — точка эвтектики; S — точка солидуса.*

тита на фазовой диаграмме отвечает содержание углерода 6,7%.

С помощью рис. 25.6 посмотрим, что происходит при охлаждении расплавов различного состава ниже эвтектической температуры 1130 °С. Сплав, состав которого определяется на диаграмме точкой 1, при охлаждении затвердевает в эвтектической точке *E*, образуя смесь цементита Fe_3C и аустенита; последний представляет собой твердый раствор углерода в железе. Описанная смесь называется ледебуритом. Расплав, состав которого отвечает точке 2, при отвердевании образует кристаллы аустенита, а остающийся расплав обогащается углеродом до тех пор, пока не будет достигнута эвтектическая точка. После этого получается твердая фаза, содержащая аустенит и ледебурит. Таким образом, расплавы состава 1 и 2 в итоге дают смеси одинаковых твердых веществ, аустенита и цементита, но в различных пропорциях. Интересно отметить, что максимальная растворимость углерода в гамма-железе 1,7%. Эта величина характеризует максимальное содержание углерода в его твердом растворе с железом, а также определяет верхний предел содержания углерода в обычных углеродистых сплавах. При наличии большего количества углерода сплавы железа называются чугуном. При охлаждении расплава с составом 3 сначала образуются аустенитные кристаллы, более бедные углеродом, чем расплав; расплав же, наоборот, обогащается углеродом. При охлаждении до температуры, соответствующей точке на кривой солидуса, которая отвечает составу исходного расплава, он кристаллизуется с образованием аустенита. В результате дальнейшего охлаждения твердый аустенит превращается в точке *S* в смесь феррита (твердый раствор углерода в альфа-железе) и перлита (эвтектическая смесь, содержащая 0,83% углерода).

Обнаружение указанных точек на фазовой диаграмме Fe—C возможно лишь при очень медленном охлаждении. Если быстро охладить аустенит от 1400 °С до комнатной температуры (закалка), аустенитная структура превращается в твердую закаленную сталь с игольчатой кристаллической структурой, называемой мартенситом. Мартенсит представляет собой твердый компонент углеродистых сталей. Чтобы избежать образования мартенсита, необходимо проводить медленное охлаждение или отжиг стали в течение одного или нескольких часов в зависимости от размеров образца. Для получения твердых растворов и кристаллических форм железа и карбида железа, обладающих требуемыми свойствами, применяется множество различных процессов отпуска и отжига сталей.

Описанные выше превращения можно продемонстрировать, нагревая две обычные шпильки для волос в пламени до красноты. Если одну раскаленную шпильку быстро закалить, погрузив ее в воду, а другой дать медленно остыть в воздухе, можно убедиться, что первая окажется гораздо более хрупкой, а вторая гораздо более податливой, чем это нужно, чтобы использовать ее в качестве шпильки для волос. По-видимому, обычные шпильки охлаждают с промежуточной между выбранными нами скоростями.

Поскольку железо и сталь играют столь важную роль в нашей современной технически развитой цивилизации, представляет интерес перечислить некоторые наиболее распространенные сплавы железа и указать их состав.

Для быстрорежущего инструмента и автомобильных свечей применяют сталь, содержащую 4% Cr и 17 – 20% W.

Для горнопроходческих буров и лемехов плугов используется сталь, содержащая 11—14% Mn.

Для шарикоподшипников, сейфов, напильников изготовляется сталь, содержащая 1,5 – 2,0% Cr.

Для получения устойчивой к коррозии нержавеющей стали применяются сплавы железа, содержащие 12—18% Cr и 0—10% Ni.

Для придания большей прочности на растяжение и разрыв при конструировании мостов и авиационных двигателей получают сталь, содержащую 2—4% Ni.

Для придания прочности и гибкости автомобильным рессорам, колесным осям, рамам, шестерням и дифференциалам используется сталь, содержащая 1% Cr и 0,15% V. Из этого сплава в 30-х годах в США изготовляли легковые автомобили самой популярной марки «Форд» (модель Т) и продолжают изготовлять современные автомобили, обязанные своей конструкцией этой модели.

Для получения стали с низким коэффициентом расширения (сплав инвар) применяют состав, содержащий 36% Ni, 63,8% Fe и 0,2% C.

Для изготовления кислотоупорных стальных труб применяют сталь (дурирон), содержащую 15—20% Si.

Для проволочных проводников в лампах накаливания используется сплав, содержащий 46% Ni и 54% Fe.

Все эти и многие другие сплавы обладают особыми свойствами, позволяющими применять их для конкретных

целей. Различные сплавы железа используются для изготовления самых разнообразных изделий, начиная от шариковых авторучек и кухонной утвари и кончая современными видами транспорта.

Металлургия титана, элемента несколько менее известного, чем железо, но стоящего на седьмом месте по распространенности металлов в земной коре, основана на совершенно иных химических процессах. Наиболее богатые титаном руды включают рутил (TiO_2) и ильменит ($FeTiO_3$). Один из металлургических методов получения титана заключается в обработке TiO_2 хлором, в результате чего в безводной и лишенной кислорода атмосфере происходит образование тетрахлорида титана

$$TiO_2 + 2Cl_2 + 2C \rightarrow TiCl_4 + 2CO.$$

Затем тетрахлорид титана восстанавливается магнием

$$TiCl_4 + 2Mg \rightarrow Ti + 2MgCl_2.$$

Образующийся титан представляет собой губчатую массу, которую в атмосфере аргона превращают в компактный металл, расплавляя его в электродуговой печи.

Завершая обсуждение металлургии наиболее распространенных металлов, приведем (табл. 25.4) данные, демонстрирующие тесную взаимосвязь между характером типичных металлургических процессов и относительными электрохимическими потенциалами металлов.

Таблица 25.4. *Разновидности металлургических процессов*

Металлы (расположены в последовательности уменьшения окислительных потенциалов)	Типичные металлургические процессы получения элементов
Литий Калий Кальций Натрий Магний	Электролиз расплавленных соединений, встречающихся в природе в естественном состоянии или специально получаемых для этой цели
Алюминий Марганец Цинк Хром Железо Олово Свинец Водород Медь	Восстановление углеродом или коксом
Ртуть Серебро Платина Золото	Элементы встречаются в природе в свободном состоянии или легко извлекаются из руды при ее прокаливании

Общеизвестная проблема изыскания природных ресурсов, извлечение которых обеспечено источниками энергии, заслоняет собой еще один важный фактор, определяющий уровень развития национальной и мировой экономики. Всем известно, что запасы нефти, газа и угля довольно ограниченны, но не все знают, как обстоит дело с металлами. Как долго может продолжаться извлечение, например, медных, железных и серебряных руд, пока мы не исчерпаем запасы этих металлов, столь важных для нашего современного образа жизни? Прогнозы, основанные на темпах использования этих металлов главным образом в США и Канаде, но исходящие из данных о мировых запасах полезных ископаемых, показывают, что к 2000 г. мы будем испытывать недостаток в нескольких наиболее распространенных металлах. Приведем некоторые данные подобных прогнозов.

Металл	Количество, которое потребуется к 2000 г.	Запасы по современным оценкам	Современная цена, доллары
Железо	$3 \cdot 10^{10}$ т	$7 \cdot 10^{11}$ т	15,40 за тонну
Золото	$7 \cdot 10^{8}$ унций	Нет	145 за унцию
Серебро	$2 \cdot 10^{10}$ унций	$3 \cdot 10^{10}$ унций	3,30 за унцию
Медь	$7 \cdot 10^{8}$ т	$7 \cdot 10^{8}$ т	0,38 за фунт
Свинец	$2 \cdot 10^{8}$ т	Нет	0,17 за фунт
Ртуть	$2 \cdot 10^{7}$ фляг	$5 \cdot 10^{7}$ фляг	1500 за флягу
	(1 фляга = 77 фунтов)		

В отличие от запасов горючих ископаемых, которые ограничены различными видами месторождений угля, нефти и газа, металлические руды более рассеяны. Мы извлекаем только те отложения, которые доступны в экономическом отношении. Однако по существу вся земная кора состоит из минералов. В среднем каждый кубический километр земной коры содержит 200 000 т меди и 10^8 т железа. По-видимому, для извлечения этих металлов из все более рассеянных (бедных) месторождений придется затрачивать все большие средства.

Ясно, что необходимо разработать более совершенные металлургические методы, а также научиться регенерировать те металлы, которыми мы уже пользуемся. Так, в наше время уже регенерируется значительная часть алюминия и железа. Каждый новый автомобиль на самом деле нов лишь наполовину, так как большая часть «новой» стали, из которой он изготовлен, выплавлена из попавших в металлолом старых автомобилей. Почти все золото, которым мы располагаем, сосредоточено в банковских сейфах, поскольку высокая цена на золото препятствует использованию этого металла как предмета потребления. Свыше 60% алюминия, используемого для изготовления самолетов, автомобилей, оконных рам и других предметов, регенерируется не столько из-за малодоступности алюминиевых руд, сколько из-за большой энергоемкости извлечения этого металла из его руд. А ведь алюминий настолько распространен, что составляет 8% земной коры!

В заключение этого раздела остановимся на рассмотрении химических процессов, применяемых для извлечения серы из сульфидных руд. Большая часть серы обнаруживается в природе в элементной форме, и тогда она извлекается просто путем расплавления и выкачивания на поверхность (процесс Фраша). Сера содержится также в составе многих сульфидных руд, таких, как CuS, Cu_2S, PbS и ZnS; из них тоже можно извле-

кать серу, которая затем в виде серной кислоты находит применение для различных целей.

После предварительной концентрации сульфидной руды с помощью таких физических процессов, как флотация (см. гл. 29), ее прокаливают на воздухе. В результате прокаливания сульфидная руда превращается в оксиды, как это видно на следующих примерах:

$$2CuS + 3O_2 \rightarrow 2CuO + 2SO_2,$$
$$2ZnS + 3O_2 \rightarrow 2ZnO + 2SO_2.$$

Затем SO_2 подвергают дальнейшему окислению, и он превращается в серную кислоту контактным или камерным методом (см. разд. 20.7).

Упражнения

А

25.1. Какая теория происхождения солнечной системы кажется вам наиболее правдоподобной, если принять во внимание те пять фактов, которые изложены в разд. 25.1? Какие дополнительные сведения необходимы для проверки выбранной вами теории?

25.2. Ознакомьтесь с тремя различными учебниками или справочниками по геологии и сравните приведенные в них данные о составе земной коры с теми, которые указаны в табл. 25.1. Обнаруживаются ли при этом какие-нибудь различия? Если обнаруживаются, попытайтесь объяснить их.

25.3. Содержание водорода в земной атмосфере составляет 10^{-5}%, а гелий почти полностью отсутствует в ней. Почему эти два газа практически отсутствуют в атмосфере, если их содержание во Вселенной столь велико?

25.4. Составьте список распространенных веществ, входящих в состав земной коры, в которых содержится большая часть первых 10 элементов из табл. 25.1. Например, 36,3 тыс. доли частей кальция содержится главным образом в известняке $CaCO_3$ и ангидрите $CaSO_4$.

Б

25.5. Титан приблизительно в 100 раз более распространен в земной коре, чем медь, однако медь представляет собой гораздо более доступный металл. Почему?

25.6. Оказывает ли содержание кислорода или CO_2 в атмосфере определяющее влияние на погоду или климат? Объясните ответ.

25.7. Как объяснить, что высокое содержание таких элементов, как цезий, молибден или уран, в некоторых минералах во много раз превышает их среднюю распространенность в земной коре?

25.8. Сколько граммов меди и серной кислоты можно получить из одной тонны руды, содержащей 2% сульфида меди? Допустим, что металлургический процесс позволяет добиться 90%-ного выхода этих двух элементов.

25.9. Пользуясь приведенными в разд. 25.4 уравнениями реакций, протекающих в доменной печи, вычислите оптимальные количества кокса (90% углерода) и известняка (100% $CaCO_3$), необходимые для получения железа из тонны железной руды, содержащей 60% Fe_2O_3 и 40% SiO_2. При этом можно исходить из предложения, что на выделение тепла расходуется только 50% кокса, а остальные 50% его служат в качестве восстановителя.

25.10. Доменная печь и другие устройства для выплавки различных металлов должны быть выложены изнутри веществом, которое хорошо сопротивляется химическому воздействию содержимого печи. Почему для выплавки элементов из кислых руд, например богатых кремнеземом, нельзя применять футеровку, изготовленную из CaO или MgO? Какие вещества больше подходят для обработки кислых руд?

25.11. Хром, железо и никель образуют карбонилы, имеющие формулы $Cr(CO)_6$, $Fe(CO)_5$ и $Ni(CO)_4$. Составьте электронные формулы этих комплексных соединений и на этом основании сделайте выводы об их геометрическом строении.

25.12. Обсудите влияние температуры на реакцию $Fe_3C \rightarrow 3Fe + C$ и сопоставьте ваши выводы с данными рис. 25.6.

25.13. Как влияет электроотрицательность мало распространенных в природе элементов на их концентрацию в полезных ископаемых?

25.14. Сколько тонн серной кислоты можно получить в качестве побочного продукта при металлургическом восстановлении 100 т сульфида цинка?

25.15. Что происходит с примесями железа в бокситной руде при ее первичной обработке щелочным раствором?

В

25.16. Каково максимальное количество магния, которое можно получить из 1 $м^3$ морской воды осаждением гашеной известью?

25.17. Если бы из морской воды можно было извлечь 50% содержащегося в ней брома, сколько тонн брома удалось бы получить из 1 $км^3$ морской воды? Допустим, что в морской воде содержится 3,5% растворенных твердых веществ и что ее плотность равна 1,02 г/мл.

25.18. Изобразите на рисунке участок амфиболовой цепочки (см. рис. 21.3), в которой четвертая часть атомов кремния замещена атомами алюминия.

25.19. Пользуясь фазовой диаграммой, изображенной на рис. 25.6, объясните, почему сплав Fe-C, содержащий 1% углерода, может быть твердым и хрупким или гибким и ковким в зависимости от того, с какой скоростью его охлаждают от исходной температуры 1400°C.

25.20. Объясните, каким образом образуются из магмы – – первичного геологического вещества – все минералы.

25.21. Объясните, какое влияние оказывают ионные потенциалы элементов, pH среды и окислительно-восстановительные потенциалы на выветривание горной породы, состоящей преимущественно из $CaCO_3$. Проделайте то же самое в отношении горной породы, состоящей преимущественно из $FeCO_3$.

Список литературы

1. *Selbin J.*, "The Origin of the Elements", J. Chem. Educ., **50** (5), 306—310 (1974); **50** (6), 380—387 (1974). Происхождение и распространенность химических элементов во Вселенной и современные теории происхождения Вселенной.
2. *Miller S.L., Orgel L.E.*, The Origins of Life on Earth, Prentice-Hall, New York, 1973. О различных возможностях происхождения жизни на Земле.
3. *Cairns-Smith A.G.*, The Life Puzzle, University of Toronto Press, Toronto, 1971. Гипотеза о связи между биологическими молекулами, с которых началось развитие жизни на Земле, и формой кристаллов, существовавших в прошлые геологические эпохи.

26. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. I

Органическая химия – обширная и сложная тема. В сферу ее интересов входят фундаментальные представления о строении атомов и химической связи в молекулах, рассмотрение механизмов реакций, синтез лекарственных препаратов, полимеров и текстильных материалов. Топливо и каучук, необходимые для современного транспорта, наши пища и одежда, всевозможные краски и синтетические красители, лекарства, средства борьбы с сельскохозяйственными вредителями и насекомыми, витамины — все эти и несметное множество других промышленных продуктов представляют собой результат деятельности органической химии.

Поскольку органическая химия является настолько большим разделом, рассмотрение ее в рамках настоящего курса по необходимости может быть лишь очень беглым. Трудно изучить одну часть органической химии, не зная ничего о ее других частях, и поэтому в данной и следующей главах дается введение в круг проблем органической химии и проводится ознакомление с ее специфическим языком. Это позволяет обрести точку зрения, с которой впоследствии желающие могут обозреть более подробно различные аспекты этого раздела химии.

26.1. Определение органической химии

Название «органическая химия» возникло исторически на основании представлений, что органические соединения образуются лишь живущими организмами и могут быть получены только из них. Ранее считалось, что синтез некоторых веществ, например этилового спирта, уксусной кислоты, метана и бензола, невозможен без участия «жизненной силы», которую нельзя воспроизвести в лабораторных условиях. Однако с 1828 г., когда Велер синтезировал мочевину (соединение, входящее в состав мочи животных) из неорганических веществ, термин «органическая химия» стал означать химию соединений углерода как природного, так и синтетического происхождения. В лабораторных условиях были синтезированы не только перечисленные выше соединения, но также почти миллион других соединений углерода, причем это делается без участия какой-либо живой материи или «жизненной силы». Воспроизведение в лабораторных условиях соединений, встречающихся в природе, было, разумеется, очень важной целью химии, однако большая часть полученных соединений углерода «изобретена» химиками и, по-видимому, вообще не существует в природе.

26.2. Атом углерода

Особенность органической химии связана с исключительными свойствами атома углерода и его способностью образовывать химические связи и геометрические структуры, обладающие гораздо большим разнообразием, чем структуры и связи, образуемые другими элементами. Наблюдается некоторое сходство между свойствами углерода и свойствами кремния, бора, азота и других элементов, расположенных по соседству в периодической системе, однако это сходство весьма ограниченно.

Своеобразие углерода заключается в том, что его атом способен давать устойчивые ковалентные связи еще с четырьмя другими атомами углерода и вследствие этого могут возникать длинные цепочки углерод-углеродных связей. Кислород и азот также способны образовывать вещества, в которых они связаны в цепи H—O—O—H, $H_2N—NH_2$ или H—N=N=N, однако эти вещества не слишком устойчивы, а случаи возникновения длинных цепочек связей этих элементов неизвестны. Вместе с тем как в природных, так и в синтетических соединениях углерода встречаются цепочки углерод-углеродных связей практически неограниченной длины и самых разнообразных конфигураций. Ранее уже указывалось, что в алмазе и графите атомы углерода образуют друг с другом ковалентные связи. Связь аналогичного типа возникает в соединениях углерода, где его атомы связаны друг с другом, образуя цепи и циклические структуры. Например, в соединениях, содержащих пять атомов

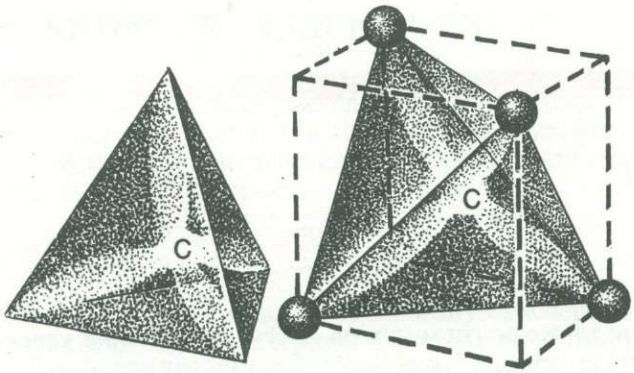
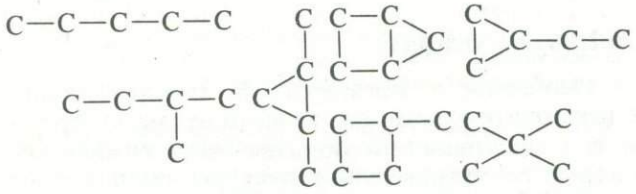


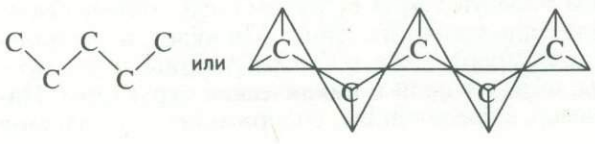
Рис. 26.1. *Тетраэдрическое расположение связей, образуемых атомом углерода.*

углерода, может осуществляться большое разнообразие структур. Приведем некоторые из них в скелетной форме (с указанием лишь атомов углерода)



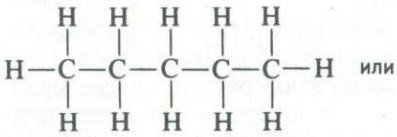
Среди этих скелетных структур имеются линейные цепи (называемые нормальными структурами), разветвленные цепи и циклические (кольцевые) структуры.

Нам уже известно, что углерод всегда четырехвалентен, но следует подчеркнуть, что тетраэдрическое пространственное расположение четырех ковалентных связей, образуемых углеродом (рис. 26.1), объясняет многие его специфические свойства. Тетраэдрическое расположение четырех связей, характерное для углерода, объясняется тем, что для их образования он использует sp^3-гибридные орбитали (см. гл. 8). Так называемые линейные или прямые цепи углеродных атомов на самом деле являются зигзагообразными, а точнее, крученными цепочками, что лучше видно на пространственных трехмерных моделях. Например, скелетная углеродная цепочка C—C—C—C—C правильнее изображается с помощью следующей структурной схемы:

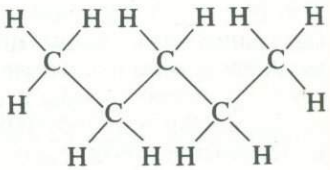


которая учитывает наличие тетраэдрического угла между углерод-углеродными связями величиной 109°28′ в соответствии с рис. 26.1.

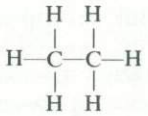
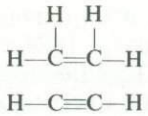
Скелетные структуры, образуемые четырехвалентными атомами углерода, приобретают больший смысл, если изобразить присоединенные к углероду другие атомы, например водород, завершающие структуру органической молекулы. Так, пятиатомная углеродная цепь превращается в структурные изомеры молекулы пентана C_5H_{12}



или



Если между соседними атомами углерода возникают двойные или тройные связи, вместо тетраэдрических структур образуются другие формы (см. разд. 7.4 и 8.3). В качестве примера приведем данные о соединениях с двумя углеродными атомами и атомами водорода, иллюстрирующие основные различия между простой, двойной и тройной углерод-углеродными связями.

Структурная формула	Название соединения	Расположение связей, образуемых атомами углерода	Длина связи C—C, Å
	Этан	Тетраэдрическое, угол 109°28′	1,54
	Этен (этилен)	Плоское, угол 120°	1,34
	Этин (ацетилен)	Линейное, угол 180°	1,20

Следует обратить внимание на то, что в названиях органических соединений окончание *-ан* со-

ответствует простым углерод-углеродным связям, а окончания *-ен* и *-ин* — двойным и тройным связям соответственно.

26.3. Классы органических соединений

Органические соединения иногда удобно классифицировать по их скелетной углеродной структуре, хотя такая классификация не обладает большими удобствами при обсуждении механизмов реакций и других свойств. Указанный подход позволяет подразделить все органические соединения на четыре больших класса.

Алифатические соединения. Для скелетной структуры таких соединений характерны открытые цепи атомов углерода, связанных простыми, двойными или тройными связями или их комбинациями; такие цепи бывают прямыми или разветвленными.

Алициклические соединения. К ним относятся соединения с замкнутой, циклической структурой скелета углеродных атомов, соединенных между собой простыми или кратными связями.

Ароматические соединения. Так называются соединения с особым расположением шести атомов углерода, связанных друг с другом в кольцо чередующимися двойными и простыми связями (бензольное кольцо). Для подобных соединений существуют две эквивалентные резонансные валентные структуры. К ароматическому циклу (кольцу) могут быть присоединены разнообразные боковые цепи или группы атомов.

Гетероциклические соединения. К этому классу органических соединений относятся вещества, молекулы которых обладают циклической (замкнутой) структурой, образованной атомами углерода и атомами других элементов, например азота, кислорода или серы, между которыми возникают простые или кратные связи.

Существует множество комбинаций и вариаций указанных четырех классов соединений, однако приведенная здесь классификация позволяет последовательно ознакомиться со всеми возможными структурами.

26.4. Алифатические углеводороды

При всем разнообразии некоторые группы органических соединений, к счастью, обнаруживают определенное сходство по составу, структуре и свойствам, что позволяет предсказывать свойства конкретных соединений на основании сведений о свойствах той группы, к которой они принадлежат. Например, свойства пропана C_3H_8 имеют много общего со свойствами других членов ряда алифатических углеводородов. По этой причине изучение органической химии намного облегчается при рассмотрении групп соединений, называемых гомологическими рядами, чего нельзя было бы достичь при индивидуальном рассмотрении разнообразных органических соединений.

Таблица 26.1. *Алканы и алкильные радикалы*

Название	Формула	Температура плавления, °C	Название радикала	Формула
Метан	CH_4	− 161	Метил	CH_3—
Этан	C_2H_6	− 89	Этил	C_2H_5—
Пропан	C_3H_8	− 40	Пропил	C_3H_7—
Бутан	C_4H_{10}	− 0,5	Бутил	C_4H_9—
Пентан	C_5H_{12}	36	Пентил (амил)	C_5H_{11}—
Гексан	C_6H_{14}	68	Гексил	C_6H_{13}—
Гептан	C_7H_{16}	98	Гептил	C_7H_{15}—
Октан	C_8H_{18}	126	Октил	C_8H_{17}—
Нонан	C_9H_{20}	151	Нонил	C_9H_{19}—
Декан	$C_{10}H_{22}$	174	Децил	$C_{10}H_{21}$—

Алифатические углеводороды, содержащие только простые углерод-углеродные связи, называются *алканами.* Их состав описывается общей формулой C_nH_{2n+2}. Этот ряд соединений, а также соответствующих им радикалов представлен в табл. 26.1. Радикалы образуются из исходной молекулы отрывом одного из атомов водорода, что позволяет присоединить на его место другую группу атомов. Радикалы неустойчивы, однако о них полезно знать при изучении номенклатуры соединений. Например, впоследствии мы увидим, что если гидроксидная группа присоединяется к метильному радикалу, то при этом образуется соединение CH_3OH — метиловый спирт, или метанол.

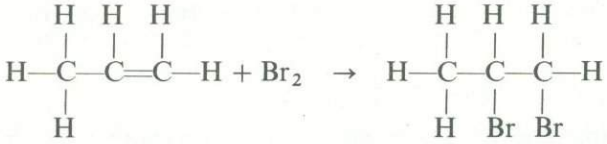
Алканы представляют собой весьма устойчивые соединения, инертные по отношению ко многим другим веществам. При высоких давлениях и температурах их можно заставить реагировать с кислородом и галогенами. Тривиальное название алканов — *парафины* — означает отсутствие у них химического сродства, т. е. низкую реакционную способность. Представление о свойствах соединений этой группы дает парафиновый воск (смесь твердых веществ, являющихся высшими членами ряда алканов).

Алифатические углеводороды, содержащие двойные связи, называются *алкенами.* Они описываются общей формулой C_nH_{2n}. Несколько первых членов гомологического ряда алкенов приведено в табл. 26.2. Алкены обладают гораздо большей реакционной способностью по сравнению с алканами, что объясняется наличием в ал-

Таблица 26.2. *Алкены*

Название	Формула
Этен (этилен)	C_2H_4
Пропен (пропилен)	C_3H_6
Бутен (бутилен)	C_4H_8

кенах двойных связей. Отличительная реакция алкенов может быть проиллюстрирована на примере реакции брома с пропиленом при комнатной температуре



Хотя двойная связь короче простой связи и более прочная, соединения с двойными связями обладают гораздо большей реакционной способностью, чем соединения с простыми связями.

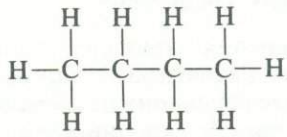
Алкинами называются алифатические углеводороды, содержащие тройную связь; первым членом этого гомологического ряда является этин (ацетилен) $HC \equiv CH$.

Первый член гомологического ряда алканов — метан — иногда называют болотным газом, так как он часто образуется в результате бактериального разложения органических веществ в теплой, влажной среде, характерной для болот. В древней истории известен случай, который, по-видимому, указывает на образование метана в подобных условиях. В 363 г. н. э. римский император Юлиан решил в знак благосклонности к евреям восстановить их храм в Иерусалиме, разрушенный римлянами в 70 г. н. э. Но, как только начались строительные работы, из-под старого фундамента храма стали появляться языки пламени. Римляне приняли это за знак, указывающий, что боги противятся их начинанию, и строительство было немедленно прекращено.

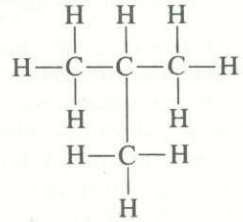
С нашей точки зрения, все это вполне объяснимо. Под разрушенным храмом находилась разветвленная система жилых и складских помещений — катакомб, где нашли себе убежище местные жители. Нет ничего удивительного в том, что в результате многовекового хранения пищи и продовольствия в покинутых подземных пещерах при разложении неиспользованных остатков продовольствия образовалось значительное количество метана, который, вырываясь в атмосферу, загорался. Известно, что природный газ состоит главным образом из метана, и, когда происходит его утечка, даже наши современные дома иногда погибают от разрушительного действия огня или взрыва, происходящих при возгорании метана.

26.5. Изомеры и номенклатура органических соединений

Рассмотрение сравнительно несложного алифатического углеводорода C_4H_{10} показывает, что валентные возможности атомов углерода и водорода могут быть насыщены в результате двух различных способов расположения этих атомов. Ниже показаны соответствующие таким различным возможностям структуры бутана, называемые *изомерами*.



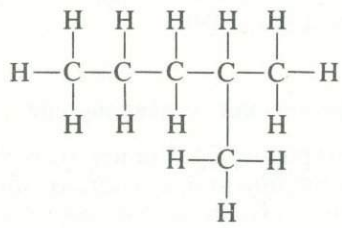
н-бутан



изобутан

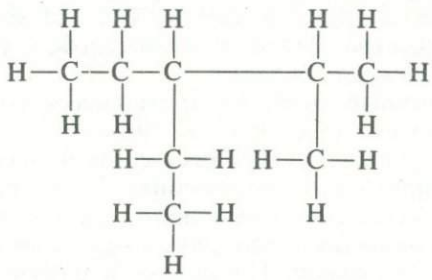
Высшие члены любого гомологического ряда органических соединений способны образовывать гораздо больше изомеров, чем низшие члены ряда, благодаря большему числу вариантов взаимного расположения атомов. Этан и пропан имеют лишь по одной возможной структуре, в то время как пентан обладает тремя, а гексан — пятью изомерами. Наличие в молекуле двойных или тройных связей намного увеличивает число возможных изомеров.

Поскольку определенной молекулярной формуле может соответствовать несколько структур, возникает необходимость в системе наименований соединений, которая позволила бы избежать путаницы. Было предложено много различных номенклатурных систем, однако наиболее популярной из них в настоящее время является Женевская номенклатура, модифицированная Международным союзом чистой и прикладной химии (ИЮПАК). Для наших целей достаточно ознакомиться с небольшим числом основных правил этой номенклатурной системы. Называя какой-либо изомер, его рассматривают как производное самой длинной непрерывной цепи углеродных атомов, содержащейся в структуре молекулы. Так, изомер гексана

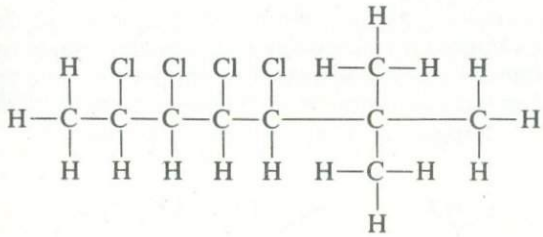


обладает непрерывной цепью из пяти атомов углерода и метильной группой, присоединенной ко второму атому углерода от края цепи. Этот изомер называется 2-метилпентаном. При наличии двух боковых цепей в названии соединения

используются две приставки. Например, соединение

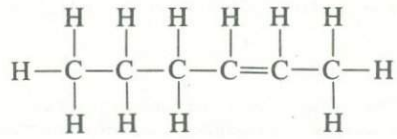


называется 2-метил-3-этилпентаном. Если к одному атому углерода присоединено несколько одинаковых радикалов или если к нескольким атомам углерода присоединены одинаковые радикалы, необходимо воспользоваться наряду с цифровыми приставками, указывающими положения радикалов, еще приставками ди-, три- или тетра-. Например, 2,2-диметил-3,4,5,6-тетрахлоргептан представляет собой соединение со структурной формулой

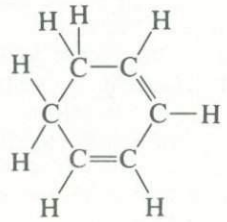


Изомеры, обладающие одинаковой молекулярной формулой, но различными структурами, могут существенно отличаться друг от друга по свойствам. Это хорошо иллюстрируется различием в поведении жидких углеводородов, используемых в качестве горючего в обычных двигателях внутреннего сгорания. Неразветвленные углеводороды, такие, как гептан и октан, представляют собой плохое горючее, так как их сгорание происходит неравномерно и сопровождается детонацией — характерным «постукиванием». В отличие от этого сильно разветвленные, компактные углеводороды сгорают в двигателе внутреннего сгорания более равномерно. Для сравнения антидетонационных свойств различных сортов автомобильного бензина используется условный показатель, называемый *октановым числом*. Этот показатель изменяется от нуля для нормального гептана до 100 для 2,2,4-триметилпентана. Если, например, антидетонационные свойства бензина соответствуют таковым для смеси, состоящей соответственно из 30 и 70 частей этих двух эталонных горючих, то говорят, что данный бензин обладает октановым числом 70. Горючие, обладающие лучшими антидетонационными свойствами, чем указанный изомер октана, характеризуются октановым числом выше 100. Например, триптан (2,2,3-триметилбутан) имеет октановое число 150, также значительно выше 100 октановое число моторного горючего, предназначенного для авиации и использования в компрессионных двигателях.

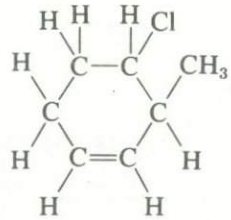
Положение двойной или тройной связи в углеводородной цепи указывается цифрой, следующей за соответствующим образом измененным окончанием основного названия. Так, гексен-2 имеет структурную формулу



У алициклических углеводородов перед названием углеводорода добавляется приставка «цикло», а положения боковых групп указываются с использованием как можно меньших цифр. Например, положения групп в циклогексене определяются по отношению к положению двойной связи



циклогексадиен-1,3



3-метил-4-хлорциклогексен

Помимо алкильных радикалов, чаще всего встречающихся в органических соединениях, иногда приходится сталкиваться и с другими радикалами. Названия этих радикалов (или групп) обычно происходит от названий соответствующих частиц

– Cl хлор-

– Br бром-

– NO_2 нитро-

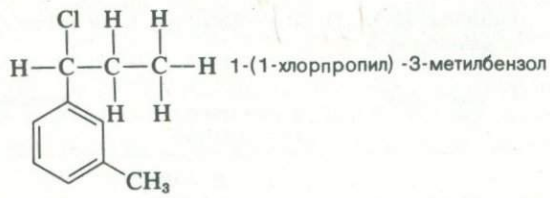
– OH окси- (или окончание -ол для спиртов)

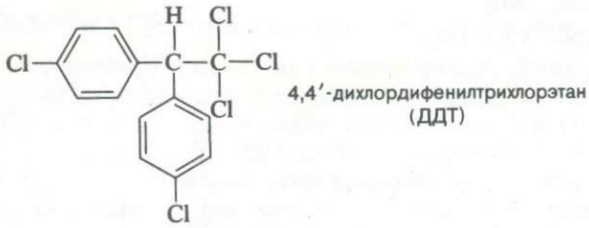
– NH_2 амино-

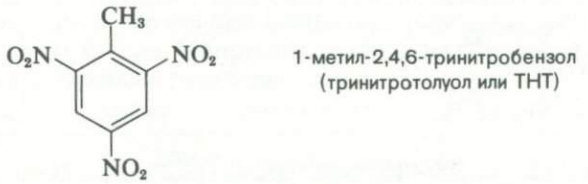
Номенклатура ИЮПАК используется и для обозначения тысяч органических соединений, идентифицированных и испытанных в качестве половых аттрактантов (приманок) для насекомых. Например, одно из синтетических соединений,

которое способно в чрезвычайно небольших количествах (около 10^{-12} г) привлекать самцов непарного шелкопряда (вредителя лиственных деревьев), представляет собой 10-оксигексадецен-7-ол-1

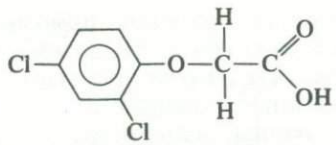
$$CH_3(CH_2)_5CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_5CH_2OH$$
$$\quad\quad\quad







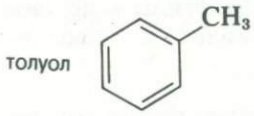
Промышленные названия многих органических соединений произведены от названий этих соединений по номенклатуре ИЮПАК. Например, название гербицида 2,4-D происходит от его полного названия «2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота»

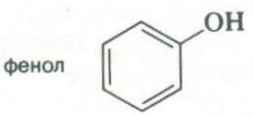


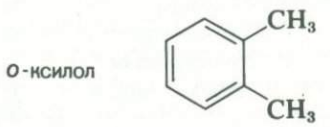
Другой гербицид, 2,4,5-трихлорфеноксиуксусная кислота, обладающий несколько иными свойствами и используемый для борьбы с сорняками, имеет промышленное название 2,4,5-Т.

Промышленное название термостойкого пластика «тефлон» образовано от названия исходного мономера — 1,1,2,2-тетрафторэтена $CF_2 = CF_2$.

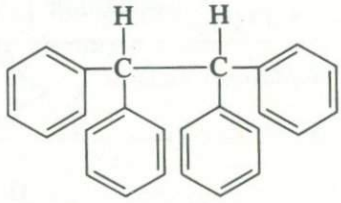
Для многих производных бензола так часто применяют тривиальные названия, что следует познакомиться с некоторыми из них, например







Тривиальное название радикала C_6H_5—, образованного из бензольного цикла,— *фенильная группа*, поэтому соединение называется тетрафенилэтаном (симметричным).



26.7. Функциональные производные

Нам уже встречались некоторые производные углеводородов, например спирты. Поскольку многие свойства таких производных определяются характером радикала, присоединенного к углеводороду, подобные группы называются *функциональными*. Здесь мы рассмотрим только три типа функциональных групп, а именно включающие кислород, азот и галогены. Различные структуры групп этих трех типов представлены в табл. 26.3, 26.4 и 26.5.

Таблица 26.3. *Кислородсодержащие производные углеводородов*

Структурная формула	Название по номенклатуре ИЮПАК	Тривиальное название
Спирты R—OH		
CH_3OH	Метанол	Метиловый спирт
$CH_3-CH(OH)-CH_3$	Пропанол-2	Изопропиловый спирт
Альдегиды R—C(=O)H		
H—C(=O)H	Метаналь	Формальдегид
$CH_3C(=O)H$	Этаналь	Ацетальдегид
Кетоны R—C(=O)—R		
$CH_3C(=O)CH_3$	Пропанон	Ацетон или диметилкетон
$C_2H_5C(=O)CH_3$	Бутанон	Метилэтилкетон

Продолжение табл. 26.3.

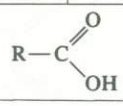
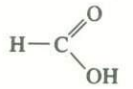
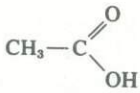
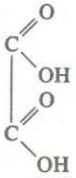
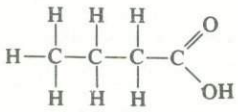
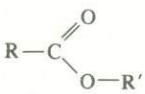
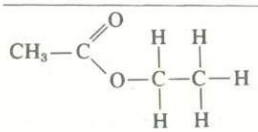
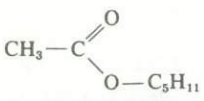
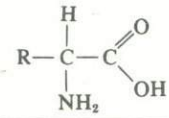
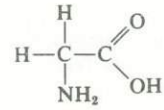
Структурная формула	Название по номенклатуре ИЮПАК	Тривиальное название
Карбоновые кислоты 		
	Метановая кислота	Муравьиная кислота
	Этановая кислота	Уксусная кислота
	Этандиовая кислота	Щавелевая кислота
	Бутановая кислота	Бутилкарбоновая кислота
Простые эфиры $R-O-R'$		
CH_3-O-CH_3		Диметиловый эфир или метиловый эфир
$C_2H_5-O-C_2H_5$		Диэтиловый эфир или этиловый эфир (просто – эфир)
$CH_3-O-C_3H_7$		Метилпропиловый эфир
Сложные эфиры 		
	Этил-этаноат	Этилацетат
	Пентил-этаноат	Амилацетат или пентилацетат

Таблица 26.4. *Азотсодержащие производные углеводородов*

Структурная формула	Название по номенклатуре ИЮПАК	Тривиальное название
Амины $R-NH_2$		
CH_3-NH_2		Метиламин
$CH_3-CH(NH_2)-CH_3$		Изопропиламин
Аминокислоты 		
	2-Аминэтановая кислота	Глицин
Нитропроизводные $R-NO_2$		
CH_3-NO_2	Нитрометан	Нитрометан
$CH_3-CH(NO_2)-CH_3$	2-Нитропропан	

К кислородсодержащим производным (табл. 26.3) относятся спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, а также простые и сложные эфиры. Производные, содержащие азот (табл. 26.4), включают амины, аминокислоты и нитропроизводные. Галогенсодержащие производные получают в результате замещения одного или нескольких атомов водорода в углеводородной цепи или цикле. Несколько наиболее типичных примеров таких соединений приведено в табл. 26.5.

Многие из этих производных тесно взаимосвязаны, особенно если учесть химические реакции, в результате которых они могут быть получены. Например, спирты могут окисляться, превращаясь в альдегиды и кетоны, а окисление альдегидов приводит к образованию кислот.

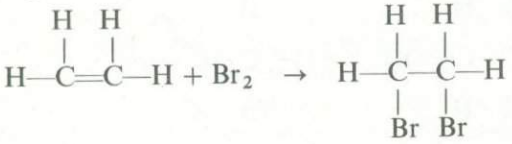
Таблица 26.5. *Галогенсодержащие производные углеводородов*

Структурная формула	Название по номенклатуре ИЮПАК	Тривиальное название
CH_3-Cl	Хлорметан	Метилхлорид
CH_2Cl_2	Дихлорметан	Метиленхлорид
$CHCl_3$	Трихлорметан	Хлороформ
CCl_4	Тетрахлорметан	Тетрахлорид углерода

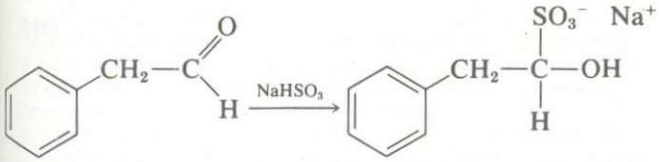
Сложные эфиры представляют собой продукт взаимодействия кислоты со спиртом, а простые эфиры могут быть получены из спиртов. В следующем разделе рассматриваются некоторые наиболее распространенные реакции, которые помогают ближе познакомиться с перечисленными здесь производными.

26.8. Типы реакций органических соединений

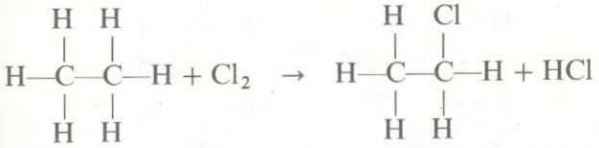
Одним из простейших типов органических реакций является *присоединение* по кратной связи. Кратная связь может связывать два атома углерода, либо другую пару атомов, например C = O или C ≡ N. Хотя многие реакции, включающие присоединение по кратной связи, протекают лишь с участием катализатора, некоторые из них осуществляются при комнатной температуре без катализатора. Например, этилен легко присоединяет бром в реакции



а альдегиды легко присоединяют кислый сульфит натрия

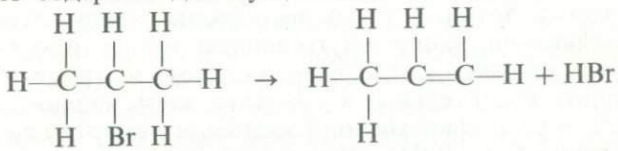


Когда атом, ион или молекула замещает атом или группу атомов в органической молекуле, такой процесс называется *замещением*. В качестве простого примера подобной реакции приведем замещение атома водорода атомом галогена

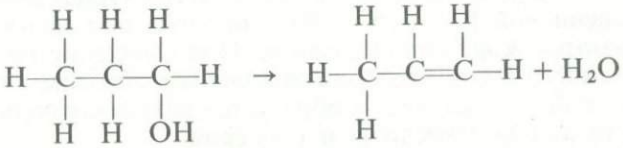


Реакции замещения водорода галогенами легче протекают с галогенами меньшего молекулярного веса (фтор живо реагирует с углеводородами) и под воздействием электромагнитного излучения. При наличии достаточного количества галогена конечным продуктом реакции является полностью замещенное соединение, например в приведенной выше реакции получается C_2Cl_6. Фторуглероды (углеводороды, в которых все атомы водорода замещены атомами фтора) чрезвычайно инертны и очень устойчивы по отношению к сжиганию и другим химическим превращениям.

В реакции *элиминирования* (отщепления) часть органической молекулы отщепляется от нее, в результате чего образуется продукт, который обычно содержит двойную связь:



Элиминирование молекулы воды от спирта также приводит к образованию двойной связи



Реакция органической (карбоновой) кислоты со спиртом называется *этерификацией*. В этой реакции происходит отщепление воды с образованием сложного эфира. Подобные реакции ускоряются в присутствии сильной кислоты, которая играет роль катализатора.

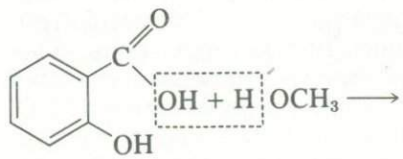


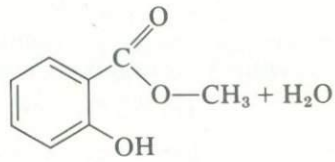
уксусная кислота — этиловый спирт



этилацетат

Многие сложные эфиры обладают очень приятным запахом, а некоторые из них имеют знакомый вкус. Например, винтергреновое (гаультериевое) масло представляет собой сложный эфир салициловой кислоты и метилового спирта

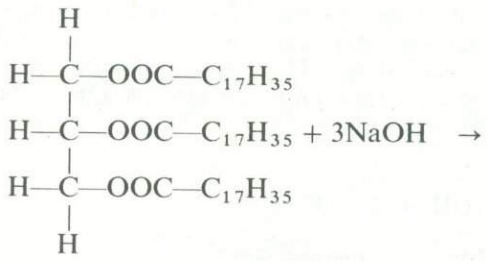




Промышленный синтез парфюмерных веществ в большой степени основан на химии сложных эфиров. Сложными эфирами являются многие природные масла и эссенции, однако в настоящее

время химики синтезируют для нужд косметики не только соединения с известными запахами, но и качественно новые душистые вещества.

Омыление представляет собой катализируемый основаниями гидролиз сложного эфира на образующие его спирт и кислоту (или соль этой кислоты). Эта реакция обратна реакции этерификации, например этилацетат путем омыления разлагается на уксусную кислоту и этиловый спирт. Растительные и животные жиры являются сложными эфирами многоосновного спирта глицерина $C_3H_5(OH)_3$. Вследствие того что молекулы этих жиров содержат кислотные группы, например остатки стеариновой ($C_{17}H_{35}COOH$) или олеиновой ($C_{17}H_{33}COOH$) кислоты, они называются *жирными кислотами*. При омылении говяжьего жира, состоящего главным образом из глицерилтристеарата, образуется натриевая соль стеариновой кислоты и глицерин



стеарин (говяжий жир)

$$\rightarrow \quad 3NaOOCC_{17}H_{35} + O_3H_5(OH)_3$$

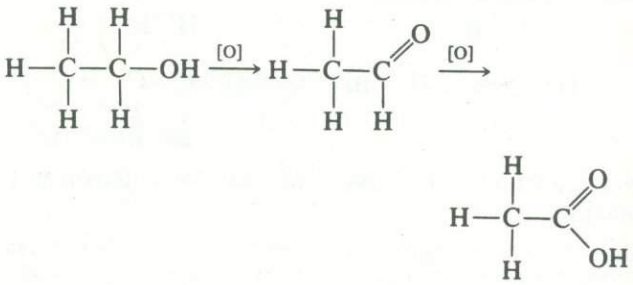
стеарат натрия (мыло)

Окисление органических соединений включает широкий круг химических реакций, в которых могут принимать участие различные реагенты и которые способны протекать при различных условиях. Наиболее интенсивная из этих реакций – горение – представляет собой высокотемпературное окисление, при котором роль окислителя играет кислород; углерод окисляется до CO или CO_2, а водород превращается в H_2O. Атомы галогенов и азота в органических соединениях устойчивы к окислению при таких условиях, подобно тому как это характерно для них в элементарном состоянии. Типичной реакцией горения углеводородов является реакция

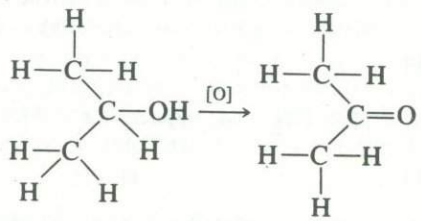
$$C_3H_8 + 5O_2 \quad \rightarrow \quad 3CO_2 + 4H_2O.$$

Спирты, эфиры, кетоны и другие кислородсодержащие производные при сгорании превращаются в CO_2 и H_2O, однако устойчивость галогенпроизводных этих соединений к горению увеличивается по мере повышения в них содержания галогенов. Например, CH_3Cl обладает умеренной способностью к горению, а CCl_4 настолько устойчив по отношению к горению, что раньше использовался для наполнения огнетушителей. Однако, поскольку тетрахлорид углерода довольно ядовит, в наше время его редко применяют для этой цели.

Гораздо больший интерес для органической химии представляют более мягкие, чем горение, реакции окисления, при которых органические вещества окисляются лишь частично. В результате ряда последовательных окислительных реакций спирт можно превратить в альдегид, а затем в кислоту. Например, этиловый спирт с помощью $HCrO_4^-$, действием O_2 в присутствии платинового катализатора или с помощью других подобных окислителей легко превращается сначала в альдегид, а затем в кислоту



Если гидроксильная группа в спирте присоединена не к концевому атому углерода, окисление такого спирта приводит к образованию кетона



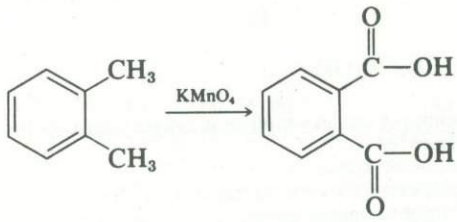
изопропиловый спирт ацетон

Окисление ароматических углеводородов демонстрирует устойчивость бензольного цикла. Например, если окисление проводят перманганатом калия $KMnO_4$, то реагируют только боковые группы, а сам бензольный цикл не

затрагивается.



толуол — бензойная кислота



о-ксилол — фталевая кислота

Если к бензольному циклу присоединены две углеводородные цепочки, в результате окисления каждая из них превращается в карбоксильную группу (—COOH), присоединенную к бензольному циклу, однако бензольный цикл остается нетронутым. Причины высокой устойчивости бензольного кольца по отношению к окислению будут обсуждаться в следующей главе.

В образовании городского смога, подобного тому, который возникает в лос-анджелесском бассейне, важную роль играет ультрафиолетовое излучение. Поэтому данный тип загрязнения атмосферы называется фотохимическим смогом. Основными веществами, загрязняющими атмосферу в городских районах, являются несгоревшие остатки углеводородов и оксиды азота, выбрасываемые автомобильными двигателями. В дневное время энергия ультрафиолетового излучения солнца позволяет молекулярному кислороду атмосферы переходить в возбужденное состояние. Для этого процесса существует множество возможных механизмов; некоторые из них показаны ниже (звездочка указывает возбужденное электронное состояние):

$$NO_2 + O_2 \overset{h\nu}{\rightleftarrows} NO + O_3$$

$$O_3 \rightarrow O_2^*$$

или

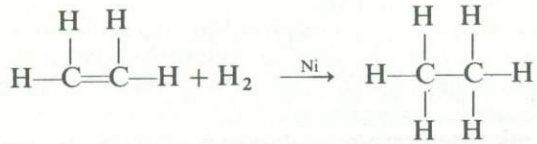
$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2^*$$

$$O_2 \overset{h\nu}{\rightarrow} O_2^*$$

Молекулярный кислород в возбужденном электронном состоянии и озон очень сильные окислители. Углеводороды, находящиеся в атмосфере в смеси с такими окислителями, быстро окисляются с образованием множества органических продуктов, включающих альдегиды и ядовитое вещество – пероксиацетилнитрат (ПАН) $CH_3C(=O)—O—CNO_2$.

Альдегиды, озон и ПАН ядовиты для многих сортов растений. Они являются также раздражителями слизистой оболочки глаз и бронхов и способны оказывать еще более разрушительное воздействие на организм человека и животных.

Восстановление представляет собой реакцию, обратную окислению. Другими словами, многие реакции окисления в органической химии обратимы, если их проводить в подходящей восстановительной среде. Так, окисление спиртов в альдегиды можно провести в обратном направлении, получая из альдегидов спирты путем восстановления альдегидов цинком в кислом растворе. Молекулярный водород служит прекрасным восстановителем для двойных углерод-углеродных связей. Подобные реакции часто проводят при высоких температурах в присутствии катализатора



Гидрирование (или восстановление) двойных связей во многих растительных маслах, как, например, в хлопковом или кукурузном масле, осуществляется аналогичным образом. Продуктом в этих случаях является твердый, съедобный жир (маргарин).

Упражнения

А

26.1. В чем заключается особенность химических связей, образуемых углеродом, которая объясняет существование огромного числа соединений этого элемента?

26.2. Обсудите направленность четырех связей, образуемых углеродом, на основании представлений о наличии у его атома валентных *s*- и *p*-электронов.

26.3. Есть ли смысл в утверждении, что углерод играет в органических соединениях такую же роль, как кремний в минеральном царстве?

26.4. В чем заключается основное различие между алифатическими и ароматическими органическими соединениями?

26.5. Изобразите все возможные скелетные структуры (положения атомов углерода и связи между ними) для соединения, содержащего четыре атома углерода, связанных друг с другом простыми связями.

26.6. Покажите с помощью структурных формул, сколько изомеров имеет каждое из перечисленных ниже веществ:

а) C_6H_{14}, в) C_4H_9Cl,

б) C_6H_{12}, г) $C_3H_6Cl_{12}$.

Б

26.7. Назовите каждый изомер в предыдущем упражнении, пользуясь номенклатурными правилами системы ИЮПАК.

26.8. Составьте структурные формулы для

а) 4,4-диэтилгептана,

б) 2,5-диметил-2-хлор-3, 3-диэтилгексана,

в) тетрахлорметана,

г) пентахлорэтана,

д) 2-метил-3-этилпентена-1,

е) 2,3-диметилгексадиена-2,4.

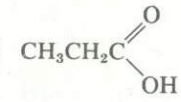
26.9. Покажите с помощью структурных формул, сколько изомеров трихлорбензола можно получить из *о*-, *м*- и *п*-дихлорбензола. Какой изомер дихлорбензола является наиболее полярным, а какой наименее полярным?

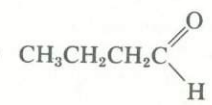
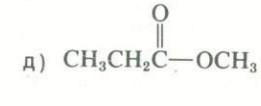
26.10. Составьте структурные формулы хотя бы одного вещества для каждой из перечисленных ниже молекулярных формул. Назовите эти вещества в соответствии с предложенной для них структурой.

а) CH_2O, з) $C_2H_5NO_2$,
б) C_4H_4, и) $C_2H_6O_2S$,
в) $C_2H_6O_2$ к) $C_2H_2O_2$,
г) C_2H_6O, л) C_6H_{12},
д) $C_2H_4O_2$, м) C_6H_8,
е) C_2H_4O, н) C_7H_8,
ж) C_3H_9N, о) $C_6H_6O_3$.

26.11. Пользуясь структурными формулами, составьте уравнения перечисленных ниже реакций:
а) окисление формальдегида HCHO,
б) восстановление формальдегида,
в) этерификация щавелевой кислоты HOOC—COOH метанолом,
г) полное замещение водорода фтором в бензоле,
д) присоединение брома к двойной связи в олеиновой кислоте $C_{17}H_{33}COOH$ (9-октадеценовая кислота),
е) омыление амилацетата $CH_3COOC_5H_{11}$ гидроксидом натрия NaOH,
ж) сгорание толуола $C_6H_5CH_3$,
з) элиминирование HBr из 3-бромпентана.

26.12. Назовите следующие вещества:

а) 
г) $CH_3CH_2OCH_3$

б) 
д) 

в) CH_3CH_2OH

26.13. Запишите молекулярные и структурные формулы для
а) пентанола,
б) бутановой кислоты,
в) этилбутаноата (этилбутирата),
г) этилпропилового эфира,
д) бутилового альдегида.

В

26.14. Теплота сгорания газообразного пропана C_3H_8 равна -526 ккал/моль при 25°С. Чему равна теплота образования этого вещества?

26.15. Составьте химические уравнения важнейших реакций, происходящих при приготовлении уксуса из яблочного сока, указав, в частности, как происходит превращение глюкозы в спирт, ацетальдегид и затем в уксусную кислоту.

Список литературы

1. *Morrison R. T., Boyd R. N.*, Organic Chemistry, Allyn and Bacon, Boston, Mass. (1973). Подробный курс органической химии.
2. *Kice J. L., Marvell E. N.*, Modern Principles of Organic Chemistry, MacMillan, New York, 1974. Введение в современные основы органической химии.

27. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. II

В гл. 26 мы познакомились с основными структурными свойствами тетраэдрического атома углерода, с важнейшими классами органических соединений, а также с простейшими реакциями, в которые они вступают. Мы узнали о наиболее распространенных типах функциональных групп в органических веществах и выяснили некоторые из их свойств. Подобные знания были накоплены органической химией уже к 1900 г., хотя, конечно, к тому времени была синтезирована лишь небольшая часть огромного числа соединений, известных сегодня.

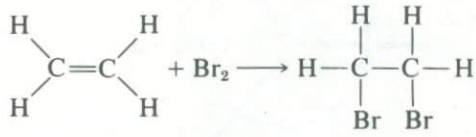
В поисках новых знаний органическая химия достигла многих практических результатов, получив способы синтеза пластических масс, лекарственных веществ, ядохимикатов и множества хорошо знакомых всем типов синтетических волокон. Что же касается успехов в чисто научной области, в последнее время удалось выяснить наиболее тонкие особенности органических реакций путем исследования механизмов их протекания. Достигнутый уровень знаний, хотя он еще весьма далек от совершенства, не только выдвинул органическую химию на более видное место в числе других наук, но и открыл возможность еще более широкого и эффективного использования органических соединений углерода для практических нужд.

В этой главе мы вновь обратимся к законам химической кинетики, изложенным в гл. 13, а также к представлениям о кислотах и основаниях, введеным в гл. 14, кроме того, нам придется вернуться к таким понятиям теории химического строения, как прочность, полярность связи, а также электроотрицательность элементов. Используя весь этот арсенал средств для обсуждения классических органических реакций, о которых было рассказано в предыдущей главе, можно будет получить представление о некоторых механизмах органических реакций. Затем, в конце данной главы и в следующей главе, мы применим такой же подход к рассмотрению особого класса органических веществ, называемых полимерами, а также к реакциям, протекающим в живых организмах, которые составляют предмет биохимии.

27.1. Механизмы органических реакций

Способность органических веществ вступать в химические реакции чрезвычайно разнообразна. Присоединение атома галогена к двойной углерод-углеродной связи представляет собой быструю и легко протекающую реакцию, а замещение атома водорода атомом галогена протекает с трудом. Легко отделить кислотный остаток от спиртового фрагмента в сложном эфире, но намного труднее разорвать два атома углерода, связанные простой связью. Главным критерием возможности быстрого протекания реакции является легкость, с которой разрываются одни связи и образуются новые связи. Поэтому основной целью исследования механизмов реакций является поиск достоверных объяснений постадийного разрыва и образования связей в ходе органический реакций.

Начнем с рассмотрения реакции присоединения галогена к этиленовой двойной связи



Эта реакция протекает очень легко при комнатной температуре и атмосферном давлении, и поэтому можно предположить, что разрыв одной из двух углерод-углеродных связей и образование новых связей между углеродом и бромом осуществляется довольно легко. Но, чтобы понять механизм рассматриваемой реакции, стоит на время отвлечься от нее и более подробно остановиться на природе двойной углерод-углеродной связи.

При связывании четырехвалентного атома углерода с четырьмя другими атомами он использует систему своих sp^3-гибридных орбиталей. Однако когда атом углерода связан только с тремя другими атомами двумя простыми ковалентными связями и одной двойной связью, он использует для этого sp^2-гибридные орбитали. Такие орбитали располагаются в одной плоско-

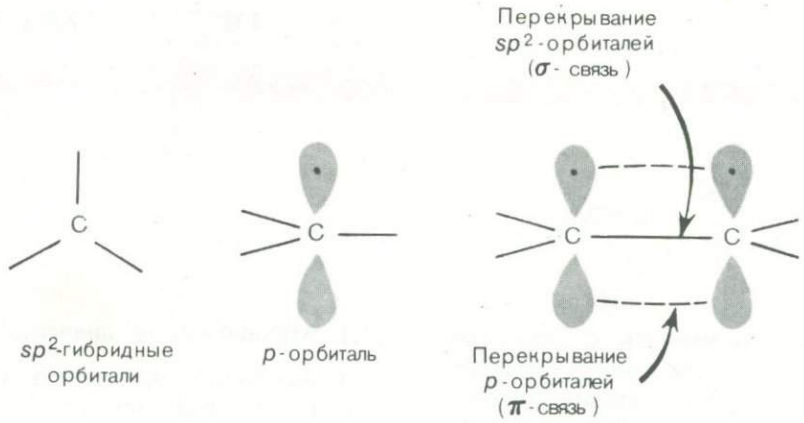
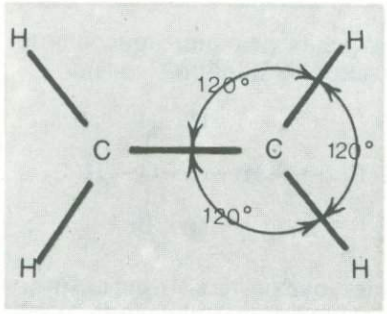
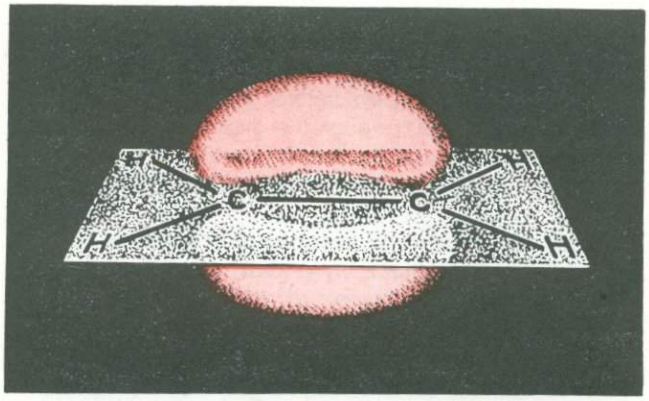


Рис. 27.1. *Связи σ- и π-типа, образуемые углеродом.*

сти и приводят к образованию трех связей, между которыми устанавливаются приблизительно равные углы по 120° каждый. У атома углерода остается еще одна валентная *p*-орбиталь, на которой имеется один электрон, причем она ориентирована перпендикулярно плоскости, содержащей три связи с участием sp^2-гибридных орбиталей. Описанное расположение орбиталей изображено на рис. 27.1.



а

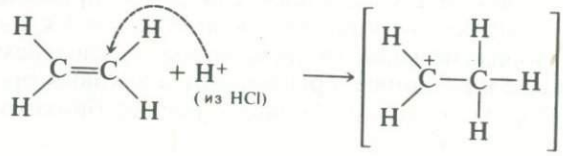


б

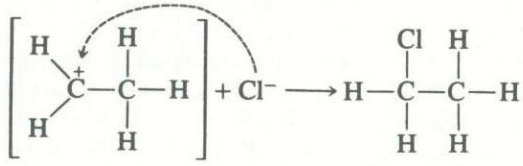
Рис. 27.2. *Геометрическое и электронное строение молекулы этилена.*

Рассмотрим теперь, как происходит образование связей между двумя такими атомами углерода. Одна из связей двойной углерод-углеродной связи представляет собой типичную ковалентную связь, образованную за счет перекрывания sp^2-орбиталей от каждого из атомов углерода. Это так называемая σ-связь. Другая связь в двойной углерод-углеродной связи возникает в результате перекрывания *p*-орбиталей (π-связь). π-Связь не так прочна, как σ-связь, поскольку π-связь образуется в результате *бокового* перекрывания, а σ-связь — в результате перекрывания атомных орбиталей, ориентированных вдоль оси связи. По этой причине π-связь легче разрывается и превращается в ходе реакции присоединения в две σ-связи. На рис. 27.2,*а* показана экспериментально подтвержденная плоская структура молекулы этилена с углами 120° между связями атомов углерода, а на рис. 27.2,*б* приведена приближенная картина расположения π-связи между двумя атомами углерода.

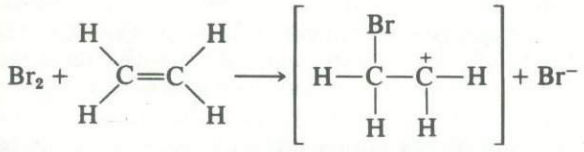
Представление о сравнительно подвижной паре электронов, образующих π-связь в молекуле этилена, позволяет понять, что пространственное расположение этих π-электронов может изменяться под воздействием полярного реагента, другими словами, такой реагент способен поляризовать π-электроны. Если представить себе, что к молекуле этилена присоединяется HCl, то ион водорода из HCl приближается к одному из атомов углерода и образует ковалентную связь с парой электронов, создающих π-связь.



В возникшей промежуточной структуре (показанной в квадратных скобках, что символизирует переходный комплекс) валентность правого атома углерода полностью насыщена, а у левого атома углерода имеется только секстет электронов. Рассматриваемую переходную частицу, несущую положительный заряд, называют *ионом карбония*. Эта частица неустойчива и обладает большой реакционной способностью, так как ей необходим донор электронной пары, чтобы насытить ее валентные возможности. В рассматриваемом случае таким донором электронной пары оказывается хлорид-ион, образуемый реагентом HCl, и поэтому между ионом карбония и хлорид-ионом возникает химическая связь. Окончательную стадию реакции можно представить себе следующим образом:



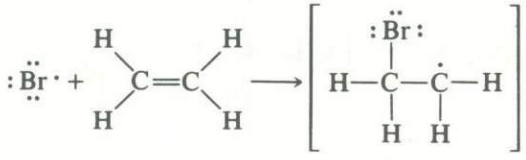
Для реакции этилена с бромом предложены два возможных механизма. Более простой из них начинается с того, что один из атомов брома вступает в реакцию со связывающей парой π-электронов этилена. Эта стадия предполагает предварительный разрыв или сильную поляризацию связи бром — бром



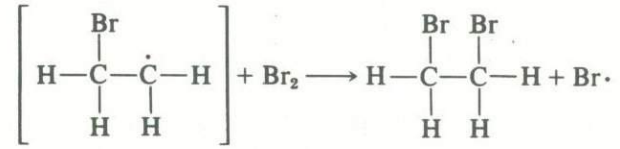
Возникающий в качестве промежуточной частицы ион карбония реагирует затем с бромид-ионом, образуя дибромэтан. Согласно второму механизму, происходит предварительное расщепление молекулы брома на два атома

$$Br_2 \rightarrow 2Br.$$

Затем атом брома реагирует с молекулой этилена

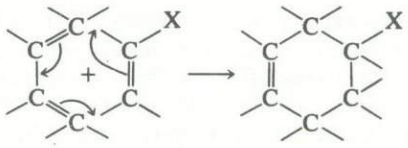


На этой стадии образуется нейтральная промежуточная частица, обладающая неспаренным электроном на правом атоме углерода. Такие частицы называются свободными радикалами. Возникший свободный радикал реагирует затем с молекулой брома

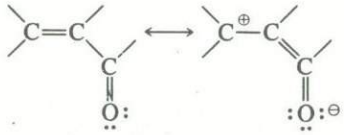


а образующийся при этом атом брома принимает участие в одной из первых стадий реакции. Описанный механизм представляет собой цепную реакцию, подобную реакциям, которые рассматривались в разд. 13.6.

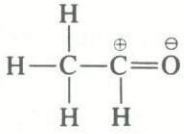
В результате 1,4-присоединения двойной углерод-углеродной связи (этилена) к сопряженной двойной связи образуется соединение, содержащее шестичленный углеродный цикл. Этот процесс называется *реакцией Дильса — Альдера*. Она протекает по согласованному механизму, при котором π-электроны трех связей смещаются и образуют две новые σ-связи и одну π-связь в новом месте:



Реакция протекает легко, если алкен активируется электроноакцепторной группой (X), присоединенной к одному из связанных двойной связью атомов углерода. К числу таких групп относятся —CN, $-NO_2$, карбонилсодержащие группы $>C=O$. Активация обусловливается существованием резонансных структур, приводящих к внутренней поляризации двойной связи

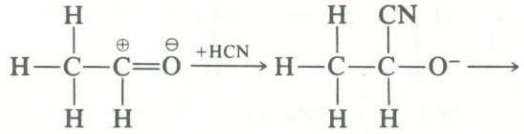


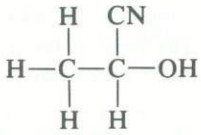
На реакции присоединения к двойной углерод-кислородной связи, например, в альдегидах оказывает влияние то обстоятельство, что эта двойная связь уже поляризована (что указано в приведенных ниже формулах зарядами) из-за разности электроотрицательности углерода и кислорода. Так, в ацетальдегиде можно заранее предвидеть полярный характер связи C=O



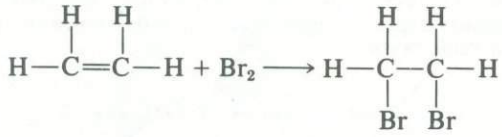
Если молекула HCN реагирует с альдегидом, то сначала группа, являющаяся донором электронной пары (льюисово основание), атакует атом

углерода, а затем группа, являющаяся акцептором электронной пары (льюисова кислота), атакует атом кислорода. Таким образом, реакция между HCN и ацетальдегидом происходит по следующему механизму:





Перейдем теперь к обсуждению изменения энергии связи, которое определяет движущую силу реакций присоединения. Как было указано в разд. 17.7, энергией связи называется уменьшение энергии пары атомов при образовании между ними химической связи. В табл. 17.4 приведены значения энергии связи для некоторых из обсуждаемых здесь связей. Например, энергия образования двойной углерод-углеродной связи равна −145 ккал/моль. И наоборот, для разрыва этой связи необходимо затратить энергию, равную 145 ккал/моль. Можно предположить, что в реакции присоединения брома к этилену



происходит разрыв двойных углерод-углеродных связей и простой связи бром — бром. Вместо этого образуются новые связи — две углерод-бромные связи и простая углерод-углеродная связь. Хотя в некоторых случаях существует небольшое различие между энергией связи и энергией диссоциации связи, можно приближенно оценить изменение энергии в рассматриваемой реакции следующим образом:

Изменение энергии связи =

= Энергия связи продуктов −

− Энергия связи реагентов,

$$\Delta E = (2E_{C-Br} + E_{C-C}) - (E_{C=C} + E_{Br-Br}) =$$

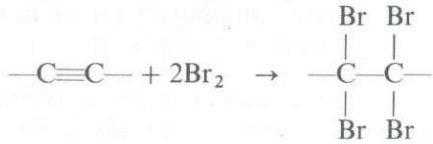
$$= [2(-66 \text{ ккал}) - 83 \text{ ккал}] -$$

$$- [-145 \text{ ккал} - 46 \text{ ккал}] =$$

$$= -215 \text{ ккал} + 191 \text{ ккал} = -24 \text{ ккал}.$$

Вычисленное изменение энергии связи (−24 ккал/моль) показывает, какая энергия высвобождается при протекании рассматриваемой реакции, и объясняет движущую силу этой реакции присоединения, насколько ее можно объяснить изменением энергии связи.

Тройная углерод-углеродная связь представляет собой еще более энергоемкую систему. Полная энергия связи C≡C равна 198 ккал/моль, что значительно меньше суммарной энергии простой связи C − C плюс четыре связи углерода с другими атомами. Поэтому в реакции

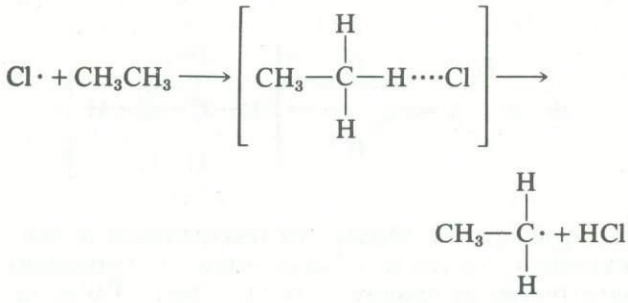


происходит разрыв двух связей Br — Br и тройной связи C ≡ C и возникновение более устойчивой системы из четырех связей C − Br и одной связи C − C. Однако рассматривая энергетические изменения в ходе органических реакций, не следует упускать из виду еще один важный фактор. Хотя для осуществления реакции могут иметься благоприятные энергетические условия, новые связи не будут образовываться, пока не окажутся разорванными старые связи, и, если эти старые связи очень устойчивы, возникает необходимость в большой энергии активации, чтобы началась реакция. Эта проблема становится более очевидной при рассмотрении реакций замещения, к которым мы теперь перейдем.

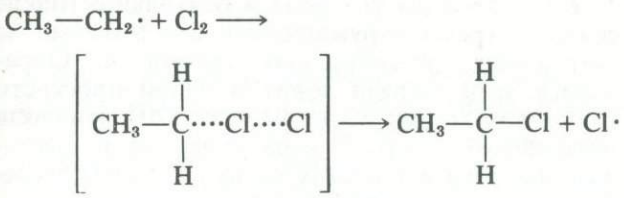
Механизм некоторых реакций замещения подобен механизмам реакций, рассматривавшихся в гл. 13. Например, для того чтобы началась реакция замещения водорода хлором в этане, необходима большая энергия активации. Разрыв связи в молекуле хлора требует высокой температуры или наличия энергии излучения



Затем атомы хлора, обладающие высокой реакционной способностью, присоединяют к себе атом водорода из молекулы этана

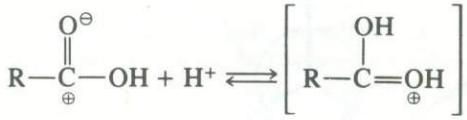


Этильный радикал представляет собой неустойчивую переходную частицу, которая присоединяет к себе атом хлора, реагируя с другой молекулой хлора:

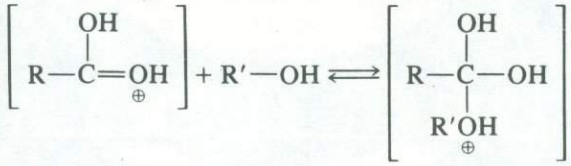


Таким образом осуществляется замещение атома водорода на атом хлора в алкане. Образовавшийся на последней стадии атом хлора может поддержать цепную реакцию, либо прореагировать с другим атомом хлора у стенки сосуда и завершить процесс.

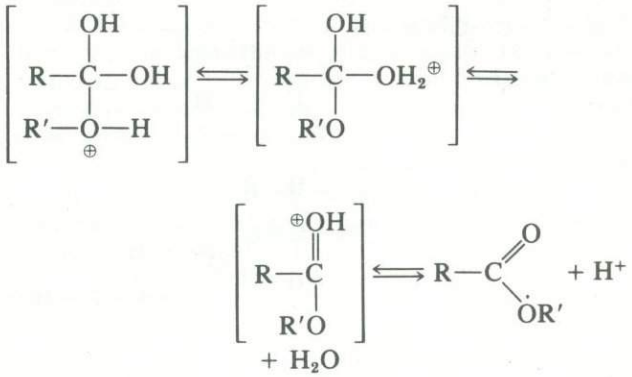
Наконец, рассмотрим механизм, предложенный для реакции этерификации между спиртом и карбоновой кислотой. Эта реакция значительно ускоряется в присутствии кислоты, и исследования скорости ее протекания показывают, что одной из ее важнейших стадий является взаимодействие карбоновой кислоты с ионом водорода



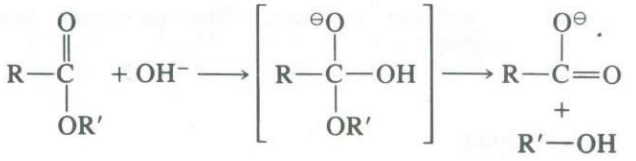
Затем образующаяся протонированная кислота соединяется с молекулой спирта, в которой на атоме кислорода за счет поляризации имеется небольшой отрицательный заряд:



Возникающая промежуточная частица участвует в нескольких обратимых стадиях, в ходе которых происходит миграция протона к соседней группе, элиминирование молекулы воды и, наконец, отщепление протона



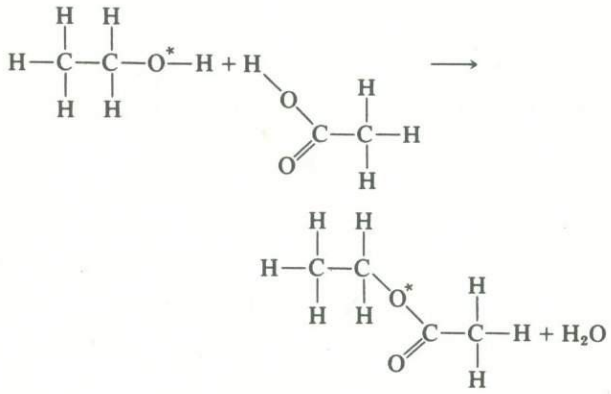
Последовательность стадий в описанном механизме реакции этерификации может быть обращена путем добавления избытка воды или ионов водорода. Однако более прямой метод разрушения продукта этерификации — его омыление или гидролиз в результате добавления основания (OH^-, NH_2^- и т. п.) или просто воды



При рассмотрении механизма реакции омыления следует обратить внимание на то, что гидроксидный ион (льюисово основание) присоединяется к двойной углерод-кислородной связи, притягиваясь к атому углерода, на котором за счет поляризации имеется небольшой положительный заряд. Несмотря на то что промежуточная переходная частица в этой реакции может содержать две или более гидроксидные или алкоксидные группы, присоединенные к тому или иному атому углерода, такая частица оказывается неустойчивой и от нее отщепляется молекула воды или спирта.

Прямое доказательство описанного выше механизма этерификации основано на изучении происхождения составляющих воды, отщепляемой при взаимодействии спирта с кислотой. Установлено, что спирт теряет атом водорода, а кислота — группу OH. Это показали эксперименты, в которых производилась этерификация спирта, содержащего меченые атомы кислорода (радиоактивный изотоп ^{18}O), кислотой, содержащей только обычный кислород. Радиоактивный изотоп (отмеченный в приведенном ниже уравнении реакции звездочкой) обнаруживается только в эфире, но не

в воде



Такое доказательство наряду со стехиометрией реакции дает основание для суждения о механизмах реакций и в других случаях.

Большое разнообразие органических реакций обусловливает наличие множества самых различных механизмов, которых мы здесь коснулись лишь вкратце. С попытками понять механизмы органических реакций тесно связаны представления о резонансе и о водородной связи. Эти представления также чрезвычайно важны для понимания многих более простых проблем органической химии, и поэтому в следующих разделах мы кратко обсудим их.

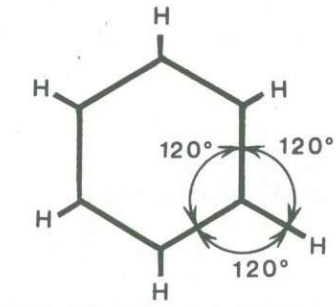
27.2. Резонанс

Мы уже встречались с резонансом при обсуждении некоторых неорганических ионов (см. гл. 7) и упоминали о том, что молекула бензола представляет собой резонансную систему (см. гл. 26). Рассмотрим теперь подробнее эту молекулу, так как ее свойства играют очень важную роль в химии ароматических органических соединений.

Экспериментальные данные показывают, что некоторые свойства бензола резко отличают его от других углеводородов. Бензол не вступает в реакции присоединения ни с наиболее реакционноспособными галогенами, ни с водородом, ни с окислителями, которые обычно реагируют с ненасыщенными углеводородами. Вместе с тем атомы водорода в молекуле бензола довольно легко замещаются галогенами, алкильными радикалами и многими другими группами. Сам же шестичленный углеродный цикл молекулы бензола удивительно устойчив по отношению ко всем реагентам, за исключением самых реакционноспособных. Все атомы бензольного цикла лежат в одной плоскости, и три связи, образуемые каждым атомом углерода, расположены под углом 120° друг к другу.

Имея в виду эти экспериментальные данные, попытаемся объяснить природу химической связи в молекуле бензола.

Каждый атом углерода в бензольном цикле связан с тремя окружающими его атомами за счет своих sp^2-гибридных орбиталей. Образуемые ими σ-связи лежат в одной плоскости и составляют друг с другом углы 120°; эти связи объединяют шесть атомов углерода в шестичленный цикл. К каждому атому углерода присоединен один атом водорода; таким образом, каждый атом углерода образует три связи (рис. 27.3). Остающаяся на каждом атоме углерода негибридизованная *p*-орбиталь направлена перпендикулярно плоскости sp^2-гибридных орбиталей, и на этой *p*-орбитали имеется один электрон. Перекрывание *p*-орбитали с аналогичными *p*-орбиталями обоих соседних атомов углерода приводит к тому, что в молекуле бензола образуется система π-электронов, делокализованная, или, как иногда говорят, «размазанная», по всему



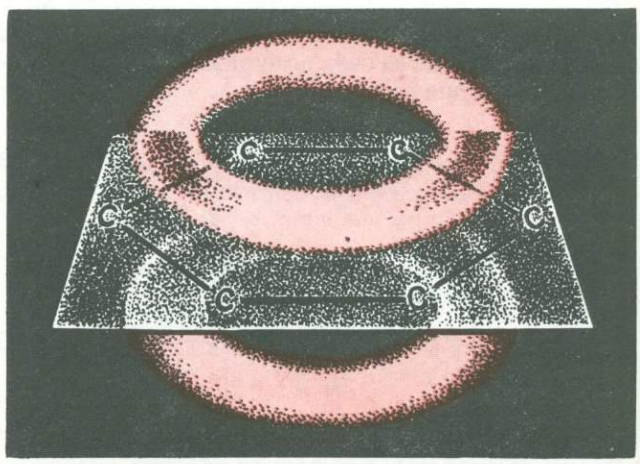


Рис. 27.3. *Геометрическое и электронное строение молекулы бензола.*

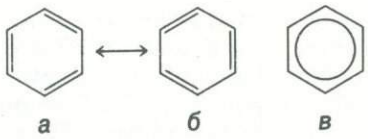


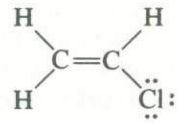
Рис. 27.4. *Структурные формулы бензола.*

углеродному циклу. Поэтому π-связи в бензольном цикле выглядят как пара бубликов, лежащих один над другим выше и ниже плоскости углеродного цикла (см. рис. 27.3).

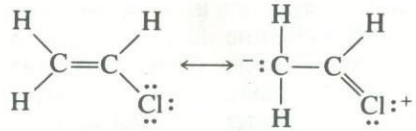
Если мы попытаемся представить структуру молекулы бензола с помощью обычных структурных формул, следует так видоизменить вкладываемый в них смысл, чтобы это позволило отразить важнейшие свойства данного вещества. Простая шестиугольная структура с чередующимися двойными связями, изображенная на рис. 27.4, *а*, недостаточна для такой цели. Но в комбинации с аналогичной структурой, показанной на рис. 27.4,*б*, в которой двойные связи расположены по-иному, она позволяет выразить представление о делокализации электронов с помощью такого понятия, как резонанс. Делокализованные связи представляют также кругом, изображенным внутри шестиугольника, как это показано на рис. 27.4,*в*. И все же следует признать, что в нашем распоряжении нет простой структурной формулы, удовлетворительно описывающей свойства молекулы бензола. Можно считать, что структура бензола представляет собой нечто среднее между двумя формами, изображенными на рис. 27.4,*а* и 27.4,*б*. В этом и заключается смысл понятия *резонанса* — отдельные структуры, которые мы записываем для этой молекулы, порознь друг от друга бессмысленны. Подлинная структура бензола представляет собой комбинацию двух (или большего числа) эквивалентных структур. До сих пор не найдено статической структурной формулы, которая бы удовлетворительно описывала бензол. Поэтому молекула бензола называется *резонансным гибридом*. Следует подчеркнуть, что понятие резонанса представляет собой модель, предназначенную для объяснения определенных экспериментальных данных и теоретических результатов. Следовательно, представление о резонансе является лишь попыткой описать истинное строение некоторых молекул типа бензола.

Чтобы количественно охарактеризовать стабилизацию резонансного гибрида, вводится величина, называемая *энергией резонанса*. Например, бензол более устойчив, чем если бы π-электроны в нем были локализованы, и сумма энергий шести его простых связей и трех двойных связей не определяет полную устойчивость молекулы. Различие, численно равное 37 ккал/моль, приписывается стабилизирующему влиянию резонанса, т. е. делокализации π-электронов. Оно объясняет многие необычные свойства бензольного цикла. Указанный эффект стабилизации обнаруживается не только в бензоле, но также в самых различных его производных, содержащих ароматический цикл.

Другим примером резонансной системы, имеющей, правда, значительно меньшую энергию резонанса по сравнению с бензолом, является винилхлорид



Атом хлора в этой молекуле имеет неподеленную пару электронов на *p*-орбитали, которая может перекрываться с *p*-орбиталью соседнего атома углерода. Этого достаточно для того, чтобы вызвать частичное смещение электронов, обобществляемых на π-связи между двумя атомами углерода, в направлении к связи между атомом углерода и атомом хлора. Частичное смещение π-связи хорошо объясняет экспериментально наблюдаемые свойства винилхлорида, что дает основание рассматривать винилхлорид как резонансный гибрид, представляющий собой нечто среднее между двумя структурами



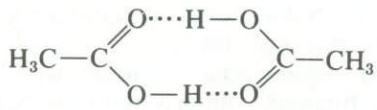
В молекуле винилхлорида и в других молекулах, где атом хлора присоединен к двоесвязному атому углерода, хлор необычайно устойчив. Эта устойчивость приписывается резонансной энергии подобных систем и объясняет, почему все вещества такого типа обладают неожиданно слабой реакционной способностью.

27.3. Водородная связь в органической химии

Водородная связь оказывает столь же сильное влияние на строение и свойства многих органических веществ, как на свойства воды (см. гл. 11). Напомним, что образование водородной связи обусловлено способностью положительно заряженного ядра атома водорода связывать одновременно два отрицательных центра. Наиболее распространенные системы с водородной связью

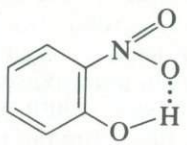
типа F—H···F, O—H···O или N—H···N встречаются во многих органических кислотах, спиртах и аминах.

Например, молекулы уксусной кислоты в результате образования между ними водородной связи ассоциируются в пары



Изображенная здесь структура объясняет, почему молекулярный вес уксусной кислоты в паровой фазе достигает почти 120. Вместе с тем в водных растворах уксусная кислота имеет молекулярный вес 60, так как, по-видимому, ее молекулы образуют водородные связи с водой, а не друг с другом.

Возникновением водородной связи можно объяснить образование циклических структур внутри таких молекул, как *о*-нитрофенол. К образованию водородной связи приводит электростатическое притяжение между соседними атомами кислорода и водорода

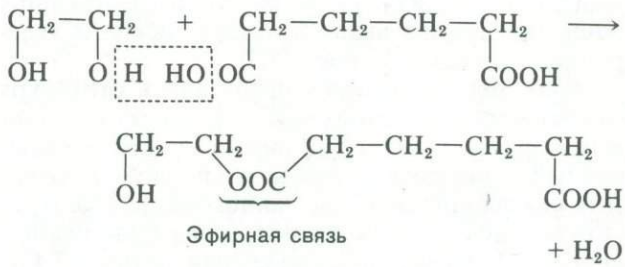


Поскольку в результате происходит замыкание цикла, подобное явление иногда рассматривается как хелатообразование (см. гл. 23). Хелатные структуры, как правило, очень устойчивы, и поэтому следует ожидать, что *о*-нитрофенол должен вести себя как более независимая, т. е. неассоциированная, молекула, чем *м*- или *п*-нитрофенол.

27.4. Полимеры

Полимером называется молекула, состоящая из двух или большего числа малых молекул — повторяющихся структурных единиц (звеньев), которые связаны друг с другом химической связью. Молекулы полимеров могут иметь линейную (цепную), разветвленную или трехмерную структуру. Молекулярный вес обычных полимеров колеблется от 10 000 до 1 000 000.

Возможность полимеризации в принципе основана на многофункциональном характере исходной молекулы, называемой *мономером*. Невозможно получить полимер из вещества типа этилового спирта, поскольку он содержит всего одну функциональную группу, способную легко вступать в химические реакции. В то же время, например, у этиленгликоля имеются две функциональные группы, и если его смешать с какой-нибудь двухосновной кислотой, скажем с адипиновой кислотой, в результате образования эфирных связей можно получить полимер. Такие вещества, называемые *полиэфирами*, являются наиболее популярными современными синтетическими полимерами

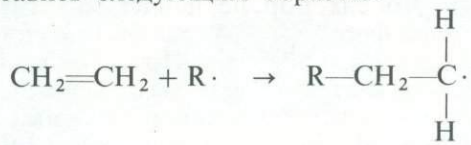


Эта полиэфирная макромолекула образуется в результате возникновения повторяющихся эфирных связей между мономерными молекулами.

При полимеризации этилена роль бифункциональной структурной единицы, приводящей к построению полимера, играет двойная связь

$$n\mathrm{CH_2{=}CH_2} \rightarrow (-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH_2}-)_n.$$

Эту реакцию часто проводят на твердом катализаторе, но по существу механизм полимеризации этилена основан на образовании свободного радикала. π-Связывающая электронная пара, ответственная за образование двойной углерод-углеродной связи, легко атакуется свободным радикалом, возникающим в результате действия какого-либо инициатора, например органического пероксида. Если обозначить свободный радикал символом R·, первую стадию реакции можно представить следующим образом:



Мы видим, что исходный свободный радикал превращает молекулу этилена в другой свободный радикал, который в свою очередь также порождает новый свободный радикал

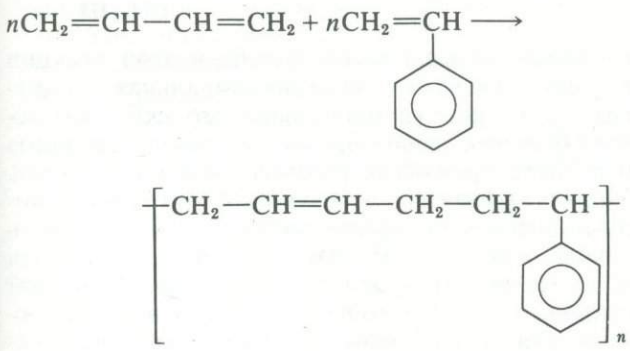
$$\mathrm{RCH_2-CH\cdot + CH_2{=}CH_2} \rightarrow$$
$$\rightarrow \mathrm{RCH_2-CH_2-CH_2-CH_2\cdot}$$

Процесс последовательного порождения свободных радикалов охватывает множество молекул этилена, и в результате получается большой линейный полимер, образование которого ини-

циируется одним-единственным свободным радикалом. Молекулярный вес каждой молекулы полиэтилена может достигать 40 000.

По типу химической реакции, на которой основано получение полимеров, их подразделяют на две группы. Полимеры первой группы получают в результате реакции *полиприсоединения*, примером которой является полимеризация этилена. В реакции полиприсоединения вступают и другие ненасыщенные органические соединения. Несколько примеров приведено в табл. 27.1. Некоторые из них, например изобутилен, лучше всего полимеризуются по механизму, включающему катализ кислотами, но в большинстве случаев полимеризация осуществляется с помощью таких катализаторов, как органические пероксиды или твердофазные системы.

Большой интерес вызывает получение полимеров, подобных по своим свойствам тем или иным природным веществам. Многие типы синтетического каучука представляют собой полимеры бутадиена, сополимеризованного с другими мономерами, вступающими в реакции полиприсоединения. *Сополимерами* называют продукты реакций полимеризации, в которых принимают участие два (или несколько) различных мономера. Одной из наиболее распространенных комбинаций мономеров, используемых для сополимеризации, является пара бутадиен — стирол, которая дает сополимер следующего состава:

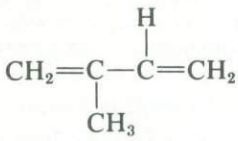


Полученный сополимер содержит повторяющуюся двойную связь, которая представляет собой реакционноспособный центр, где на стадии вулканизации сера образует мостиковые связи между соседними цепями. Вулканизация необходима при изготовлении резины для автопокрышек. Рассматриваемую сополимеризацию можно инициировать свободными радикалами или катализировать кислотами. Хотя общий состав сополимера задается произвольно, последовательность бутадиеновых и стирольных звеньев в полимерной цепи совершенно беспорядочна.

Таблица 27.1. *Примеры распространенных полимеров, получаемых реакцией полиприсоединения*

Мономер	Мономерное звено	Полимер
Этилен $CH_2=CH_2$	$-CH_2-CH_2-$	Полиэтилен
Винилхлорид $CH_2=CHCl$	$-CH_2-CHCl-$	Поливинилхлорид
Стирол $CH_2=CHC_6H_5$	$-CH_2-CH(C_6H_5)-$	Полистирол
Изобутилен $CH_2=C(CH_3)_2$	$-CH_2-C(CH_3)_2-$	Полиизобутилен
Бутадиен $CH_2=CH-CH=CH_2$	$-CH_2-CH=CH-CH_2-$	Полибутадиен

Природный каучук представляет собой полимер, повторяющимся звеном которого является изопрен:



Попытки синтезировать из изопрена полимер, подобный природному каучуку, завершились успехом лишь в последние годы в результате разработки подходящих твердых катализаторов, которые обеспечивают соединение изопреновых звеньев друг с другом упорядоченным образом с образованием кристаллической структуры. Хотя полученный таким образом синтетический полиизопрен почти точно имитирует природный каучук, не все свойства синтетического полиизопрена полностью идентичны свойствам природного каучука. Наиболее распространенные типы синтетического каучука представляют собой сополимеры.

Одним из эффективных методов получения полимеров высокого молекулярного веса из мономеров, подобных тем, которые указаны в табл. 27.1, является *эмульсионная полимеризация*. Мономер нерастворим в воде, но можно получить его эмульсию (см. разд. 29.1) с помощью обычного мыла. В эмульсию добавляют растворимый в воде катализатор, например пероксидисульфат калия $K_2S_2O_2$, с помощью которого внутри мыльных кластеров (мицелл), находящихся в

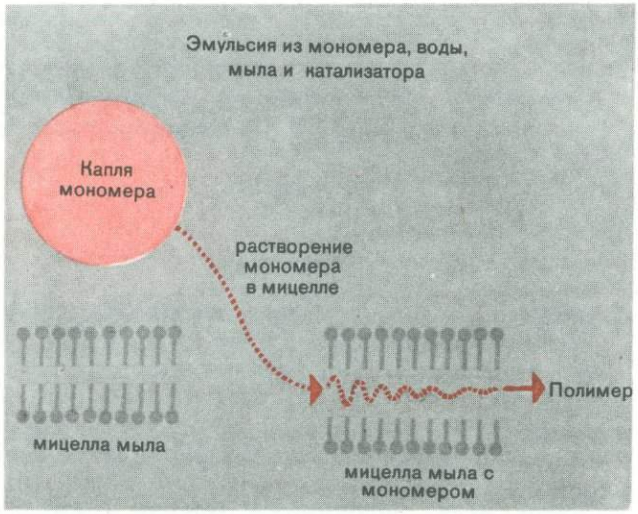
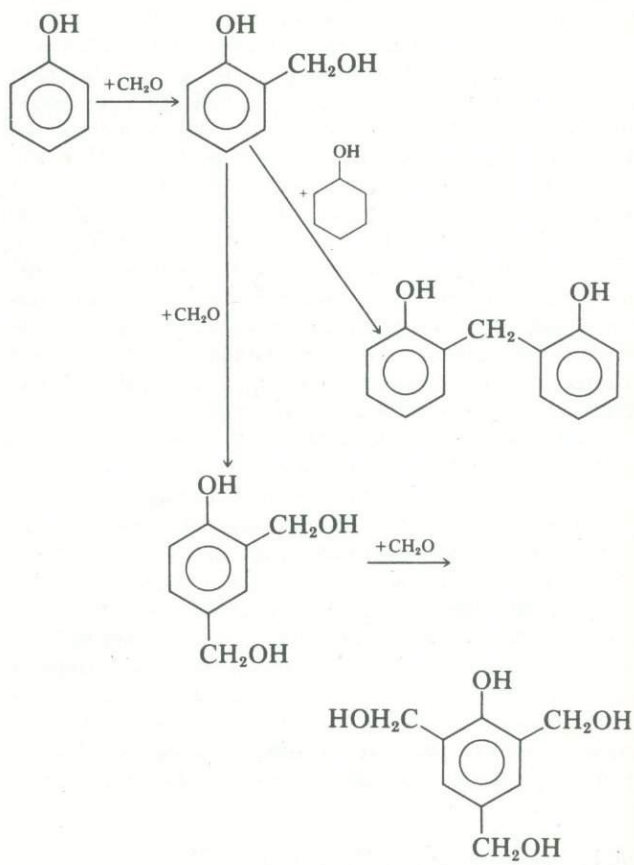


Рис. 27.5. *Схема эмульсионной полимеризации.*

водной фазе, образуются свободные радикалы (рис. 27.5). Именно внутри этих мицелл и вырастают длинные цепи полимеров. Капли мономера служат просто хранилищами, из которых он поступает в мицеллы. Этим методом быстро получают полимеры высокого молекулярного веса. Образующийся полимер извлекают из эмульсии в диспергированной форме как *латекс*, из которого затем получают разнообразные практически важные вещества, например латексные краски. В то же время полимер можно коагулировать в блок и в такой форме использовать для изготовления автопокрышек.

В отличие от полиприсоединения по двойным углерод-углеродным связям при *поликонденсации* происходит частичное сохранение функциональной группы. Поликонденсация, как правило, сопровождается элиминированием небольшой молекулы, например воды. Примером реакции поликонденсации является описанное выше образование полиэфирного полимера. С простейшими реакциями конденсации мы уже знакомы по реакциям этерификации, протекающим между спиртами и органическими кислотами.

Классическим примером поликонденсации является взаимодействие между фенолом и формальдегидом. Эта реакция приводит к образованию продуктов, часто называемых бакелитовыми смолами по имени их первооткрывателя Бакеленда (1907 г.). Формальдегид ведет себя как двухфункциональная молекула, а фенол — как трехфункциональная молекула, в результате чего мостики $—CH_2—$ и $—CH_2OCH_2—$ между *о*- и *п*-положениями фенола образуют трехмерный каркас. В очень упрощенном виде протекание отдельных стадий реакции между фенолом и формальдегидом можно представить следующей схемой:



Способность фенола вести себя в этой реакции в одних случаях как двухфункциональная, а в других — как трехфункциональная молекула объясняет большое разнообразие молекулярных весов и свойств продуктов рассматриваемой реакции. Молекулярный вес и трехмерную структуру получающегося полимера можно отрегулировать таким образом, что его удается использовать в качестве прекрасного клея, формовочной смолы, лаковой смолы либо связывающей основы для изготовления абразивных кругов и наждачной бумаги.

В табл. 27.2 указаны некоторые типы конденсационных полимеров. Обращает на себя внимание способность многофункциональных молекул в результате довольно обычных органических реакций образовывать множество полимеров. Хотя одни из них никогда не находят себе практического применения, другие, как, например, найлон, оказывают заметное влияние на нашу повседневную жизнь.

Найлон представляет собой полиамид, звенья

Таблица 27.2. *Примеры полимеров, получаемых реакцией поликонденсации*

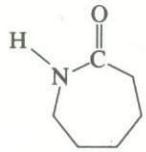
Мономеры	Полимерная связь	Полимер
HOOC—R—COOH HO—R—OH	O ‖ —C—O—	Полиэфир
CH_2O C_6H_5OH	—CH_2— —CH_2OCH_2—	Полифенолформальдегид (бакелит)
H_2N—R—NH_2 HOOC—R—COOH или H_2N—R—COOH	O H ‖ | —C—N—	Полиамид (найлон)
Cl—$(CH_2)_n$Cl Na_2S	—S— —S—S—	Полисульфид

которого связаны группами —CONH—. Мономером для получения этого полимера может служить пара молекул (двухфункциональный амин и двухосновная кислота) либо одна молекула, например аминокислота. В первом случае реакция полимеризации описывается уравнением

$$H_2N-(CH_2)_m-NH_2 + HOOC-(CH_2)_n-COOH \rightarrow H_2N-(CH_2)_m-NH-CO-(CH_2)_nCOOH.$$

Наиболее распространенным является найлон-6,6, получаемый из диамина с шестью атомами углерода (гексаметилендиамин) и двухосновной кислоты с шестью атомами углерода (адипиновой, или гександиовой, кислоты). Этот тип найлона широко используется для изготовления текстильных волокон, а также корда для автопокрышек.

Аминокислоты сами по себе являются плохими мономерами для получения найлона. Однако лактамы (аминокислоты, из которых элиминирована молекула воды), например капролактам



вполне пригодны для полимеризации. При добавлении воды лактамный цикл раскрывается, а образующаяся аминокислота атакует другую молекулу лактама, и это создает условия для протекания реакции полимеризации

$$NH(CH_2)_5CO + H_2O \rightarrow H_2N-(CH_2)_5COOH$$

Лактам

$$H[HN(CH_2)_5CO]_nOH$$

полимер

Упражнения

А

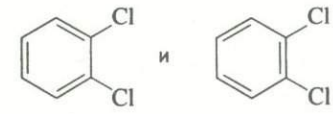
27.1. Что означает выражение «механизм химической реакции»?

27.2. Дайте определение следующих понятий: мономер, полимер, димер и свободный радикал.

27.3. Объясните, чем отличаются синтетические и природные полимеры. Приведите по нескольку примеров каждого из них.

27.4. Пользуясь представлением о механизме органических реакций, объясните, что представляет собой ион карбония. Можно ли утверждать, что ион карбония выделен и идентифицирован как устойчивое химическое вещество?

27.5. Объясните, почему невозможно разделить и идентифицировать два изомера



Б

27.6. Составьте уравнения следующих реакций присоединения:

а) Этилен + Br_2,

б) Этилен + HBr,

в) Ацетилен + Br_2,

г) Ацетилен + HBr,

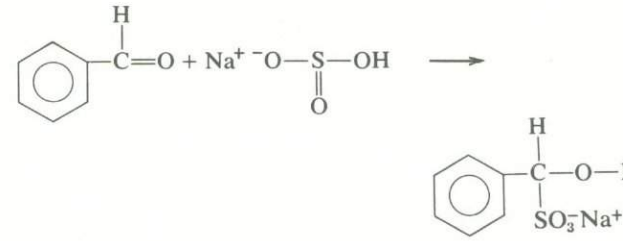
д) Пропилен + Br_2,

е) Пропилен + HBr.

Для реакций «г» и «е» существуют две возможности, но правильной является только одна.

27.7. Предложите механизм для реакций «б», «г» и «е» из упражнения 27.6, пользуясь представлениями о ионе карбония и о полярности аддукта.

27.8. Используя представления Льюиса о кислотах и основаниях, предложите механизм реакции присоединения $NaHSO_3$ к альдегиду



27.9. Рассматривая геометрию углерод-углеродных связей, объясните, почему молекула бензола плоская, а в молекуле циклогексана C_6H_{12} углеродные атомы образуют изогнутый скелет.

27.10. Как можно объяснить отличие температуры плавления *о*-нитрофенола, в котором имеется внутримолекулярная водородная связь, от температуры плавления *м*- и *п*-нитрофенола? Дайте подробное объяснение.

27.11. Учитывая наличие резонансной структуры у винилхлорида, предложите механизм полимеризации винилхлорида в поливинилхлорид.

27.12. Один из типов найлона получают поликонденсацией диамина с двухосновной кислотой. Составьте уравнение реакции получения найлона из гександиамина-1,6 и себациновой (декандиовой) кислоты. Другой тип найлона (найлон-6) получают из мономера аминокапроновой кислоты $H_2N—(CH_2)_5COOH$. Составьте уравнение полимеризации этого мономера.

27.13. Сколько молекул диамина и двухосновной кислоты входит в молекулу найлона-6,6 (получаемого из диамина с шестью углеродными атомами и двухосновной кислоты), имеющую молекулярный вес 20 000?

Список литературы

1. *Morton M.* et al., "Learning Chemistry from the Macromolecule", J. Chem. Educ., **50** (11), 713—760 (1973). Обсуждение различных вопросов химии полимеров.
2. *Mandelkern L.,* An Introduction to Macromolecules, Springer-Verlag, New York, 1972. Введение в науку о макромолекулах; новые перспективы химии и биологии в мире макромолекул.
3. *Billmeyer F. W.,* Synthetic Polymers, Anchor Book-Doubleday, Garden City, New York, 1972. Синтетические полимеры; получение и свойства гигантских синтетических молекул.

28. БИОХИМИЯ

Биохимию можно рассматривать как мост, соединивший традиционные физику и биологию. Дать определение биохимии очень нелегко, поскольку ее развитие происходит на стыке почти со всеми другими естественными науками. По существу же главными предметами изучения биохимии являются состав и поведение живых систем, питательные вещества, потребляемые живыми организмами, продукты выделения этих организмов и механизмы протекания химических процессов в живых организмах.

Всякий биохимик должен быть не только химиком, но и биологом, по крайней мере настолько, чтобы иметь представление о разделах биологии, касающихся изучаемых им живых организмов. Например, исследование биохимических законов генетики и наследственности требует хорошего знакомства со строением клеточного ядра и цитоплазмы, протоплазмы клетки и хромосомного состава генов клеточного ядра. В некоторых случаях биохимику интересно исследовать протекание реакций непосредственно в организме (in vivo или in situ), а в других — выделить их из живого окружения и проследить за ними в изолированной системе (in vitro). Вследствие большой сложности даже наиболее распространенных биохимических процессов, как, скажем, метаболизм углеводов, ученым приходится проявлять большую изобретательность при разработке методов изолирования биохимических процессов и их изучения. Поэтому мы начнем с краткого обзора методов, применяемых в биохимии, а затем ознакомимся с основными областями исследований этой многогранной науки.

28.1. Химические процессы в живых системах

Живые системы потребляют такие простые вещества, как кислород, вода, диоксид углерода, а высшие организмы — и такие сложные вещества, как белки, углеводы, жиры, витамины и минералы. В результате усвоения этих веществ происходит выделение энергии и внутри организма образуются новые вещества и, как правило, побочные продукты (вода, кислород, диоксид углерода, а у высших животных и более сложные вещества, подобные моче). Позже мы познакомимся с некоторыми из потребляемых веществ и продуктов жизнедеятельности организмов, а также с механизмами, с помощью которых осуществляются превращения первых во вторые.

Ряд биохимических превращений сильно зависит от pH среды, в которой они протекают, от силы кислот и оснований и буферного эффекта. Например, pH крови должен быть почти точно равен 7,65, чтобы ее компоненты могли нормально функционировать. В то же время в жидкой среде пищеварительной системы pH изменяется от 1,4 для желудочного сока до 8,0 для сока поджелудочной железы.

Многие биохимические превращения настолько малозаметны и требуют столь малых количеств реагентов, что их не удавалось проследить до тех пор, пока не был изобретен метод меченых атомов. Его применение оказало большую помощь в исследовании химии живых систем, поскольку он позволяет проследить in vivo за судьбой следовых количеств различных химических элементов, поступающих в организм с пищей (например, кобальта, цинка, иода), без вскрытия живого организма. Одними из самых замечательных достижений в этой области стали работы Кальвина, установившего механизм фотосинтеза, а также Шенхеймера, который показал, что любая ткань в организме непрерывно подвергается процессу разрушения и восстановления.

В биохимии часто приходится иметь дело с макромолекулами, или полимерами. Белки и некоторые углеводы являются полимерами в подлинном смысле слова, и многие их свойства непосредственно обусловлены структурой полимерных систем. В следующей главе нам предстоит познакомиться со специфическим классом веществ, называемых *коллоидами*; они представляют собой частицы приблизительно таких же размеров. Из подобных частиц состоят кровь, мышцы, кожа, волосы; они входят в состав живой клетки — строительного кирпичика любой живой системы.

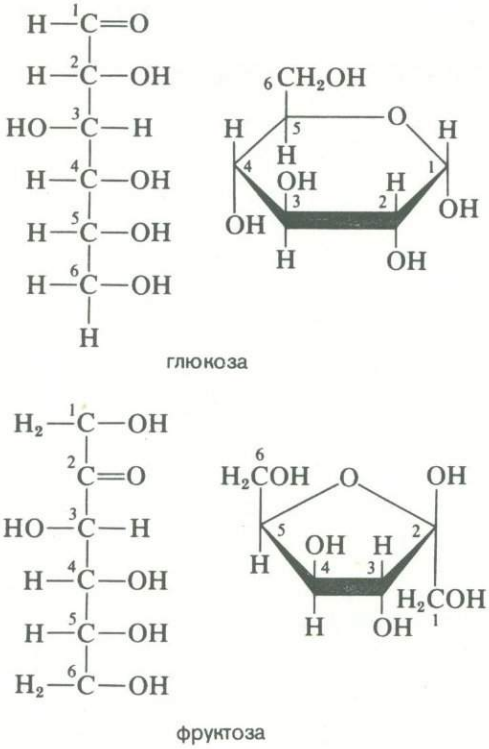


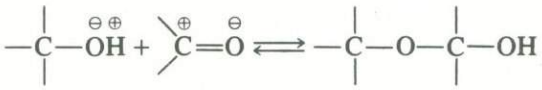
Рис. 28.1. *Глюкоза и фруктоза.*

Рассмотрим некоторые наиболее важные биологические вещества. Мы будем знакомиться с ними, начиная от самых распространенных и постепенно переходя к менее распространенным.

28.2. Углеводы

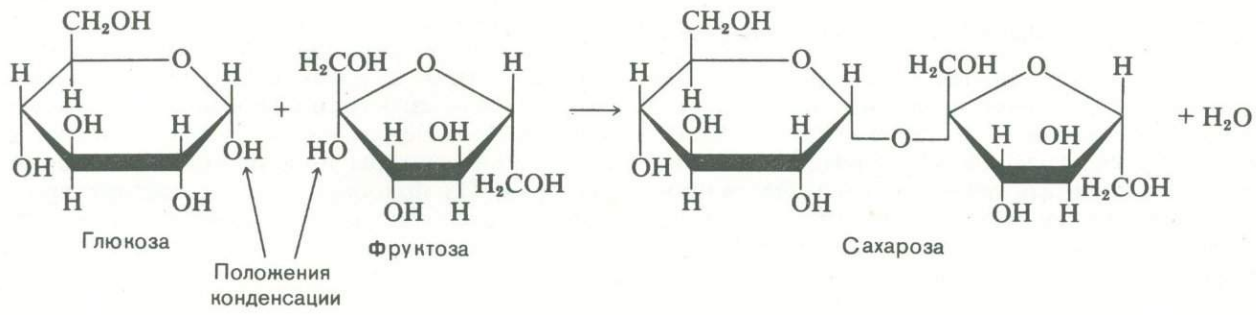
Углеводы, вообще говоря, являются продуктами фотосинтеза растений. Там они выполняют в первую очередь роль строительного материала, но многие из них становятся пищей для других организмов, где они служат главным образом источником энергии.

Основной интерес для нас представляют углеводы двух типов—простейшие *сахара* и их высшие полимеры, например крахмал и целлюлоза. К числу наиболее распространенных сахаров относятся глюкоза и фруктоза; оба эти вещества описываются одинаковой молекулярной формулой $C_6H_{12}O_6$. Различие в их свойствах обусловлено структурными вариациями и небольшими, но существенными отличиями в функциональных группах. В некоторых условиях поведение глюкозы указывает на наличие в ней альдегидной группы (ведет себя как слабый восстановитель), а у фруктозы проявляются свойства кетогруппы. В других ситуациях у этих сахаров обнаруживается циклическая структура. Указанные структурные особенности глюкозы и фруктозы отражены на рис. 28.1. Раскрытие и замыкание циклической структуры обусловлено обратимым присоединением группы — OH к двойной углерод-кислородной связи альдегидной или кетонной группы



Различное положение группы OH — справа или слева от углеродной цепи или же выше или ниже замкнутого цикла — объясняет наличие множества изомеров у глюкозы и фруктозы, однако мы ограничим рассмотрение только этими двумя наиболее распространенными сахарами. Реакция конденсации между глюкозой и фруктозой приводит к образованию наиболее распространенного из всех сахаров — сахарозы

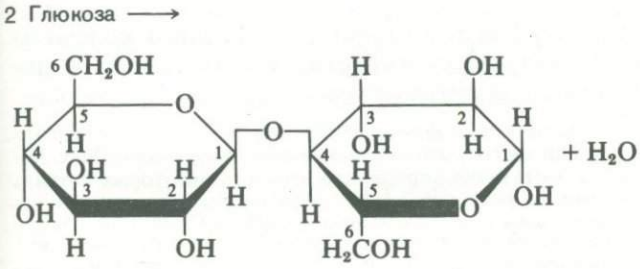
По сравнению с фруктозой, содержащей кетогруппу, глюкоза представляет собой восстановитель, так как она содержит альдегидную группу (см. рис. 28.1). Такое структурное различие позволяет легко отличить один из этих сахаров от другого. Глюкоза, например, должна восстанавливать серебро в нагретом растворе $Ag(NH_3)_2^+$, образуя серебряное зеркало по мере того, как восстанавливаемый металл осаждается на стеклянных стенках сосуда. Эта реакция аналогична пробе на содержание глюкозы в моче, однако



в последнем случае применяется основной раствор Cu^{2+} и восстанавливаемая медь выделяется в форме красного осадка Cu_2O. Обычными реагентами для пробы на глюкозу являются растворы Бенедикта или Фелинга.

При соединении глюкозы и фруктозы в сахарозу последняя уже не обладает ни восстановительными свойствами глюкозы, ни кетогруппой фруктозы. Поэтому сахароза не дает положительной реакции ни в пробе с образованием серебряного зеркала, ни в пробе с раствором Фелинга. Сахароза может гидролизоваться с образованием входящих в нее глюкозы и фруктозы под действием разбавленной кислоты или органических катализаторов, называемых *ферментами.* Оба типа таких гидролизных реакций происходят при усвоении в организме простейших сахаров и высших полимеров глюкозы (см. разд. 28.6).

Еще одно вещество, относящееся к классу сахаров, целлобиоза, образуется при соединении двух молекул глюкозы в положениях 1 и 4 глюкозного цикла. Структура целлобиозы получается путем вращения цикла одной из двух молекул глюкозы на 180° по отношению ко второй и конденсации с элиминированием молекулы воды от двух групп — OH



Целлобиозу можно получить из целлюлозы, осторожно гидролизуя ее. Длительный гидролиз целлюлозы приводит к образованию глюкозы. Поскольку группы — OH молекул глюкозы легко участвуют в конденсации, можно предположить, что глюкоза будет вступать и в реакцию поликонденсации. Подобные полимеры глюкозы действительно существуют в природе в форме таких углеводов, как крахмал и целлюлоза. Гидролиз этих веществ приводит к их превращению в мономер глюкозы.

Крахмал имеет или линейные цепи (амилоза), или разветвленные цепи (амилопектин) глюкозы, что обусловлено многофункциональным характером мономера. Большинство линейных цепей крахмала содержит по 300—400 звеньев глюкозы, соединенных в спиралевидную структуру. Характерной реакцией спиралевидной молекулы крахмала является образование темно-синего комплекса с I_3^-. По-видимому, ион I_3^- встраивается внутрь спирали, и этим объясняется появление интенсивной окраски комплекса. Молекулы крахмала с разветвленной цепью могут содержать до 1300 звеньев глюкозы. Крахмал обоих видов набухает в воде. Обычно его получают из семян растений зерновых и бобовых культур или гороха, а также клубней картофеля.

Целлюлоза, по-видимому, является наиболее распространенным в природе органическим веществом; она представляет собой линейный полимер, состоящий из звеньев глюкозы, связь между которыми точно такая же, как и в целлобиозе. Длинные цепи звеньев глюкозы параллельны друг другу и связаны между собой водородными связями. Такие пучки молекул целлюлозы объясняют механические свойства хлопкового волокна (содержащего 90% целлюлозы) и дерева (приблизительно 60% целлюлозы).

Природные запасы целлюлозы ежегодно обновляются на 100 миллиардов тонн, но человек еще не научился достаточно эффективно использовать этот богатый источник энергии. Некоторые животные способны переваривать целлюлозу, люди же в основном используют ее как топливо, строительный материал, для производства бумаги, искусственного волокна и других целей, но еще не нашли способ извлекать из нее максимальную выгоду.

В идеале лучше всего было бы гидролизовать целлюлозу, превращая ее в глюкозу. Из глюкозы можно было бы затем получать разнообразные полезные химические продукты, питательные вещества и даже горючее. В последнее время найдены ферменты, способные превращать целлюлозу в глюкозу при 50 °C и обычном атмосферном давлении. Целлюлозу можно извлекать из бытового мусора, соломы и лесоматериалов. Подходящие для гидролиза целлюлозы ферменты удалось получить из натуральных ферментов, которые в природе используются для других гидролитических процессов. Применяя в качестве сырья для гидролиза с помощью таких ферментов старые газеты, состоящие на 70% из целлюлозы, можно превратить около половины этой целлюлозы в глюкозу. Имеются прогнозы* применения такого процесса в промышленных масштабах уже к 1980 г.

28.3. Липиды

Простейшими липидами являются жиры, к числу которых принадлежат триглицериновые эфиры жирных кислот. Обычно эти триглице-

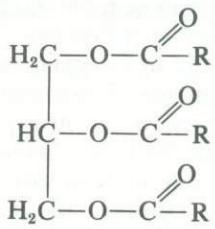
---

* Chemical and Engineering News, **52** (21), May 27, 1974, p. 20.

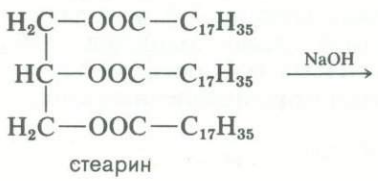
Таблица 28.1. *Некоторые жирные кислоты и вещества, в которых они встречаются*

Жирная кислота	Формула	Вещества, содержащие кислоту
Пальмитиновая	$C_{15}H_{31}COOH$	Жир сливочного масла, пальмовое масло
Стеариновая	$C_{17}H_{35}COOH$	Говяжий или бараний жир
Олеиновая	$C_{17}H_{33}COOH$	Свиное сало, говяжий или бараний жир, кукурузное масло, оливковое масло
Линолевая	$C_{17}H_{31}COOH$	Кукурузное масло, хлопковое масло, маковое масло
Линолиновая	$C_{17}H_{29}COOH$	Льняное масло

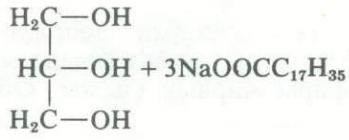
риды содержат смесь жирных кислот, в которой одна из кислот значительно преобладает над другими. Например, в пальмовом масле преобладает пальмитиновая кислота. Некоторые жирные кислоты и жиры, в которых они чаще всего встречаются, указаны в табл. 28.1. Молекула жира может быть описана общей формулой



Поскольку жиры содержат типичные эфирные связи, их можно легко гидролизовать кислотами. При взаимодействии со щелочами они вступают в реакцию омыления (см. разд. 26.8)



стеарин



глицерин стеарат натрия (мыло)

При промышленном изготовлении мыла глицерин удаляется; в противном случае образующаяся смесь глицерина и стеарата натрия образует вещество, известное как *кустарное мыло.*

Жидкие и твердые жиры, так же как и растительные или животные жиры, обладают одинаковой природой. Чем больше молекулярный вес жирных кислот, тем выше, как правило, их температура плавления, и чаще всего жидкое состояние жира обусловливается наличием в нем ненасыщенных жирных кислот типа олеиновой кислоты, которые обладают низкой температурой плавления. Такие жиры могут быть переведены в твердые жиры путем гидрирования — каталитического процесса присоединения водорода к двойным углерод-углеродным связям в соответствующих группах жирных кислот. Так, например, можно превратить триолеат в тристеарат по реакции

$$\underset{\text{глицерилтриолеат}}{C_3H_5(OOCC_{17}H_{33})_3} + 3H_2 \xrightarrow{Ni} \underset{\text{глицерилтристеарат}}{C_3H_5(OOCC_{17}H_{35})_3}.$$

Несмотря на то что продукт реакции в конечном счете получается из растительного сырья, он напоминает животный жир.

Жиры и получаемые из них жирные кислоты являются важнейшими составными частями растений и животных. Хотя все достаточно хорошо это знают, в некоторых случаях мы сильно реагируем даже на ничтожные количества отдельных жиров. Муравьиная кислота (HCOOH) в малых количествах является активным компонентом жидкости, выпускаемой муравьями при укусе. Прогорклое масло испускает резкий, характерный запах масляной кислоты $C_2H_5CH_2COOH$. Козлы обладают специфическим запахом, который объясняется выделяемой ими каприловой кислотой $C_7H_{15}COOH$.

Способность человека различать запахи довольно ограниченна, однако некоторые животные, например собаки-ищейки, обладают замечательной способностью опознавать разнообразные смеси низкомолекулярных жирных кислот. В течение суток подошвы наших ног испаряют до 16 $см^3$ влаги. Этого достаточно, чтобы оставлять следы нескольких жирных кислот, которые собака-ищейка может опознать даже через 24 ч. Ищейки приблизительно в 1 млн. раз чувствительнее к запахам, чем человек.

При замещении одной из групп жирных кислот в жире на фосфатную группу H_2PO_3 – образуется один из *фосфолипидов.* Эти более сложные вещества, широко распространенные в растительных и животных тканях, являются важным компонентом живой клетки, а также выполняют целый ряд физиологических функций в системах кровообращения, дыхания и нервной системе.

К еще более сложным липидам относятся гли-

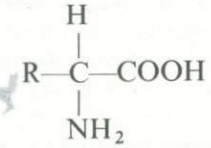
колипиды, стерины (наиболее важный из них — холестерин), а также желчные кислоты, однако их рассмотрение выходит за пределы этой книги.

28.4. Белки

Белки играют в биохимии самую важную роль. Если углеводы и жиры служат прежде всего для того, чтобы поставлять энергию живым организмам, белки можно рассматривать как строительный материал самого живого организма. Белки дают организму вещества, необходимые для замены отработавших тканей, кроме того, они являются чувствительными регуляторами (ферменты, антитела и т. п.), поддерживающими правильную жизнедеятельность организма.

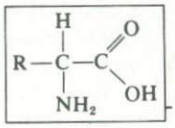
Белок можно рассматривать как полимер аминокислот, хотя расположение мономерных звеньев и структура полимерных цепей в нем значительно более сложны, чем в синтетических полимерах. Поскольку аминокислоты являются теми кирпичиками, из которых построены белки, мы начнем с рассмотрения некоторых из них и попытаемся установить их влияние на свойства белков.

Большинство встречающихся в природе аминокислот представляют собой α-аминокислоты, в которых амино- и карбоксигруппы присоединены к одному и тому же атому углерода. Другими словами, большинство из этих структурных элементов описываются общей формулой



В табл. 28.2 показано, какие радикалы R чаще всего встречаются в различных аминокислотах. Существуют более сложные аминокислоты, которые содержат по две карбоксильные группы, две аминогруппы либо гетероциклические группы, содержащие азот, но нас прежде всего интересует то обстоятельство, что у всех них обязательно имеется по крайней мере одна аминогруппа, а также одна карбоксильная группа. В белке аминокислоты связаны друг с другом в результате конденсации этих групп.

Таблица 28.2. *Наиболее распространенные аминокислоты*



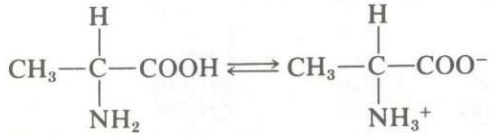
Название аминокислоты	Сокращённое обозначение	Группа —R
Глицин	Гли	—H
Аланин	Ала	$-CH_3$
Валин	Вал	$-CH(CH_3)_2$
Серин	Сер	$-CH_2OH$
Цистеин	Цис	$-CH_2SH$
Метионин	Мет	$-CH_2CH_2-S-CH_3$
Лизин	Лиз	$-CH_2CH_2CH_2CH_2-NH_2$
Тирозин	Тир	$-CH_2-C_6H_4-OH$
Лейцин	Лей	$-CH_2CH(CH_3)_2$
Аспарагиновая кислота	Асп	$-CH_2COOH$
Глутаминовая кислота	Глу	$-CH_2CH_2COOH$
Аргинин	Арг	$-CH_2CH_2CH_2NH-C(NH)NH_2$
Аспарагин	Асн	$-CH_2-CO-NH_2$
Глутамин	Глу	$-CH_2CH_2-CO-NH_2$
Треонин	Тре	$-CH(OH)-CH_3$
Фенилаланин	Фен	$-CH_2C_6H_5$

За исключением глицина, все аминокислоты имеют асимметрический атом углерода, причем в белках у живых организмов обычно встречаются только левовращающие (L-формы) аминокислоты. L-Аминокислоты способны по прошествии большого периода времени превращаться в рацемическую смесь L- и D-форм. Скорость рацемизации зависит от конкретного строения аминокислоты. Для аспарагиновой (α-аминоянтарной) кислоты удалось установить константу скорости рацемизации путем определения возраста костей по содержанию в них радиоактивного изотопа углерода. Это достижение позволило использовать данные о процессе рацемизации аминокислот для оценки возраста органических веществ, их содержащих. Преимущество метода рацемизации по сравнению с радиоизотопным методом заключается в том, что рацемизация позволяет устанавливать возраст более древних объектов.

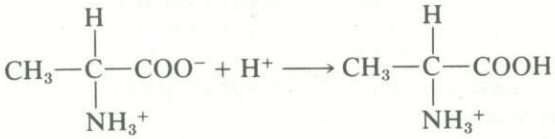
Недавно по содержанию рацемата аспарагиновой кислоты установлено, что кости человека эпохи палеолита, найденные в Калифорнии, имеют возраст около 50 000 лет. Это рассматривается как дополнительное подтверждение предположения, что доисторический человек появился в Америке задолго до того, как прекратил свое существование последний материковый мост, соединявший Азию с Новым Светом. Подобные выводы показывают, что установление возраста органических веществ по содержанию рацемической смеси представляет собой довольно необычное применение явления оптической изомерии, обусловленной свойствами асимметрического атома углерода.

Аминокислоты представляют собой амфотерные вещества, так как благодаря присутствию аминогруппы они вступают в реакции, характерные для оснований (являются акцепторами протонов), а из-за наличия карбоксильной группы ведут себя как кислоты (являются донорами протонов). Если pH раствора аминокислоты подобран таким образом, что ее кислотная и основная группы ионизованы до одинаковой степени, говорят, что данная аминокислота находится в своей *изоэлектрической точке*. При таких

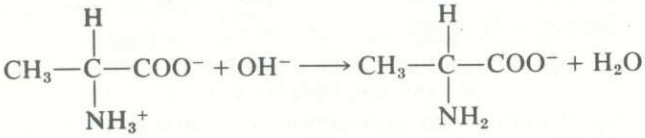
условиях аминокислота не будет мигрировать в электрическом поле, потому что она оказывается внутренне нейтрализованной. Изоэлектрическая точка различных аминокислот приходится на диапазон значений pH от 3 до 10, причем у наиболее простых аминокислот она оказывается близкой к pH = 6. Так, аланин в изоэлектрической точке находится в равновесии со своей ионной формой



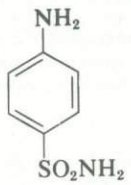
Добавление сильной кислоты превращает ионизованную аминокислоту в катион



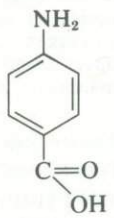
а добавление сильного основания переводит ее в анион



Среди аминокислот встречаются и β-аминокислоты, к числу которых относится, например, *п*-аминобензойная кислота. Эта аминокислота является составной частью витаминов группы В, однако ее роль в пищеварении человека пока еще окончательно не выяснена. Вместе с тем известно, что она необходима некоторым бактериям для их роста, и на этом основан принцип действия простого лекарственного препарата—сульфаниламида. Эффективность этого сульфамидного препарата связана с поразительным сходством между ним и витамином роста бактерий



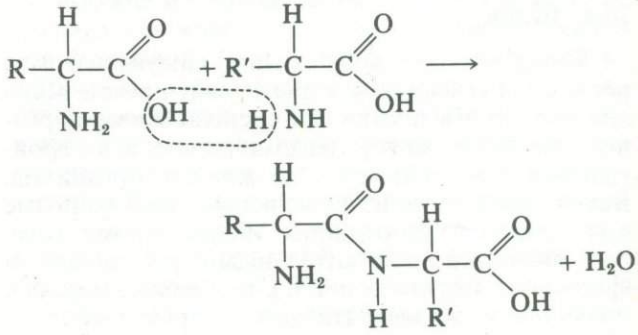
сульфаниламид



п-аминобензойная кислота

По-видимому, бактерии неспособны различить эти два вещества и сульфамидный препарат завладевает в бактериях теми центрами, которые в нормальных условиях должны быть заняты витамином, способствующим росту бактериальных колоний. Это препятствует нормальному делению клеток и размножению бактерий и повышает шансы организма на преодоление инфекционного воздействия бактерий.

Аминокислоты могут соединяться друг с другом в результате реакции конденсации, при которой образование каждой связи сопровождается элиминированием молекулы воды



Связь – CONH – называется *пептидной связью*, а поскольку аминокислоты — бифункциональные соединения, возможна дальнейшая их конденсация, приводящая к образованию дипептидов, трипептидов и полипептидов. Белок представляет собой полипептид, содержащий сотни или тысячи аминокислотных звеньев, причем большинство из них является остатками различных аминокислот. Принимая во внимание последнее обстоятельство, следует считать белки сополимерами.

В человеческом организме содержится как минимум 50 000 различных белков. Это невероятное разнообразие достигается в результате комбинации небольшого числа аминокислот — в природных белках присутствует всего 20 различных аминокислот.

Осторожное выделение белков из живых организмов позволило узнать очень многое о их свойствах. Каждый белок имеет вполне определенный молекулярный вес (от 10 000 до нескольких миллионов), а отдельные группы белков можно выделить и исследовать благодаря тому, что каждый из них обладает различной скоростью диффузии. Например, определение молекулярного веса белка осуществляется методом измерения осмотического давления. Многие белки удается получить в кристаллической форме, а это позволяет исследовать их строение методом дифракции рентгеновских лучей.

Биохимиков долгое время занимал вопрос о последовательности аминокислот в белках. Такая последовательность впервые была установлена для инсулина, имеющего молекулярный вес около 6 000 и состоящего из 51 аминокислотного звена; вслед за этим была определена последовательность аминокислот во многих белках с небольшим или средним молекулярным весом. Та-

кие исследования проводятся путем последовательного расщепления макромолекулы белка на все меньшие части и идентификации каждого из составляющих его звеньев (аминокислот). Простые белки с помощью гидролиза превращают в смесь аминокислот, выдерживая их в течение 24 ч в кипящем 6 М растворе HCl. Наличие в белке тех или иных аминокислот и их концентрацию определяют методами хроматографии, электрофореза и ионного обмена.

Гемоглобин — основной компонент эритроцитов (красных кровяных шариков) — представляет собой белок молекулярного веса около 68 000. На примере гемоглобина легко проиллюстрировать важную роль состава и структуры белка для его функции. Так, при незначительном изменении аминокислотного состава гемоглобина (замещение глутаминовой кислоты на валин) свойства этого белка резко нарушаются; такой аномальный гемоглобин обусловливает развитие тяжелого наследственного заболевания — серповидноклеточной анемии.

По общей структуре все белки подразделяются на два больших класса — глобулярные и фибриллярные. Соответственно этим названиям, глобулярные белки, к числу которых относятся альбумин сыворотки крови и другие водорастворимые белки типа альбуминов, компактны и обладают сферической, овальной, дисковидной и тому подобными формами. Глобулярный белок диаметром 25 Å может содержать единую полипептидную цепь длиной 500 Å, свернутую в спираль и спутанную в компактный клубок.

Фибриллярные белки представляют собой вытянутые молекулы. Такие белки входят в состав соединительных тканей, мышц и волос. Аминокислотные цепи в фибриллярном белке обычно находятся в виде винтовых спиралей, ориентированных параллельно друг другу. Отдельные спирали удерживаются как единое целое возникающими между ними водородными связями (рис. 28.2). По-видимому, при сжатии и растяжении мышц происходит перестройка водородных связей. Помимо водородных связей, между полипептидными цепями существуют также электростатические силы притяжения, а иногда серные мостиковые связи, но число водородных связей намного превосходит все другие типы связывающего взаимодействия между спиралями.

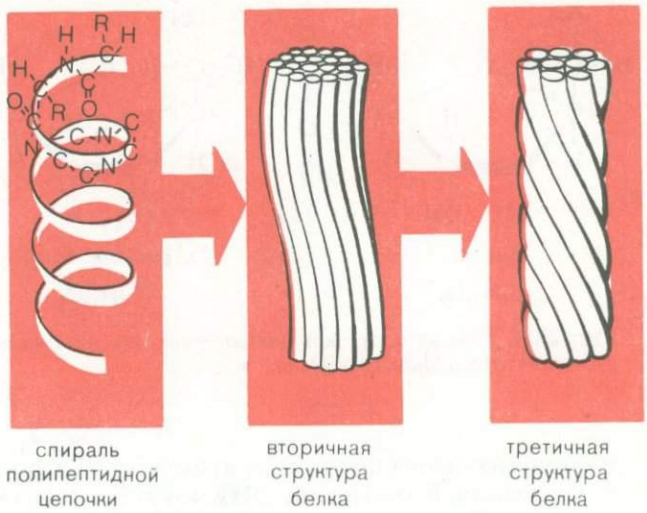


Рис. 28.2. *Структура нити мышечного белка.*

Особый класс белков образуют *ферменты* — биологические катализаторы, присутствие которых в небольших количествах жизненно необходимо для всех биологических организмов. Действие каждого фермента в высшей степени специфично. Некоторые из них выполняют свою функцию внутри клетки, другие — вне ее. Например, *мальтаза*, находящаяся в кишечнике млекопитающих, гидролизует сахарозу, но не целлобиозу. Находящийся в мышцах фермент *лактатдегидрогеназа* катализирует окисление одного изомера молочной кислоты, но не воздействует на другой ее изомер. Некоторые ферменты обладают поразительной эффективностью в чрезвычайно малых количествах. Одна молекула *каталазы* способна в течение одной секунды при 0 °С катализировать разложение 50 000 молекул H_2O_2. Фермент *реннин* (сычужный фермент) представляет собой небольшую часть сычуга — желудка жвачных животных — и при изготовлении сыров катализирует коагуляцию молочного белка в количествах, в миллионы раз превышающих его собственный вес. В процессе каталитического действия молекула фермента каждый раз регенерируется и у типичных ферментов способна за одну минуту осуществить миллионы единичных превращений.

28.5. Нуклеиновые кислоты

Нуклеиновые кислоты представляют собой сополимеры молекулярного веса выше миллиона, которые входят в состав клеточного ядра, и поэтому получили такое название (по-английски ядро — nucleus). Гидролиз нуклеиновых кислот показывает, что они состоят из сахаров (рибозы или дезоксирибозы), ортофосфатной группы и органических азотсодержащих оснований. Нуклеиновые кислоты играют в живых организмах чрезвычайно важную роль, так как, хотя они составляют незначительную часть их общего веса, в них содержится, как в синьках чертежей, важнейшая информация о воспроизведении, построении и жизнедеятельности организма.

Необходимо прежде всего разобраться, чем отличается рибоза от дезоксирибозы, поскольку на этом основано главное различие между рибонуклеиновой кислотой (РНК) и дезоксирибонуклеиновой кислотой (ДНК). На рис. 28.3 приведены структурные формулы этих двух сахаров

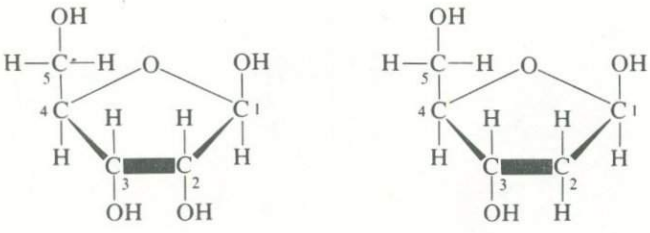


Рис. 28.3. *Рибоза и дезоксирибоза — сахара, входящие в состав нуклеиновых кислот.*

и пронумерованы положения атомов их углеродного скелета. В молекулах ДНК и РНК эти сахара присоединены в положениях 5 и 3 своими атомами углерода к соседним фосфатным группам эфирными связями. Таким образом, полимерная цепь в молекулах ДНК и РНК имеет вид сополимера, в котором чередуются остатки сахара и фосфатные звенья.

Органическими основаниями нуклеиновых кислот являются *пурины* либо *пиримидины*. Пиримидины представляют собой производные шестичленного азотно-углеродного гетероцикла, а пурины — производные бициклического гетероединения. Эти основания принято обозначать буквенными символами, например цитозин — буквой Ц, а тимин — буквой Т (рис. 28.4). Каждое из оснований имеет один атом водорода (изображенный на рис. 28.4 в кружке), который вступает в реакцию конденсации с группой – ОН у атома углерода (в положении 1) молекулы сахара (см. рис. 28.3), в результате чего образуется прочная связь С – N между сахаром и основанием.

В основаниях нуклеиновых кислот имеется по два или три положения, где могут возникать водородные связи с другими основаниями. Эти положения на рис. 28.4 указаны стрелками. Таким образом, ясно, что тимин (Т), обладая способностью образовывать две водородные связи, может соединяться ими с аденином (А), а цитозин (Ц) и гуанин (Г) способны соединяться друг с другом тремя водородными связями.

Молекулы ДНК и РНК состоят из остатков сахара и фосфатных звеньев, связанных основаниями за счет водородных связей. На рис. 28.5 изображена небольшая часть молекулы ДНК, образованной парами оснований АТ и ГЦ. Общую структуру молекулы ДНК иногда сравнивают с веревочной лестницей, где между двумя параллельными «перилами» находятся «ступеньки», образованные парами оснований. Вся молекула свернута в спираль. Однако гораздо важнее то, что последовательность пар АТ и ГЦ содержит важнейшую информацию, которую ДНК поставляет при воспроизведении и синтезе белков.

Молекулы ДНК являются первичным носителем генетической информации. Эта информация передается с ДНК клеточного ядра на молекулы РНК путем синтеза РНК по подобию молекул ДНК, служащих как бы лекалом для этой цели. Молекула ДНК может разъединяться на две половинки в результате разрыва водородных связей между парами оснований, и это позволяет синте-

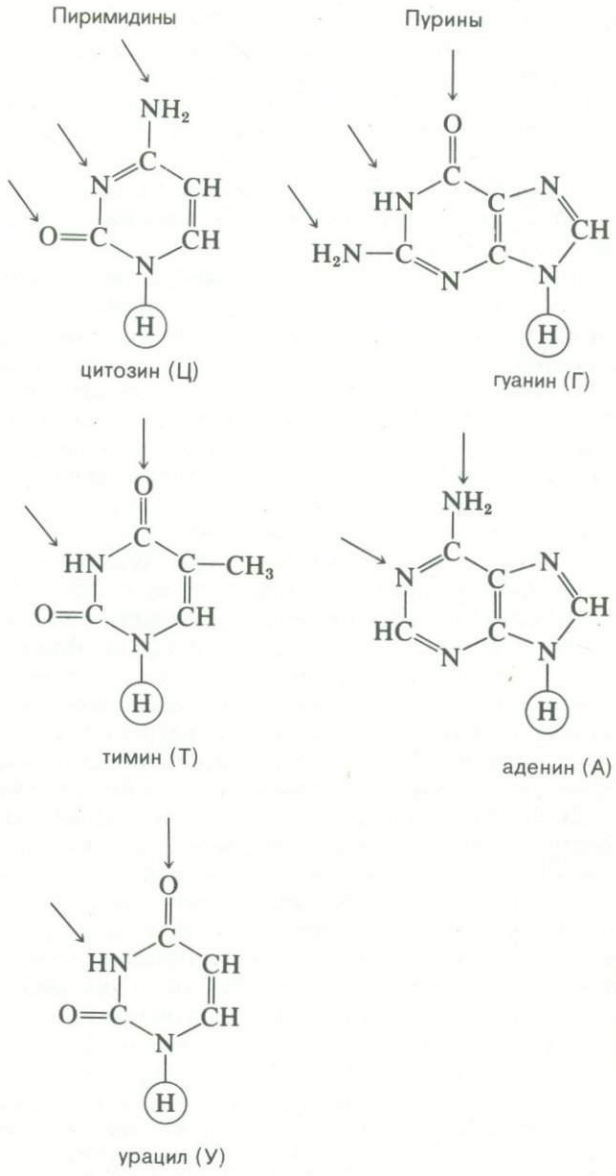


Рис. 28.4. *Наиболее распространенные азотсодержащие основания, входящие в состав ДНК и РНК.*

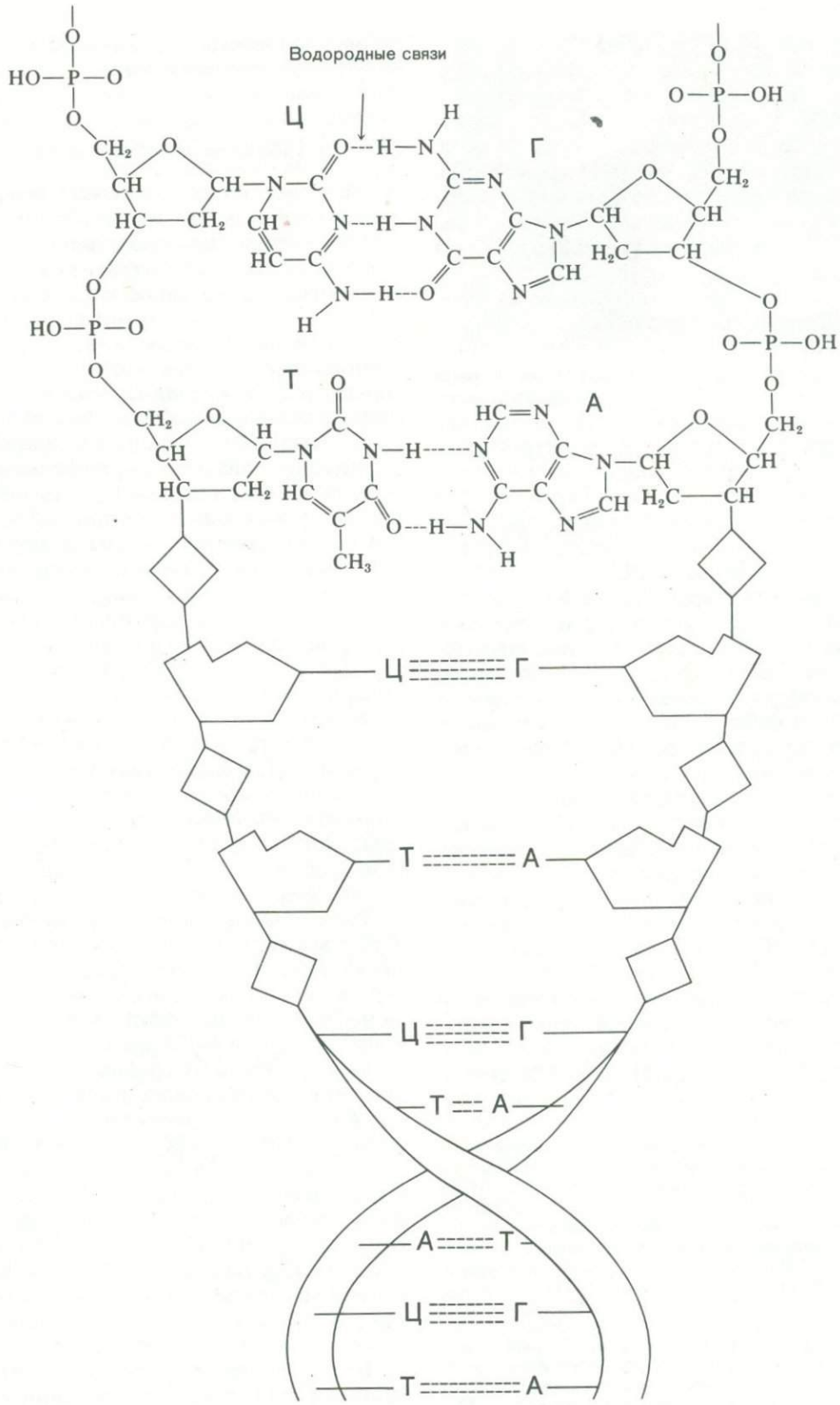


Рис. 28.5. *Образование пар оснований в молекуле ДНК и представление о спиральной структуре ДНК.*

зироваться на ней новой молекуле РНК, причем последовательность оснований формируется в точном соответствии с их последовательностью в молекуле ДНК. Аналогичным образом молекула ДНК может воспроизводить и самое себя.

Отличие молекулы РНК от ДНК заключается в том, что в первой вместо дезоксирибозы содержится сахар рибоза, а кроме того, основание тимин (Т) заменено основанием урацил (У). Таким образом, «алфавитом» для построения РНК служат пары оснований АУ и ГЦ. Молекула РНК обычно остается «лестницей с перилами с одной стороны», она проходит сквозь оболочку клеточного ядра и затем управляет синтезом белков в цитоплазме клетки. Другая разновидность РНК, называемая транспортной РНК, выполняет роль «инженера по технадзору за строительством», который проверяет укладку каждого кирпича, чтобы установить, соответствует ли она «чертежам», принесенным молекулами РНК первого типа (так называемыми мессенджер-РНК, что означает «посыльными» РНК).

Установление структуры ДНК и РНК оказалось возможным в результате одновременных усилий многих исследователей. То, что известно сейчас о строении этих нуклеиновых кислот, было выяснено благодаря применению электронной микроскопии для наблюдения некоторых самых маленьких молекул ДНК, рентгеновского дифракционного анализа, расщеплению молекул нуклеиновых кислот на составные части и, наконец, благодаря блестящей догадке Уотсона и Крика о существовании двойной спирали. В частности, химический анализ показал, что в молекулах ДНК всегда содержится приблизительно равное число единиц Т и А, а также равное число единиц Ц и Г. Это подтвердило догадку, что пары оснований Т и А, а также Ц и Г связаны друг с другом. Генетический код определяется последовательностью комбинаций этих оснований, которая может иметь, скажем, такой вид: АТ, АТ, ГЦ, АТ, ГЦ, АТ, ГЦ, ГЦ, ГЦ и т.д.

Буквенные коды ДНК, которыми являются сочетания АТ и ГЦ, а также буквенные коды РНК — АУ и ГЦ — могут быть связаны в «слова» и «предложения». В молекуле ДНК, управляющей синтезом лишь одного из белков в организме человека, содержится такое количество подобных «слов», что из них составляется «предложение», занимающее объем полномерной книги (150 000 слов). У низших организмов «предложения», описывающие синтез белков, как правило, гораздо короче, поскольку их белки имеют меньшие размеры и проще по своему составу. Для построения одной клетки человеческого тела необходима информация, эквивалентная содержащейся в читальном зале библиотеки на 20 000 книг. Такой гигантский объем информации требуется для синтеза каждого из многочисленных белков человеческого организма. Поскольку белки печени совершенно не похожи, скажем, на белки волос, для хранения всех книг, полностью описывающих строение человеческого тела, понадобилась бы библиотека из 10^{18} таких читальных залов.

28.6. Метаболизм пищевых веществ

Метаболизм трех главных компонентов пищи — углеводов, жиров и белков — начинается с расщепления этих веществ на их составные части. Углеводы, например крахмал, расщепляются на простые сахара, такие, как глюкоза; жиры в результате гидролиза превращаются в глицерин и жирные кислоты, а белки расщепляются на аминокислоты. Только те пищевые вещества, которые способны расщепляться на небольшие молекулы, всасываются затем из кишечника в кровь.

Крахмал первоначально подвергается воздействию находящегося в слюне фермента, птиалина, но в основном гидролиз крахмала происходит в тонком кишечнике, где под действием ферментов поджелудочной железы и других высокоактивных ферментов крахмал превращается в глюкозу. Часть простых сахаров, к числу которых относится глюкоза, переносится кровью в печень, где происходит их отложение в составе гликогена. Другая часть сахаров поступает непосредственно в общий кровоток, где они сгорают с выделением энергии, превращаются в жиры либо накапливаются в мышцах в виде гликогена. Гликоген может высвобождаться при первой же необходимости и служит источником энергии. Метаболизм углеводов регулируется таким гормоном, как инсулин. Механизмы превращения углеводов в CO_2 и H_2O очень сложны и не будут рассматриваться в данной книге.

Расщепление жиров происходит главным образом в тонком кишечнике под действием фермента липазы, содержащегося в желчи. Поступление желчи в кишечник регулируется гормональными механизмами, вступающими в действие при появлении жира в этой части пищеварительной системы. В тонком кишечнике происходит лишь частичный гидролиз жиров; остальная их часть поступает в виде эмульсии в лимфатическую систему, а затем в общий кровоток. Жиры либо отлагаются в организме, либо окисляются в несколько этапов, причем при этом высвобождают больше тепловой энергии, чем другие компоненты пищи. Механизм метаболизма жиров включает на каждой стадии отщепление двух атомов углерода. Это, возможно, и объясняет тот факт, что природные жирные кислоты содержат четное число атомов углерода.

Белки поставляют организму вещества, необходимые для роста и восстановления тканей, а также для синтеза ферментов и некоторых гормонов (см. разд. 28.7). Питательная ценность бел-

ковой пищи определяется наличием в ней аминокислот. Аминокислоты, которые не синтезируются в организме, называются *незаменимыми*. Они неодинаковы для различных организмов. Человеческому организму необходимы десять незаменимых аминокислот; другие аминокислоты, требуемые для роста и восстановления тканей, могут синтезироваться из этих десяти. Следовательно, белки, содержащие незаменимые аминокислоты, гораздо важнее как питательные вещества, чем белки, не содержащие незаменимых аминокислот.

Усвоение белков происходит главным образом в желудке, где фермент пепсин гидролизует пептидные цепи белков. Образующиеся в результате этого аминокислоты всасываются в кровь вместе с небольшими количествами полипептидов и даже некоторых нетронутых белков. Эти белки, недостаточно переваренные под воздействием пепсина, накапливаются в крови и могут вызывать аллергические заболевания. Аллергическая реакция некоторых людей на клубнику, по-видимому, является результатом неправильного пищеварения.

Приведенная на рис. 28.6 диаграмма Фроста (см. разд. 16.6) для углерода и некоторых распространенных органических соединений показывает, что кислородсодержащие соединения углерода обладают большей свободной энергией, чем элементарный углерод и углеводороды. Для большинства приведенных на этой диаграмме простейших функциональных групп значения свободной энергии соответствуют pH = 7, что приблизительно отвечает типичным биологическим условиям. Соединения одинакового типа, но с бóльшими алкильными группами имеют меньшую свободную энергию. Например, так обстоит дело с метанолом и этанолом. Следует отметить, что положение ацетона на диаграмме соответствует степени окисления углерода +2: это отвечает только среднему атому углерода (с него обычно начинаются реакции, в которые вступает ацетон). На диаграмме проведена штриховая линия, указывающая градиент восстановительной полуреакции $O_2 — H_2O$.

Большинство органических кислородсодержащих соединений термодинамически неустойчиво по отношению к образованию углерода и углеводородов. Это объясняет происхождение горючих ископаемых (угля, нефти и природного газа), образовавшихся в условиях отсутствия кислорода. Большой градиент полуреакции $O_2 — H_2O$ показывает, что практически любое органическое вещество должно легко окисляться в CO_2 газообразным кислородом. Такое окисление может протекать путем горения либо в результате медленного биологического процесса.

В биологических системах происходят многие другие взаимопревращения органических соединений, в результате которых уменьшается свободная энергия. В качестве примера, иллюстрируемого рис. 28.6, можно привести разложение сахара на этанол и диоксид углерода, которое катализируется дрожжами:

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{дрожжи}} 2CO_2 + 2C_2H_5OH.$$

Еще больший интерес представляет способность биологических систем использовать солнечную энергию или энергию,

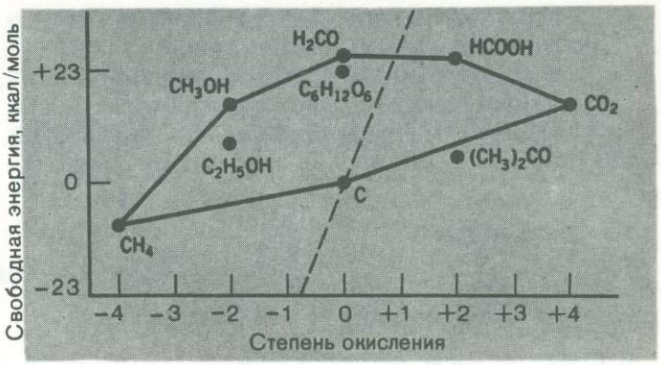


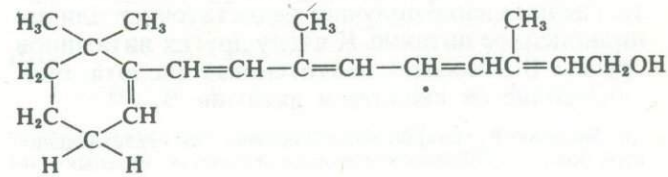
Рис. 28.6. *Диаграмма Фроста для типичных органических соединений.*

выделяемую в процессе метаболизма, для синтеза сложных молекул из простых веществ (см. разд. 28.8).

28.7. Витамины и гормоны

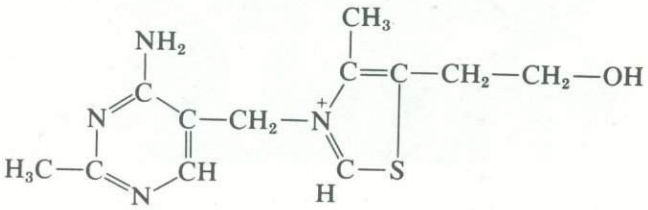
Помимо воды и некоторых минеральных веществ (фосфора, калия, иода, серы, кальция, железа и т. д.), которые здесь не будут рассматриваться, существуют еще два типа веществ, жизненно необходимых для организма. Речь идет о витаминах и гормонах — биохимически активных веществах, которые, присутствуя в организме в малых количествах, регулируют многие важные функции. При недостатке в организме того или иного витамина возможно развитие тяжелых болезней; примером может служить бери-бери. Хотя биохимические механизмы действия этих веществ очень сложны и точно не выяснены, строение их удалось установить. Рассмотрим ряд подобных примеров.

Витамин А вырабатывается только в животных организмах, однако животные синтезируют его из растений, содержащих *предшественники* этого вещества. Так, морковь и шпинат, в состав которых входят окрашенные вещества, называемые каротинами, поставляют организму человека значительные количества провитамина А. Молоко, сыр, масло и яйца содержат непосредственно витамин **А**; кроме того, он входит (обычно в большой концентрации) в некоторые масла, содержащиеся в печени рыб. Однако во всех этих продуктах витамин А образуется за счет каротина растений, которыми питаются животные. Витамин А представляет собой спирт со структурой



который может накапливаться в печени при его этерификации жирными кислотами.

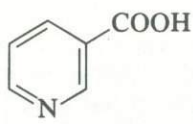
Витамины группы В представляют собой азотсодержащие вещества, которые обычно попадают в организм в составе таких продуктов питания, как мясо, дрожжи и печенка. Витамин B_1,



тиамин, был вообще первым витамином, который удалось обнаружить. Его открытие явилось результатом комплексных исследований заболевания бери-бери, выполненных около 1900 г. Бери-бери редко встречается в западных странах, но очень распространена на Востоке. Было установлено, что рисовая шелуха, которую жители Востока обычно удаляют из риса — основы их пищи,— способна излечивать это заболевание. Это открытие позволило предположить, что бери-бери вызывается недостатком в пище какого-то особого вещества, содержащегося в рисовой шелухе, и что недостаток других подобных веществ может служить причиной иных заболеваний. В 1911 г. было предложено называть такие вещества *витаминами*. Тиамин был окончательно выделен в 1926 г.

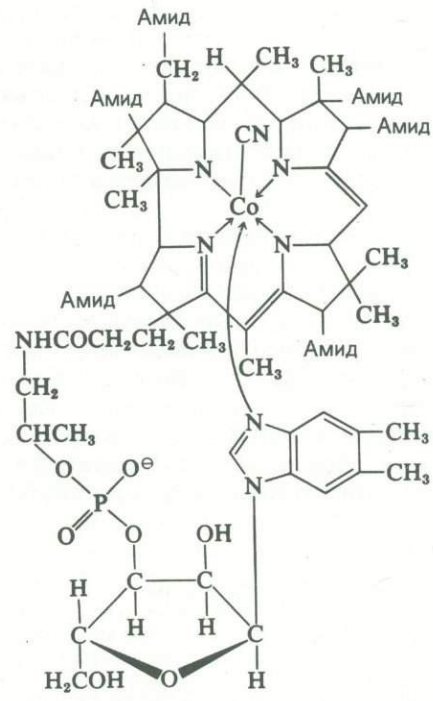
Витамин B_2, рибофлавин, является регулятором роста у некоторых животных, и его недостаток ведет к заболеванию кожи и полости рта. Витамин B_6 (пиридоксин и его гомологи) также служит регулятором роста, и его недостаток в пище вызывает замедление роста и кожные заболевания.

Никотиновая кислота, или ниацин, еще один витамин группы В,— довольно простое вещество, имеющее такую структуру:



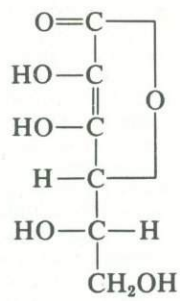
Недостаток ниацина приводит к заболеванию пеллагрой, распространенной во всех частях света, где население получает недостаточное или неполноценное питание. К числу других витаминов группы В относятся пантотеновая кислота, биотин, фолиевая кислота и витамин B_{12}.

Витамин B_{12} открыт совсем недавно; он играет решающую роль в поддержании нормального состава красных кровяных шариков. Строение этого витамина довольно сложно, однако многие входящие в состав молекулы B_{12} группы и радикалы уже знакомы нам по прежним разделам этой книги. Попытайтесь узнать некоторые из них!



Амид = $—CH_2CH_2CONH_2$

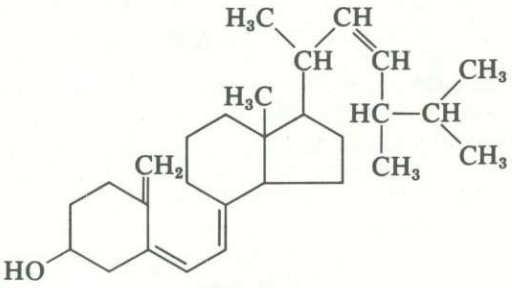
Витамин С, аскорбиновая кислота, обладает структурным сходством с шестичленными сахарами



Отсутствие в пище витамина С, который обильно содержится в цитрусовых и шиповнике, приводит к развитию цинги. Этот витамин регулирует метаболизм железа и некоторых аминокислот. Даже при достаточном количестве железа в пище в случае недостатка витамина С оно полностью не усваивается. Этот пример иллюстрирует сложность диагностики заболеваний, вызванных неполноценным питанием, и показывает, что биохимические процессы тесно связаны между собой. Характерно, что индивидуальная потребность

в витаминах варьирует в очень широких пределах.

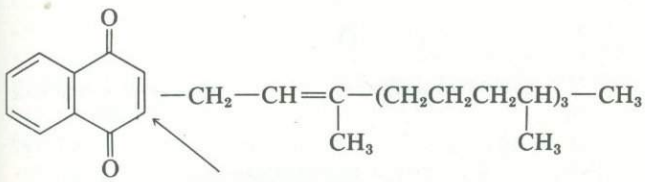
Витамины группы D используются для лечения и профилактики рахита. Примером может служить витамин D_2



Витамин D_2

который образуется под действием солнечного света из веществ-предшественников, содержащихся в коже. В условиях отсутствия солнечного света или другого ультрафиолетового излучения человек должен получать с пищей некоторое (но не слишком большое) количество витаминов этой группы.

Витамин E необходим для поддержания нормальной функции органов размножения, а витамин K, иногда называемый антигеморрагическим фактором, ответствен за нормальное свертывание крови. По-видимому, способность последнего обеспечивать нормальное свертывание крови обусловлена наличием в его структуре двух атомов кислорода, находящихся в пара-положениях одного из шестичленных углеродных циклов (хиноидная структура). Эффективным синтетическим препаратом, обеспечивающим нормальное свертывание крови, является менадион, который отличается от витамина K отсутствием одной из боковых цепей:

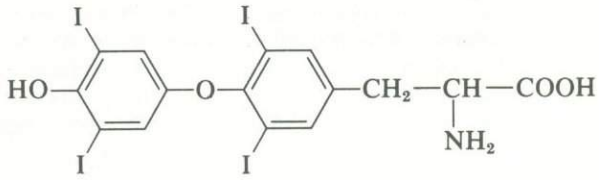


менадион

Витамин K имеет боковую цепь в этом положении

Эндокринные железы, называемые так из-за отсутствия у них выводных протоков, выделяют свои продукты — гормоны — непосредственно в кровоток. Активность каждой из этих желез сложным образом зависит от активности других желез. Гормоны не накапливаются в организме, а непрерывно выделяются в небольших количествах и служат для регулирования различных биохимических процессов в организме.

Щитовидная железа, например, выделяет среди других гормонов тироксин, который представляет собой аминокислоту

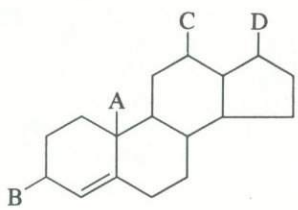


По-видимому, этот гормон в большей мере осуществляет контроль за окислительными процессами, чем за синтезом веществ в процессе метаболизма. Другими словами, тироксин оказывает влияние на количество энергии, выделяемое при усвоении пищи.

Гормоны гипофиза регулируют в основном образование ряда других гормонов. У человека избыточное количество гормонов, выделяемых гипофизом, вызывает гигантизм. Некоторые гормоны гипофиза регулируют лактацию, другие ответственны за развитие мужских и женских половых признаков, а третьи влияют на функцию гладких мышц, в частности вызывают родовые схватки. Гормоны гипофиза представляют собой полипептиды, т. е. их аминокислотный состав в большинстве случаев уже установлен.

Другие эндокринные железы — надпочечники, поджелудочная железа и половые железы — выполняют в организме различные функции, например стимулируют расщепление гликогена для получения энергии или регулируют функции мужских и женских органов.

Одним из наиболее распространенных в США противозачаточных средств является вещество, которое по своему строению подобно витамину D. Оба эти соединения относятся к большой группе веществ, называемых стероидами. Их скелет представляет собой структуру из четырех циклов с различными боковыми группами, обычно присоединенными в положениях A, B, C и D:



Если

$A = CH_3$, $B = O$, $C = CH_3$ и $D = OH$,

то стероид представляет собой гормон тестостерон, который регулирует развитие мужских половых признаков. У женско-

го полового гормона эстрогена

A = H, B = OH, C = CH_3 и D = OH.

Поразительно, что два столь сходных между собой гормона ответственны за то, что девушки становятся так непохожими на юношей!

Гормоны гестогены регулируют периодическое выделение яичек яичником. В синтетическом гестогене прогестероне

A = CH_3, B = H, C = CH_3 и D = $-C(C{\equiv}CH)(OH)-$

Внутривенное введение этого гормона задерживает выделение яичек яичником. Гестоген в виде пилюль содержит этистерон, в котором

A=H, B=O, C=CH_3 и D = $-C(C{\equiv}CH)(OH)-$

Можно лишь поражаться причудливой химии человеческого организма, где биологические реакции на почти одинаковые вещества могут столь сильно отличаться друг от друга!

28.8. Фотосинтез

Разработка метода меченых атомов (см. гл. 24) и других изощренных лабораторных методов исследования позволила раскрыть тайну способности растений запасать солнечную энергию в форме углеводов, жиров и белков. В качестве исходных веществ при этом используются диоксид углерода и вода, и в самых общих чертах процесс фотосинтеза может быть описан уравнением

$$6CO_2 + 6H_2O + \text{Световая энергия} \xrightarrow{\text{хлорофилл}} \underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + 6O_2.$$

В процессе фотосинтеза световая энергия поглощается хлорофиллом — белковым веществом, которое существует в двух формах — зелено-голубой и желто-зеленой. Эти разновидности хлорофилла легко отделить друг от друга методом колоночной хроматографии. Их строение напоминает строение гема в гемоглобине, но отличается тем, что вместо атома железа они содержат атом магния (см. рис. 23.17).

Ранние стадии механизма фотосинтеза включают так называемые световую и темновую реакции. При световой реакции кислород, высвобождаемый в процессе фотосинтеза, по-видимому первоначально принадлежал воде, расщепляемой акцептором (хлорофиллом), который активирован световой энергией (рис. 28.7). Затем водород восстанавливает фермент никотинамидадениндинуклеотид (НАД$^+$), в результате чего образуются

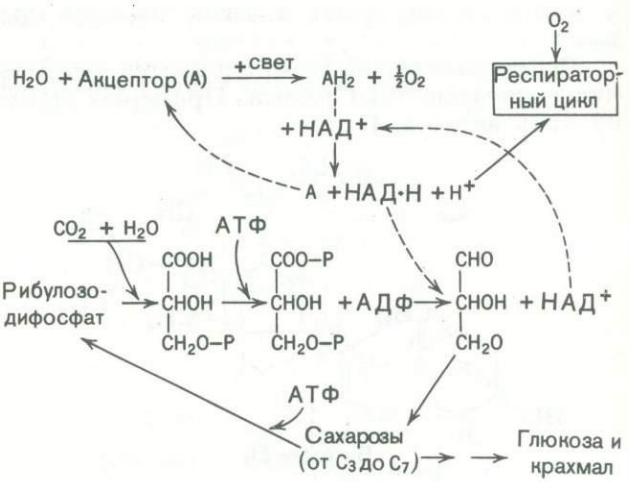
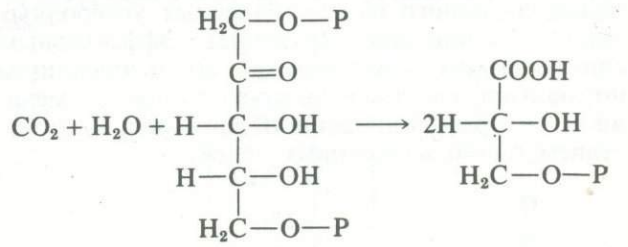


Рис. 28.7. *Первичные стадии фотосинтеза.*

НАД·H и H^+. Затем НАД·H может принимать участие в цикле синтеза углеводов либо окисляться в одной из реакций, связанных с процессом дыхания.

После того как образуется НАД·H, восстановление CO_2 происходит в отсутствие света. На этой стадии CO_2 и H_2O реагирует с рибулозодифосфатом, в результате чего образуются две молекулы фосфоглицериновой кислоты



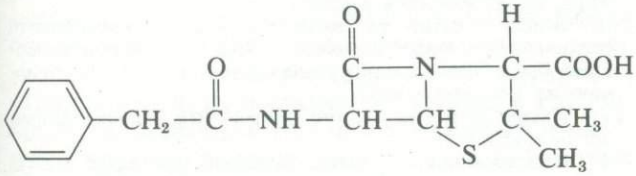
(в этих формулах P означает фосфатную группу, H_2PO_3—). Фосфоглицериновая кислота присоединяет вторую фосфатную группу от фермента аденозинтрифосфата (АТФ), а этот продукт восстанавливается с помощью НАД·H в фосфотриозу, которая участвует в цикле, куда вовлекаются различные сахара с числом углеродных атомов от 3 до 7. Продуктами этого цикла являются АТФ и фруктозофосфат, а последний превращается затем в глюкозу и крахмал. Процесс фотосинтеза включает много побочных реакций и взаимосвязанных циклов, которые не показаны на рис. 28.7.

28.9. Лекарственные препараты

Еще со времен Парацельса, жившего в XIV в., предпринимались большие усилия, чтобы найти химические вещества, способные облегчить человеческие страдания. В наше время фармацевтическая химия выросла в крупную отрасль промышленности, которая занимается поиском и производством лекарственных препаратов.

В этой области тесно переплетаются различные естественные науки, включая химию, биохимию, микробиологию, физиологию и медицину. Из-за ограниченного объема этой книги мы можем коснуться лишь нескольких примеров, которые помогут получить представление о химии лекарственных препаратов.

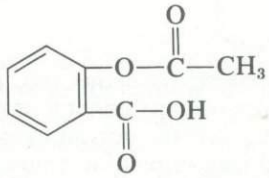
Одним из выдающихся примеров современных лекарственных препаратов может служить пенициллин. Было замечено, что некоторые виды плесневых грибов подавляют рост бактериальных колоний. В 1929 г. английский ученый Александр Флеминг выделил активный компонент такой плесени — определенное органическое вещество, убивающее бактерии, например такие бактерии, которые вызывают воспаление легких или стрептококковые инфекции. Пенициллин обладает структурой, состоящей из уже известных нам групп:



В первое время пенициллин был чрезвычайно дорогим лекарством. Его и сейчас получают из плесени, так как это намного дешевле прямого синтеза. Но в результате усовершенствования методов выращивания плесени и выделения из нее пенициллина стоимость его значительно уменьшилась и составляет лишь несколько центов для единичной дозы.

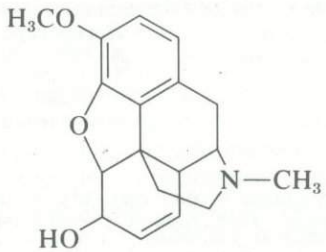
Сэр Александр Флеминг (1881 — 1955) был сыном бедного шотландского фермера. Однажды один богатый англичанин охотился в окрестностях фермы его отца и с ним произошел несчастный случай. Отец Флеминга буквально спас жизнь англичанину, и тот в благодарность устроил сына Флеминга в колледж. Такая возможность едва ли предоставилась бы сыну бедного фермера. Александр отправился в колледж изучать медицину и в 1908 г., по окончании Лондонского университета, получил диплом врача. Он специализировался по медицинской бактериологии и открыл лизоцим — фермент, содержащийся в слезах и слюне, который убивает микробов. В 1944 г. Флеминг получил дворянство и титул сэра за открытие пенициллина, который спас много человеческих жизней в годы второй мировой войны, а в 1945 г. ему была присуждена Нобелевская премия.

Среди лекарственных препаратов имеются также болеутоляющие, успокаивающие, возбуждающие и другие. Некоторые из них извлекают из растений, другие синтезируют по образцу природных соединений; кроме того, существуют чисто синтетические препараты, не имеющие аналогов в природе. Типичный представитель лекарств последнего типа — аспирин, синтез которого настолько несложен, что его часто включают в лабораторный практикум.



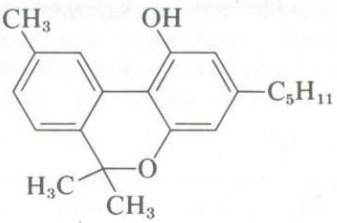
ацетилсалициловая кислота (аспирин)

Одно из классических болеутоляющих средств — морфин — еще с античных времен умели получать из опийного мака. В разных странах практикуется много различных способов употребления морфина. Этот наркотик способен полностью или частично снимать боли и получил поэтому широкое применение. Исходным сырьем для получения морфина служит опиум, в котором содержится свыше 20 алкалоидов (азотсодержащих органических оснований), причем на долю морфина приходится около 10% всего их количества. Морфин имеет следующее строение:

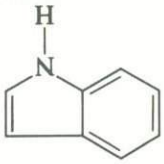


Кодеин, тебаин и героин по своей скелетной структуре близки к морфину, но отличаются от него тем, что в них группы —OH замещены на CH_3O— или CH_3CO— (ацетильная группа).

В настоящее время установлена структура большинства «экзотических» лекарственных средств. Например, активным компонентом индийской конопли, которую обычно у нас называют марихуаной, является тетрагидроканнибол, представляющий собой трициклическое соединение



Диэтиламид лизергиновой кислоты (ЛСД) представляет собой тетрациклическое соединение. Некоторые другие галлюциногены, например мескалин, серотонин и псилоцибин, родственны ЛСД, так как все они содержат индольную структуру



ЛСД — современное синтетическое вещество, но родственные ему соединения обнаружены в некоторых кактусах и грибах; этими источниками галлюциногенов люди пользовались в течение многих веков.

Упражнения

А

28.1. Дайте определения следующих понятий:
а) глюкоза,
б) фруктоза,
в) крахмал,
г) целлюлоза,
д) липид,
е) жир,
ж) жирная кислота,
з) аминокислота,
и) глицерилтристеарат,
к) мыло,
л) пептид,
м) белок.

28.2. Пользуясь структурными формулами, опишите полимерное строение крахмала и целлюлозы и объясните, чем эти два вещества отличаются друг от друга.

28.3. Объясните значение следующих терминов:
а) витамин,
б) аскорбиновая кислота,
в) витамин А,
г) гормон,
д) фотосинтез,
е) тироксин,
ж) никотиновая кислота,
з) витамин К,
и) ДНК,
к) нуклеиновая кислота.

Б

28.4. Молекула глюкозы содержит четыре асимметрических атома углерода. Пользуясь структурными формулами, покажите, что имеется шестнадцать сахаров, которые являются изомерами глюкозы.

28.5. Объясните, почему глюкоза обладает способностью восстанавливать серебро из $Ag(NH_3)_2^+$, образующее серебряное зеркало, а сахароза не обладает такой способностью.

28.6. Составьте уравнение реакции омыления жира $C_3H_5(OOCC_{15}H_{31})_3$ гидроксидом калия KOH.

28.7. Составьте структурную формулу полипептида, содержащего следующие звенья (в том порядке, как они перечислены):
валин – глицин – аланин – фенилаланин.

28.8. Объясните, как экспериментально устанавливается изоэлектрическая точка (pH) аминокислоты.

28.9. Можно ли определить точку нейтрализации при титровании аминокислоты стандартным основанием и каков смысл этой точки? Дайте подробное объяснение.

28.10. Опишите состав РНК и ДНК.

28.11. Составьте уравнения, описывающие расщепление крахмала, белков и жиров в процессе пищеварения в организме человека, в предположении, что для этого имеются необходимые условия.

28.12. В чем заключается основное отличие между световой и темновой реакциями фотосинтеза?

В

28.13. Возможно ли, по-вашему, чтобы при разрезании куска дерева или бумаги произошло механическое разъединение молекул целлюлозы на две части? Если допустить такую возможность, что должно произойти со вновь образовавшимися концами «свежеразрезанной» молекулы?

28.14. Когда сливочное масло становится прогорклым, от него исходит сильный запах масляной кислоты. На основании этого факта укажите вероятную формулу жира, образующегося в сливочном масле.

28.15. Жиры обычно не являются высокополимерными соединениями. Какое изменение структуры жиров позволило бы образовываться высокополимерному соединению из типичного жира?

28.16. Каким образом можно определить молекулярный вес белка?

28.17. Кратко опишите, каким образом, используя метод меченых атомов можно установить, образуется ли O_2 в процессе фотосинтеза из воды или из диоксида углерода.

Список литературы

1. *Eckert J. M.*, "Mobius Molecules", J. Chem. Educ., **50** (7), 458—459 (1973). Мёбиусовские молекулы; о структуре молекул ДНК.
2. *Schneller S. W.*, "Nitrogen Fixation", J. Chem. Educ., **49** (12), 786—789 (1972). Связывание атмосферного молекулярного азота в ходе биологических процессов.
3. *Olby R.*, "The Macromolecular Concept in Molecular Biology", J. Chem. Educ., **47** (3), 168—174 (1970). Представления о макромолекулах в молекулярной биологии. Установление структуры ДНК на основе использования законов структурной, коллоидной и полимерной химии.
4. *Crick F. H. C.*, "The Genetic Code", Scientific American, **207** (4), 66 (1962). Генетический код. Установление кода, с помощью которого молекула ДНК сохраняет и передает генетическую информацию.

29. КОЛЛОИДЫ И ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ

До сих пор мы рассматривали все вещества с двух позиций. С одной стороны, в поле нашего зрения находились образцы твердых веществ весом в несколько граммов, жидкости объемом в несколько миллилитров или измеримые объемы газов. С другой стороны, мы интересовались микроскопической структурой этих веществ, т. е. атомами, ионами и молекулами. Между этими двумя пределами имеется область, к которой относятся частицы промежуточного размера — между величиной видимых частиц и атомными размерами. О веществах, относящихся к этой области, принято говорить, что они находятся в коллоидальном состоянии. Особенность подобного состояния веществ заключается в том, что ему присущи свойства, не наблюдаемые ни у макроскопических объектов, ни у полностью диспергированных молекул. Кусок металла может состоять из атомов только одного сорта, однако те из них, которые находятся на его поверхности, краях и углах, отличаются от атомов в глубине металла, поскольку они не со всех сторон окружены другими подобными им атомами. Поэтому атомы на поверхности металла не полностью насыщают свои валентные потребности и, следовательно, при первой же возможности способны вступать в реакцию с атомами других типов или молекулами, находящимися вблизи данной поверхности. Например, хорошо известная инертность алюминия, металла с довольно высоким окислительным потенциалом, является всего лишь иллюзией. Поверхностные атомы алюминия быстро реагируют с атмосферным кислородом, образуя плотно прилегающий к металлу слой оксида алюминия, который защищает находящуюся под ним толщу металла. Без этого плотного покрытия из оксида алюминия алюминиевый самолет растворился бы, попав в первый же сильный дождь.

29.1. Коллоиды и поверхности

Коллоид можно определить как дисперсную систему из двух или большего числа фаз, которая характеризуется большим отношением площади поверхности или границы раздела фаз к массе диспергированной фазы. Практической характеристикой коллоида является размер диспергированных частиц — их диаметр должен быть в пределах от 50 до 2000 Å. Это означает, что если частицы твердого вещества, жидкости или газа диаметром такого порядка диспергированы в какой-либо среде, то мы имеем дело с коллоидной системой.

Рассмотрим, насколько увеличивается поверхность при коллоидной дисперсии. Начнем с рассмотрения твердого образца, имеющего форму куба с ребром длиной 1 см. Его поверхность равна $6 \cdot 1$ см^2. Если разделить этот куб на 1000 одинаковых кубиков, с длиной ребра каждого 0,1 см, суммарная площадь их поверхности составит $1000 \cdot 6 \cdot 0{,}01$ см^2, т. е. 60 см^2. Если бы мы разделили исходный куб на одинаковые кубики с длиной ребра $1 \cdot 10^{-6}$ см, т. е. получили бы частицы коллоидного размера, суммарная площадь поверхности твердого вещества в таком состоянии оказалась бы равной $10^{18} \cdot 6 \cdot 1 \cdot 10^{-12}$ см^2, или $6 \cdot 10^6$ см^2 (600 м^2). Столь большая площадь поверхности вещества, полученного из исходного куба с площадью поверхности всего 6 см^2, характеризует величину отношения площади поверхности к массе образца и показывает, что площадь поверхности вещества зависит от размеров его частиц.

Поскольку частицы коллоида имеют размеры, промежуточные между молекулярными и видимыми частицами, нетрудно понять, что коллоид может быть получен в результате когезии (слипания) множества небольших молекулярных частиц либо путем диспергирования массивного образца вещества при его размалывании и раздроблении. Примером первого способа является следующий опыт. Добавим несколько капель кислоты в разбавленный раствор тиосульфата натрия. Выделяющаяся при этой реакции нерастворимая свободная сера

$$S_2O_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow S\downarrow + H_2O + SO_2\uparrow$$

собирается в мельчайшие кластеры, или агрегаты. Эти кластеры серы коллоидных размеров при-

дают раствору ту или иную окраску—синюю, желтую и даже красную—в зависимости от величины частиц, до которых вырастают кластеры. Коллоидное золото легко получается при восстановлении иона трехвалентного золота в теплой воде

$$2AuCl_4^- + 3H_2O \rightarrow 2Au + 8Cl^- + 6H^+ + 3O_2 .$$

Коллоидные частицы золота не кажутся желтыми, как обычное металлическое золото,—вместо этого раствор приобретает темно-пурпурную окраску. Коллоидный раствор золота («кассиев пурпур») настолько устойчив, что может не оседать очень долго. Один из таких растворов, приготовленный более ста лет назад Фарадеем, до сих пор находится в прекрасном состоянии.

Примерами получения коллоидов из массы вещества могут служить образование тумана из воды в «атомизаторах» для увлажнения воздуха, возникновение пыли при нормальном изнашивании резиновых автопокрышек на мостовой, а также размалывание сухих красок в коллоидной мельнице. Поразительным примером подобного процесса является извержение индонезийского вулкана Кракатау в 1883 г., выбросившего в атмосферу около 16 кубических километров расплавленной лавы, камней, грязи и пыли. При этом образовалось такое большое количество коллоидных частиц, что из-за них в течение нескольких лет по всему свету наблюдались солнечные закаты удивительно причудливой окраски. Причина наличия окраски у коллоидных систем рассматривается в разд. 29.5.

Коллоиды часто классифицируют по агрегатному состоянию дисперсной, или рассеянной, фазы и по состоянию дисперсионной среды, или непрерывной фазы, как это показано в табл. 29.1. Дымы могут состоять из жидких частиц, например дымы, образующиеся при частичном сгорании веществ растительного происхождения, либо из твердых частиц в форме углерода или золы. И в том, и в другом случае частицы дыма диспергированы в воздухе, образуя коллоид.

Помимо двух фаз—рассеянной и непрерывной,—в состав коллоида всегда входит еще третий компонент. Этот компонент обычно содержится в коллоиде в очень небольших количествах и сосредоточен на поверхности раздела между двумя фазами. Он образован ионными или молекулярными частицами, адсорбированными на поверхности раздела фаз, в частности, по той причине, что эта поверхность обладает определенной энергией. Форму энергии, присущую поверхности раздела фаз, принято называть *поверхностной энергией*. В следующем разделе мы подробнее познакомимся с этой особой формой энергии.

Таблица 29.1. *Типы коллоидных систем*

Коллоидная система	Название	Примеры
Жидкость, диспергированная в газе	Аэрозоль	Туман, дымка
Твердое вещество, диспергированное в газе	Аэрозоль	Дым, пыль
Газ, диспергированный в жидкости	Пена	Взбитые сливки
Жидкость, диспергированная в жидкости	Эмульсия	Молоко, майонез
Твердое вещество, диспергированное в жидкости	Золь	Au, S, Fe_2O_3, AgCl в воде
Газ, диспергированный в твердом веществе	Гель	Седые волосы
Жидкость, диспергированная в твердом веществе	Гель	Желе, жемчуг
Твердое вещество, диспергированное в твердом веществе	Гель	Некоторые сплавы и минералы

29.2. Поверхностная энергия

Всем хорошо известны следующие факты: вода образует капли, но эти капли не проникают сквозь крошечные дырочки в ткани зонтика; водяные пауки удерживаются на поверхности воды невидимой пленкой; одни жидкости могут смачивать стенки сосуда (вода в стеклянном цилиндре), а другие не смачивают их (ртуть в барометрической трубке). Все эти факты свидетельствуют о том, что поверхность жидкости обладает особой энергией. В гл. 11 было показано, что поверхностная энергия жидкости, иногда называемая *поверхностным натяжением*, объясняется неравенством межмолекулярных сил, действующих со всех сторон на молекулы поверхностного слоя жидкости. Поверхностное натяжение является количественной мерой энергии, необходимой для образования 1 $см^2$ новой поверхности.

Этой энергией и объясняется возникновение силы, которая удерживает на поверхности воды водяного паука, а также придает капле дождя сферическую форму. Сферическое тело имеет наименьшую площадь поверхности при заданном объеме, а поверхностное натяжение стремится сделать площадь поверхности как можно меньшей, и этим объясняется сферическая форма капель. По той же причине приобретают сферическую форму мыльные пузыри. Поверхностное

натяжение препятствует любому искажению формы поверхности жидкости, которое увеличивает ее площадь, и если вес водяного паука не превышает поверхностного натяжения воды (72,75 дин/см), это насекомое может бегать по воде. Данные о величине поверхностного натяжения различных жидкостей приведены в табл. 29.2.

Представим себе, что в процессе эволюции видов максимальный вес водяного паука ограничивался лишь поверхностным натяжением воды. Допустим, что суммарная линейная депрессия (длина края прогибаемой поверхности) воды под лапками паука равна 10 см. Тогда вес паука mg не должен превышать силу, равную 10 см · 72,75 дин/см. Учитывая, что $g = 980$ см/с^2, находим $m = 727{,}5$ г·см·с$^{-2}$/980см·с$^{-2}$ = 0,75 г. Такова максимальная масса, которую способно выдержать поверхностное натяжение воды (при линейной депрессии 10 см), и эта величина является верхним пределом массы водяного паука. Поверхностное натяжение морской воды несколько больше, чем у пресной воды. Может быть, и водяные пауки, живущие на морском берегу, больше тех, что живут на берегах рек?

Если жидкость смачивает стенки сосуда, поверхностное натяжение заставляет изгибаться ее поверхность. Как показано на рис. 11.4, вода поднимается в стеклянной капиллярной трубке, а ртуть, не смачивающая стенки стеклянной трубки, наоборот, опускается в стеклянном капилляре.

Твердые вещества также обладают поверхностной энергией, которая обусловлена во многом теми же причинами, что и у жидкостей, однако экспериментальное измерение поверхностной энергии твердых веществ не удается осуществить с той же точностью, как у жидкостей. Поверхностную энергию твердого вещества оценивают, определяя различие между теплотами растворения мелких и крупных кристаллов одного и того же вещества, поскольку мелкие кристаллы, обладающие большей поверхностной энергией, при растворении выделяют большее количество тепла.

Таблица 29.2. *Поверхностное натяжение некоторых жидкостей*

Жидкость	Поверхностное натяжение[a], эрг/см^2 или дин/см	Температура, °С
Вода	72,75	20
Этиловый спирт	22,75	20
Ртуть	480,3	0
Железо	826	1225
Медь	1120	1140
Золото	~ 1000	1120

[a] Поскольку поверхностное натяжение имеет размерность энергия/площадь = сила · длина/длина^2 = сила/длина, его можно определить еще и как силу, действующую вдоль поверхности и приходящуюся на единицу длины края жидкости. – *Прим. перев.*

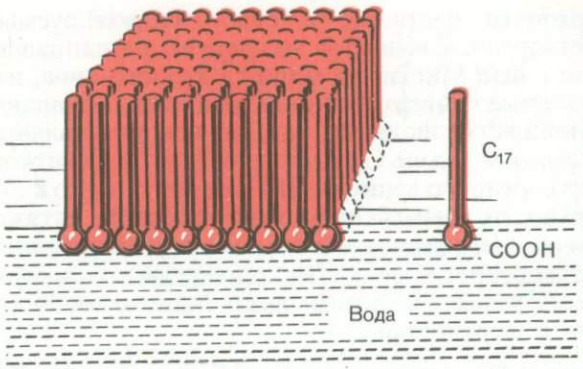


Рис. 29.1. *Ориентация молекул стеариновой кислоты на поверхности воды.*

На поверхности жидкости может происходить явление, называемое *растеканием* или *миграцией*. Примером может служить растекание капли масла на воде с образованием тонкого слоя масла, отсвечивающего всеми цветами радуги. Явление растекания дает чрезвычайно простую возможность измерения размеров молекул. Если, например, разбавленный раствор стеариновой кислоты $C_{17}H_{35}COOH$ в бензоле растекается по поверхности воды, то после испарения бензола на ней образуется плотноупакованный мономолекулярный слой стеариновой кислоты. Молекулы стеариновой кислоты обладают полярным и неполярным концами и вследствие этого ориентируются упорядоченным образом на поверхности воды (рис. 29.1). Полярный конец каждой молекулы направлен в сторону поверхности воды, а неполярный конец ориентируется перпендикулярно ее поверхности. Растекание ограничено притяжением между молекулами стеариновой кислоты, и поэтому мономолекулярный слой после образования остается практически неизменным. Размеры образовавшегося при растекании мономолекулярного слоя легко установить, предварительно покрыв жидкость тонким слоем талька или пробковой пыли. Слой стеариновой кислоты отталкивает хорошо заметный слой пыли, и это позволяет определить границы мономолекулярного слоя.

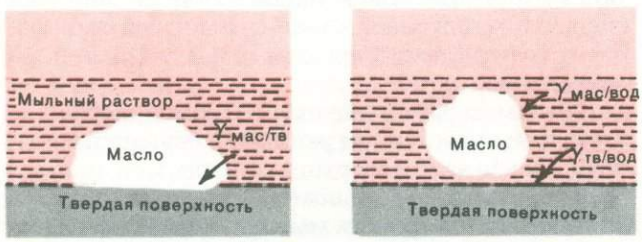
Другим характерным свойством поверхности жидкости является миграция молекул растворенного вещества к поверхности жидкости или, наоборот, от нее. В мыльном растворе наблюдается большая концентрация мыла на поверхности, чем в толще раствора; в соляном растворе происходит обратное явление. Как правило, сильно гидратируемые ионные частицы мигрируют от по-

верхности раствора, а слабо гидратируемые растворенные вещества мигрируют по направлению к ней. Многие из веществ второго типа, называемые «поверхностно-активными», обладают моющими свойствами, или, как говорят, являются *детергентами*. Соотношение между избытком растворенного вещества (Г), мигрирующего к поверхности, и изменением поверхностного натяжения ($d\gamma/dc$) в результате изменения концентрации растворенного вещества определяется *уравнением Гиббса* — одним из важнейших законов химии поверхностей:

$$-\Gamma = \frac{d\gamma}{dc}\frac{c}{RT}. \qquad (29.1)$$

В этом уравнении c — концентрация раствора, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура. Уравнение Гиббса показывает, что если $d\gamma/dc$ отрицательно, Г положительна и концентрация раствора в приповерхностном слое больше, чем в толще раствора. Для растворов веществ, где $d\gamma/dc$ является положительной величиной, справедливо обратное утверждение. Такие поверхностно-неактивные вещества вызывают небольшое увеличение поверхностного натяжения воды.

Моющее действие различных растворов заключается в удалении с твердой поверхности масел и жирной грязи в результате протекания явлений, характерных для химии поверхностей. При растворении в воде хорошего детергента свободная энергия поверхности раздела масла и твердого вещества оказывается больше суммы свободных энергий поверхностей раздела масла и воды, а также твердого вещества и воды (рис. 29.2). Но поскольку любая система обладает способностью самопроизвольно переходить в состояние с минимальной свободной энергией, раствор детергента постепенно вытесняет масло с поверхности твердого вещества. Наиболее распространенный детергент — обычное мыло — обладает моющими свойствами именно по этой причине.



$$\gamma_{мас/тв} > \gamma_{мас/вод} + \gamma_{тв/вод}$$

Рис. 29.2. *Механизм моющего действия мыла.*

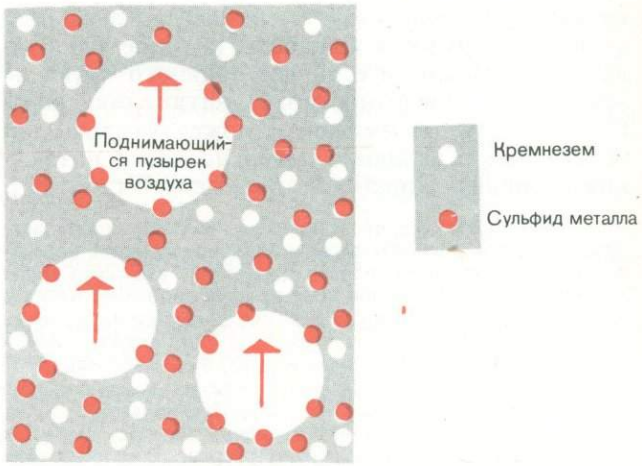


Рис. 29.3. *Обогащение руды методом флотации.*

Наличие поверхностной энергии на границе раздела газовой, жидкой и твердой фаз используется в промышленном процессе, называемом *флотацией*. Целью этого процесса является разделение компонентов твердых смесей, каковыми оказываются обычно руды многих металлов. Руду размалывают до размера частиц порядка 0,1 мм, а затем размешивают в воде, куда добавляют по крайней мере два специальных растворяемых вещества. Одно из них, обладающее избирательными смачивающими свойствами, называется собирателем или коллектором; оно изменяет поверхностное натяжение воды таким образом, чтобы вода полностью смачивала ненужные твердые вещества и лишь частично смачивала ценные твердые компоненты смеси. Второе вещество, растворяемое в воде и называемое пенообразователем, добавляется в нее для получения неустойчивой пены при пропускании через водную смесь потока воздуха. Пузырьки воздуха подхватывают ценные компоненты руды и поднимаются вверх, что позволяет получить обогащенную смесь. Ненужные компоненты руды (пустая порода) остаются в жидкости и могут быть удалены из нее (рис. 29.3).

29.3. Адсорбция на поверхности

Мы уже знаем, что на поверхности жидких и твердых веществ существуют несбалансированные силы. В частности, на поверхности твердых веществ имеются несбалансированные силы, обусловленные неполным насыщением валентных потребностей поверхностных атомов. Вполне естественно поэтому, что такие поверхности взаимодействуют с прилегающими к ним фа-

зами, и это взаимодействие может проявляться как физическая адсорбция либо как хемисорбция. На рис. 29.4, где схематически изображено поперечное сечение поверхности металла, видно, что ненасыщенные валентные связи поверхностных атомов и наличие неровностей на поверхности металла обусловливают хемисорбцию атомов водорода. Энергия хемисорбции обычно составляет 40—100 ккал на моль адсорбируемого вещества. Хемисорбированный слой, как следует из этих данных, довольно устойчив.

В отличие от хемисорбции физическая адсорбция основана главным образом на вандерваальсовом взаимодействии между поверхностью твердого вещества и ее окружением. Поэтому теплота адсорбции нередко составляет всего 10 ккал на моль адсорбированного вещества, и вследствие этого адсорбированный слой легко отделяется от поверхности. Одним из полезных применений физической адсорбции является измерение площади поверхности мелкоразмолотых порошков. Для этого измеряют количество газа, необходимое для образования мономолекулярного слоя на твердой поверхности, и, если известна площадь поперечного сечения адсорбированных молекул, на основании этих данных можно установить площадь поверхности твердого вещества. Например, адсорбируемая на твердой поверхности молекула азота обычно занимает площадь 16,2 $Å^2$. Если 55 мл N_2 (при нормальных условиях) адсорбируются в виде мономолекулярного слоя на 1 г древесного угля, то нетрудно подсчитать, что удельная поверхность

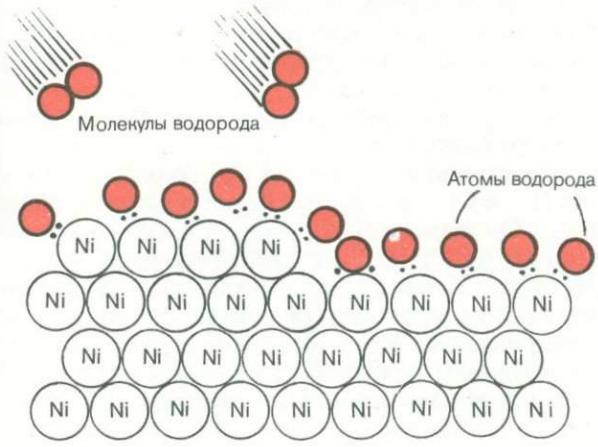


Рис. 29.4. *Хемисорбция водорода на поверхности*

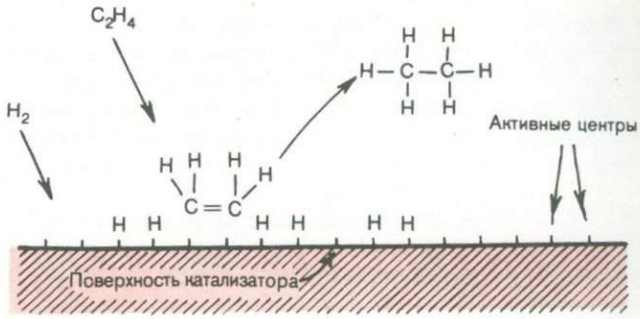


Рис. 29.5. *Механизм действия твердого катализатора.*

древесного угля равна

$$\frac{55 \text{ мл}}{22413 \text{ мл}} \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23} \cdot 16{,}2 \text{ Å}^2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2/\text{Å}^2 = 239 \text{ м}^2/\text{г}.$$

Поверхностная адсорбция играет чрезвычайно важную роль в механизме действия многих катализаторов. Твердый катализатор обычно служит поверхностью, на которой адсорбируются молекулы и где они затем реагируют друг с другом. Например, гидрирование двойной углерод-углеродной связи значительно ускоряется в присутствии твердого катализатора типа никеля. Молекулы H_2 могут адсорбироваться на двух соседних активных центрах с достаточной энергией, чтобы произошел разрыв молекул водорода на отдельные атомы. Эти атомы способны затем присоединяться по двойным связям к соединениям углерода, которые также адсорбируются на поверхности катализатора. Последовательность таких стадий изображена на рис. 29.5. Гидрирование ненасыщенных жиров, каковыми являются растительные масла, осуществляется в промышленных масштабах с использованием никелевого катализатора.

В промышленном процессе Габера, применяемом для синтеза аммиака, введение катализатора способствует, по-видимому, таким важнейшим стадиям, как:

1) адсорбция N_2 и H_2;

2) превращение адсорбированных молекул в атомы (N и H);

3) реакции между атомами N и H

$$N + H \rightarrow NH,$$
$$NH + H \rightarrow NH_2,$$
$$NH_2 + H \rightarrow NH_3.$$

Превращение N_2 в 2N — наиболее трудная стадия в этой последовательности реакций — требует применения катализатора, способного осу-

ществить диссоциацию устойчивой молекулы N_2 и высвободить атомы N для последующей реакции. Таким образом, подходящий для этой реакции катализатор должен обладать поверхностью с довольно специфическими свойствами, чтобы на нем могли протекать эти превращения.

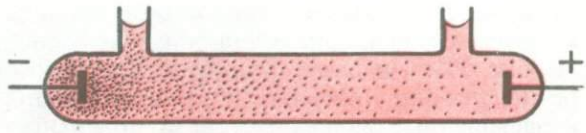


Рис. 29.7. *Кювета для проведения электрофореза.*

29.4. Электрические свойства поверхностей

Наличие несбалансированных сил, действующих на поверхностные молекулы, придает поверхности повышенную способность адсорбировать электрические заряды в форме ионов или электронов. По этой причине поверхности лишь в редких случаях остаются электрически нейтральными. Даже поверхность мебели настолько заряжена, что способна притягивать частицы пыли, несущие заряды противоположного знака.

Если в результате реакции между реагентами, образующими нерастворимый продукт, получается золь, поверхность коллоидных частиц адсорбирует преимущественно анионы либо катионы, в результате чего на коллоидных частицах появляются электрические заряды. Например, частицы золя гидратированного оксида железа притягивают положительные ионы, а пузырьки воздуха — отрицательные ионы. На рис. 29.6 схематически изображены подобные частицы и ионы, которые могут адсорбироваться на их поверхностях.

Наличие у коллоидных частиц электрических зарядов можно продемонстрировать, поместив золь в электрическое поле. Для этого следует погрузить в золь два электрода либо поместить золь в кювету типа изображенной на рис. 29.7. Если поместить в такую кювету золь из оксида железа, вблизи положительного электрода постепенно исчезает красная окраска, а на отрицательном электроде выделяется видимое количество

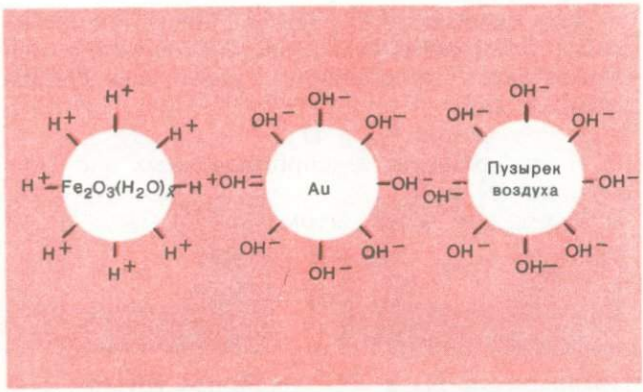


Рис. 29.6. *Электрические заряды, адсорбированные на частицах золя.*

гидроксида железа. Миграция заряженных частиц в электрическом поле называется *электрофорезом*; скорость миграции V частиц золя приближенно описывается соотношением

$$V = \frac{\zeta X D}{2\pi\eta}, \qquad (29.2)$$

где X — напряженность электрического поля в вольтах на сантиметр, D — диэлектрическая проницаемость среды, η — вязкость среды, а ζ — так называемый *дзета-потенциал*, который зависит от плотности зарядов, адсорбированных на частицах. Для устойчивых золей дзета-потенциал обычно находится в пределах 30—40 мВ. Если дзета-потенциал становится ниже 15 — 20 мВ, обнаруживается тенденция к оседанию золя и его коагуляции.

Разберемся в том, какую роль играют электрические заряды в стабилизации золя оксида железа. Добавление нескольких капель раствора $FeCl_3$ к кипящей воде приводит к появлению рубиново-красной окраски в результате протекания гидролиза

$$Fe^{3+} + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+.$$

В этой разбавленной системе нерастворимый гидроксид железа собирается в частицы коллоидных размеров, которые приобретают положительный заряд, адсорбируя ионы водрода из среды, где они диспергированы (рис. 29.6). Вследствие этого остальная часть раствора становится отрицательно заряженной, так как она содержит избыток анионов Cl^-. Электрический потенциал, возникающий в результате такого разделения ионов H^+ и Cl^-, и представляет собой дзета-потенциал. Он измеряется между слоем адсорбированных ионов H^+ и любой точкой в толще раствора. Ионы H^+, адсорбированные на коллоидной частице оксида железа, создают на ней электрический заряд, который может оказаться достаточным для отталкивания других одинаково заряженных коллоидных частиц. В этом случае золь приобретает устойчивость и не оседает.

Обычно при получении золя из оксида железа образуется больше ионов H^+, чем необходимо для возникновения достаточного дзета-потенциала. Избыток ионов H^+ и других ионных частиц

может быть удален путем помещения золя в полупроницаемый мешочек, который затем подвешивается в воде. Этот процесс называется *диализом* (рис. 29.8). Полупроницаемое вещество, из которого сделан мешочек, например целлофан, пергаментная бумага или мембраны животного происхождения, позволяет ионам диффундировать из золя во внешнюю среду, однако поры в мембране недостаточно велики, чтобы сквозь них могли пройти коллоидные частицы оксида железа; таким образом, часть ионов удаляется из золя. При продолжительном диализе из золя диффундирует столь большое количество ионов, что остающаяся в нем ионная концентрация оказывается недостаточной для создания необходимого дзета-потенциала, обеспечивающего устойчивость коллоидной системы. В тех случаях, когда это происходит, частицы золя перестают эффективно отталкиваться друг от друга, сближаются и коагулируют, в результате чего золь оседает из раствора.

Коагуляция золя может быть осуществлена также путем нейтрализации адсорбированных ионов, которые создают дзета-потенциал. Например, этого можно достичь добавлением к золю из оксида железа небольшого количества раствора какой-нибудь соли, скажем NaCl. Раствор Na_2SO_4 действует на золь из оксида железа приблизительно в 50 раз эффективнее эквимолярного количества раствора NaCl, а раствор $K_4Fe(CN)_6$ — почти в 100 раз эффективнее его. По-видимому, анионы, содержащиеся в растворе соли, противодействуют адсорбции ионов водорода на коллоидных частицах, причем, чем выше заряд анионов, тем более эффективно они снижают дзета-потенциал до точки коагуляции.



Рис. 29.8. *Кювета для проведения диализа.*

Аэрозоли, к числу которых относятся туманы, пыль и дымы, состоят из частиц, которые также могут быть электрически заряжены. Эффективная коагуляция подобных систем основана на принципе электрофореза. Обычно в этих целях аэрозоль сначала пропускают через электрическое поле с отрицательным потенциалом, что позволяет адсорбироваться на его частицах достаточно большим электрическим зарядам. Затем аэрозоль пропускают через поле с положительным электрическим потенциалом. Таков принцип действия осадителя Коттрелла (рис. 29.9), который используется в различных отраслях промышленности для удаления вредных коллоидных частиц (дыма) из задымленных газов, для извлечения ценных продуктов из отходов, выбрасываемых вместе с пылью или дымом, либо, наконец, для очистки от пыли воздуха на промышленных предприятиях и в служебных помещениях.

Таким образом, на устойчивость коллоидной системы решающим образом влияет величина электрических зарядов, адсорбированных на ее частицах. Все частицы одного золя несут на себе заряды одного знака, и их взаимное отталкивание препятствует, с одной стороны, коагуляции золя, а с другой стороны, его оседанию под действием силы тяжести. Однако частицы золя обладают некоторой способностью оседать на дне сосуда, даже если золь устойчив. В этом можно убедиться, если подсчитать частицы золя в двух его зонах, отстоящих друг от друга по вертикали. На рис. 29.10 схематически изображен такой подсчет на высоте h_1 и h_2. Отношение числа частиц n_1 и n_2 в кубическом сантиметре золя на этих двух высотах определяется *уравнением Перрена*

$$2{,}303\ \lg\frac{n_1}{n_2}=\frac{4}{3}\pi r^3 g(d-d_0)(h_2-h_1)\frac{N}{RT}. \qquad (29.3)$$

В этом уравнении g — ускорение силы тяжести, N — число Авогадро, член $(d-d_0)$ описывает плавучесть частиц, так как d — это плотность вещества, из которого состоят частицы, а d_0 — плотность среды. Установленное Перреном значение числа Авогадро, равное $7{,}05\cdot10^{23}$, было вычислено на основании данных, полученных из наблюдений над золем гуммигута — оранжевой, растворимой в спирте смолы, которую извлекают из растущего в юго-восточной Азии растения *garcinia* семейства зверобойных. Успех этого эксперимента свидетельствует о том, что коллоидные системы обладают свойствами, весьма близкими к свойствам идеальных газов, на основании рассмотрения которых получено уравнение (29.3).

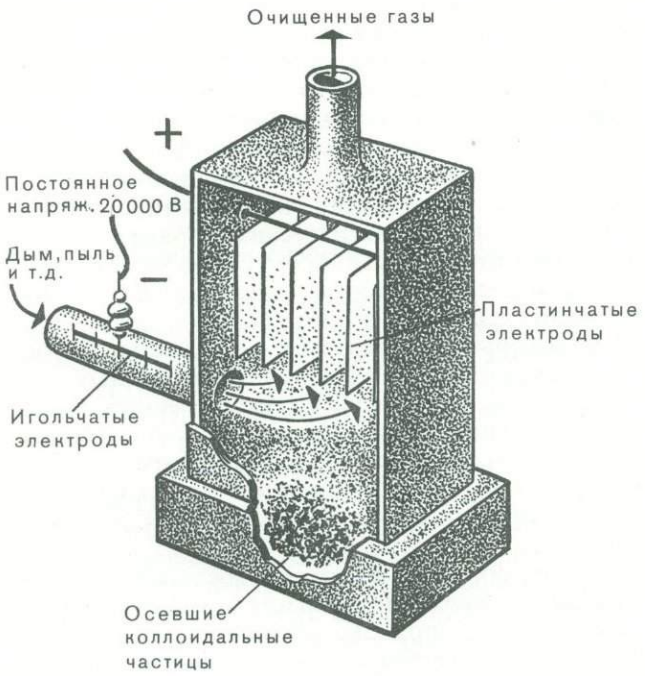


Рис. 29.9. *Осадитель Коттрелла.*

При выводе уравнения (29.3) Перрен исходил из возможности перенести на рассмотрение золей подход, применяемый в кинетической теории газов (см. разд. 9.1). Перрен полагал, что на частицы золя действует направленная вверх сила давления, которая уравновешивается направленной вниз силой тяжести. Это направленное вверх давление убывает по мере возрастания высоты h, подобно тому как при подъеме вверх понижается атмосферное давление. Распределение молекул газа в атмосфере в вертикальном направлении подчиняется закономерности

$$\ln\frac{n_0}{n}=\frac{Mgh}{RT}, \qquad (29.4)$$

где n_0 — концентрация молекул на условной нулевой высоте, а n — концентрация их на высоте h, M — молекулярный вес газа, g — ускорение силы тяжести, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура. Если N означает число Авогадро, а m — масса молекулы, то в одном моле газа содержится Nm граммов этого газа. Далее, масса молекулы m равна произведению ее объема $\frac{4}{3}\pi r^3$ на плотность d. Это позволяет преобразовать уравнение (29.4) к виду

$$2{,}303\ \lg\frac{n_0}{n}=\frac{N}{RT}\cdot\frac{4}{3}\pi r^3 dgh. \qquad (29.5)$$

Перрен применил уравнение (29.5) к молю частиц золя, полагая, что эти частицы обладают такими же свойствами, как и молекулы идеального газа. Вместо плотности d он подставил выражение $(d-d_0)$, где d_0 — плотность среды, в которой диспергированы частицы. Относя уравнение (29.5) к двум различным по высоте точкам, h_1 и h_2, можно получить из него уравнение (29.3). Экспериментальные измерения сводятся к определению радиуса r частиц, плотности частиц и среды, а также числа частиц n_1 и n_2 в единице объема на высоте h_1 и h_2. Хорошее согласие значения числа Авогадро, полученного методом Перрена, с результатами совершенно иных методов его определения подтверждают справедливость предположения Перрена о том, что частицы золя ведут себя подобно молекулам идеального газа.

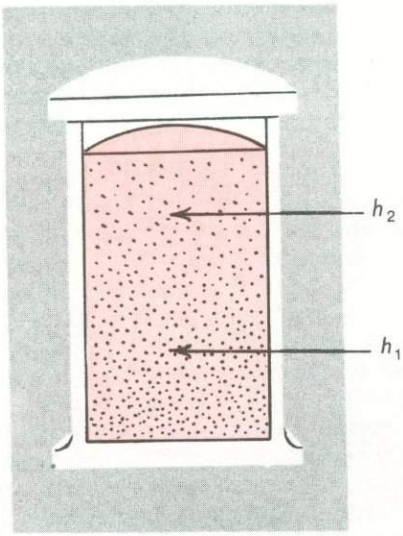


Рис. 29.10. *Схема опыта, иллюстрирующего закон Перрена.*

29.5. Оптические и кинетические свойства коллоидов

Перрену удалось подсчитать коллоидные частицы оптическим методом, хотя, как правило, они настолько малы, что их нельзя заметить при наблюдении в обычный микроскоп. Успех эксперимента Перрена обязан эффекту Тиндаля, который представляет собой рассеяние света коллоидными частицами. Если частицы освещаются светом, направленным приблизительно под углом 90° по отношению к линии наблюдения, рассеянный ими свет зрительно воспринимается как световые пятнышки, которые нетрудно наблюдать в микроскоп при умеренном увеличении (приблизительно 200 ×). Этим способом можно отличить золь от молекулярных или ионных растворов: последние не способны рассеивать свет.

Наглядным проявлением эффекта Тиндаля является рассеяние света ночных маяков, обусловленное наличием в воздухе коллоидных частиц пыли. Рассеянный свет поляризуется вследствие того, что он отражается от поверхности коллоидных частиц. В этом можно убедиться, наблюдая чистое дневное небо сквозь поляризационный фильтр (поляроид). Поляризация особенно заметна при наблюдении приблизительно под углом 90° к направлению солнечного света.

Рассеяние света коллоидными системами происходит неодинаково в различных цветовых участках спектра. Результатом этого является цветовая игра солнечных закатов, цвет неба и окраска радужной оболочки человеческого глаза. Чем меньше размер частиц, тем лучше они рассеивают коротковолновый свет; большие частицы лучше рассеивают длинноволновый свет. Когда лучи заходящего солнца проходят сквозь нижние части атмосферы, где частицы пыли все увеличивающегося размера хорошо рассеивают длинноволновую часть солнечного спектра, в цвете закатного неба постепенно становятся преобладающими оранжевые, а затем красные тона. По этой же причине серные золи, отличающиеся по размеру частиц, могут иметь неодинаковую окраску в рассеянном свете, несмотря на то что они одинаковы по составу.

Наблюдая в микроскоп крошечные пятнышки света, рассеиваемого коллоидным раствором, нетрудно убедиться, что коллоидные частицы вовсе не являются неподвижными. Их движение имеет хаотический характер. Это явление, называемое *броуновским движением*, дает исключительно простую возможность убедиться в кинетической природе вещества. Хорошо заметное под микроскопом броуновское движение частиц табачного дыма объясняется тем, что они постоянно бомбардируются молекулами газа, в котором диспергированы коллоидные частицы. При этих столкновениях кинетическая энергия газовых молекул частично передается коллоидным частицам дыма, и обусловленные этим смещения частиц дыма вполне поддаются визуальному наблюдению. Устойчивость коллоидов в определенной мере обязана броуновскому движению, благодаря которому в объеме коллоидной системы поддерживается равномерное распределение частиц.

29.6. Лиофильные коллоиды

До сих пор мы рассматривали коллоиды *лиофобного* типа. Это означает, что уже знакомые нам золь золота, дымы и пены представляют собой дисперсии, в которых диспергированные частицы и дисперсионная среда реагируют друг с другом лишь в ограниченной мере — в таких системах наблюдается только физическая адсорбция. В отличие от этого существует группа коллоидов, в которых две фазы заметно реагируют друг с другом. Коллоиды такого типа называются *лиофильными*. Например, белок желатина, растворяясь в теплой воде, образует коллоидную дисперсию, так как молекула желатины настолько велика, что по своим размерам соответствует коллоидным частицам. При остывании эта система превращается в *гель*. Эта полужесткая структура образуется в результате непосредственной реакции между молекулами желатины и воды, в которой они диспергированы. По состоянию своих компонентов гели подразделяют на твердо-жидкостные и жидкостно-жидкостные.

Строение гелей окончательно еще не установлено. Одна из наиболее распространенных гипотез исходит из представления о сильной сольватации, т. е. способности внутренней фазы (в нашем примере — желатины) сильно гидратироваться или ассоциировать с внешней фазой. Некоторые гели образуются в результате набухания. Например, пластинчатые глины типа монтмориллонита при добавлении воды могут разбухать в сотни раз по сравнению с первоначальным объемом. Поверхность такой глины хорошо смачивается водой и способна удерживать на себе ориентированные слои воды толщиной в несколько молекул. Вследствие этого пластинчатые кристаллы этой глины расщепляются и образуют хаотическую структуру, подобную груде щеток и содержащую множество беспорядочных лабиринтов или капилляров, наполненных водой. Описанные примеры позволяют понять способность многих лиофильных коллоидов удерживать большие количества жидкости, сохраняя при этом полужесткую структуру.

Лиофильные коллоиды резко отличаются от лиофобных, особенно по вязкости, устойчивости и зависимости от температуры. Зависимость вязкости лиофильных систем от температуры интенсивно исследуется главным образом в связи с изучением полимеров. В качестве растворителей полимеров необходимо подбирать такие жидкости, которые способны преодолевать силы межмолекулярного взаимодействия между молекулами полимера, как это требуется и от растворителей, способных образовывать истинные растворы ионных или молекулярных веществ. Вода, например, способна преодолевать силы межмолекулярного взаимодействия между молекулами крахмала, и образующаяся в результате дисперсия представляет собой типичный лиофильный коллоид. В отличие от этого целлюлоза несмотря на большое химическое сходство с крахмалом состоит из линейных молекул, упакованных параллельно друг другу, и преодолеть силы взаимодействия между этими молекулами способны лишь такие растворители, как фосфорная кислота и дисульфид углерода (последний после щелочной обработки целлюлозы).

Вязкость полимерного раствора связана с молекулярными размерами полимера. Эта зависимость имеет особенно важное значение для ли-

нейных полимеров, таких, как поливинилы и полистирол. Обратимся к такой аналогии: если аккуратно сложить несколько десятков полосок бумаги и подбросить их в воздух, перепутавшись друг с другом, они создадут подобие модели линейного полимера в растворе, получившей название модели статистического клубка. Чем длиннее полимерные молекулы; тем больше они перепутываются между собой в растворе и тем выше вязкость раствора. Растворители могут существенно отличаться по своей способности «распутывать» и диспергировать молекулы полимера, но если один и тот же растворитель используется для растворения ряда полимеров, отличающихся друг от друга только молекулярным весом, между вязкостью растворов и логарифмом молекулярного веса полимеров наблюдается линейная зависимость. Эта закономерность была установлена в 1930 г. Штаудингером и с этих пор широко используется для расчета молекулярного веса линейных полимеров.

29.7. Сведения о практических свойствах коллоидов

Еще одной своеобразной структурой являются зыбучие пески. В такой системе крошечные твердые частички песка обладают формой, позволяющей им прилегать друг к другу, оставляя между собой минимальные зазоры (рис. 29.11). Если по влажному песку нанести резкий удар, он сопротивляется деформации, но при осторожном похлопывании песок течет и его поверхность выглядит довольно жидкой. Осторожное прикосновение заставляет песчинки ориентироваться по отношению друг к другу, и это позволяет воде легко протекать между ними. В отличие от этого резкая деформация затрудняет течение песка, так как песчинки не успевают сориентироваться в направлении течения. Такое свойство называется

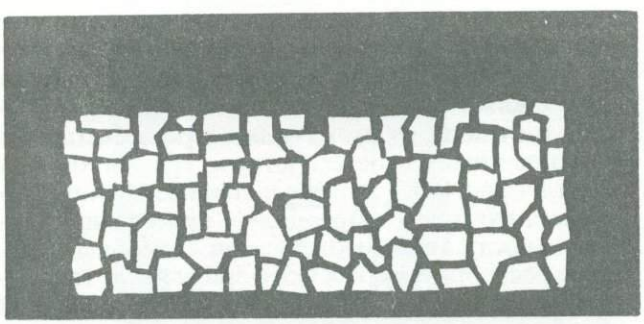


Рис. 29.11. *Структура зыбучего песка.*

реопексией. Небольшой избыток воды, поднимающейся вверх по пласту зыбучего песка, образует прекрасную смазку, уменьшая время течения песка под давлением, и в случае попадания в пески создает чрезвычайно опасную ситуацию. Другие системы, к числу которых относятся некоторые краски, начинают течь только в том случае, если на них оказывается давление. Это свойство называется *тиксотропией*. Существует довольно необычное вещество, в котором сочетаются оба указанных свойства — силиконовая замазка; это вещество течет под осторожным давлением, но рассыпается на мелкие кусочки при резком ударе.

Полное перечисление областей применения коллоидов и детальное рассмотрение химии поверхностей выходит за рамки данной книги. Однако о разнообразии проявлений этой области химии можно судить хотя бы по тому, сколь часто мы сталкиваемся с ними в повседневной жизни.

Почти все виды пищи и их составные части — жиры, белки и углеводы — представляют собой коллоидные вещества. Основные составные части живых организмов — ферменты, кровь и другие жидкости, входящие в состав организма, мышечные ткани, кости, кожа и волосы — включают в себя коллоидные вещества. Поэтому изучение биохимии в высшей степени сопряжено с рассмотрением веществ, находящихся в коллоидальном состоянии.

Все хорошо знакомы с некоторыми коллоидными дисперсиями двух жидкостей, называемыми *эмульсиями*. Молоко представляет собой дисперсию частиц жидких и твердых жиров в воде, где, кроме того, содержатся белок, различные соли и сахар. Маргарин — это не что иное, как эмульсия воды со вкусовыми и окрашивающими добавками, а также витаминами, диспергированной в полутвердом жире, который получают из земляных орехов, соевых бобов, подсолнечного, хлопкового или кукурузного масла. Майонез приготовляют, образуя эмульсию растительных масел, уксуса и яичного желтка. В фармацевтике используется множество различных составов, как, например, лосьоны, кремы, мази и «впитывающиеся кремы», которые являются эмульсиями различных масел в воде либо эмульсиями воды в маслах. Один из наиболее распространенных видов декоративных красок — водно-эмульсионная краска — представляет собой дисперсию масляной основы в воде, которую вместе с пигментами и стабилизаторами можно при необходимости растворить и смыть водой прежде, чем масляная основа

образует прочную пленку. Многие представляющие большой интерес органические полимеры, включая искусственный каучук для автопокрышек, получают из эмульсий мономера, диспергированного в воде (см. разд. 27.4).

Коллоидные системы, состоящие из жидких или твердых частиц, диспергированных в газе, называются *аэрозолями*. Их получение и разрушение является предметом интенсивных исследований. Применение аэрозольных баллончиков со множеством различных веществ — красками, ядохимикатами, мастиками и парфюмерными жидкостями — послужило основой для создания целой отрасли промышленности. Борьба с такими аэрозолями, как пыль и дымы,— одно из важнейших условий соблюдения чистоты окружающей среды. Кроме того, нередко оказывается экономически очень выгодным регенерировать вещества, образующие подобные дисперсии; обычно это осуществляется с помощью осадителя Коттрелла (см. рис. 29.9).

Упражнения

А

29.1. Дайте определения следующих понятий: золь, гель, мономолекулярный слой, лиофильность, лиофобность, броуновское движение, эффект Тиндаля, коагуляция.

29.2. Объясните, почему электрические заряды, адсорбированные на поверхности частиц какого-либо золя, предотвращают коагуляцию или осаждение в этой коллоидной системе.

29.3. Эмульсия керосина с водой стабилизуется, если перед встряхиванием этих двух жидкостей в воду добавить немного мыла. В отсутствие мыла эмульсия этих двух жидкостей вскоре расслаивается. Объясните, почему это происходит.

29.4. Отношение площади поверхности куба к его объему равно 6:1, а отношение площади поверхности мелкораздробленного вещества к его массе зависит от размеров частиц этого вещества. Объясните, как эта закономерность связана с коллоидальным состоянием.

29.5. В каких явлениях сказывается существование поверхностной энергии?

29.6. В нижней части ледников лед часто имеет голубую окраску. Можно ли объяснить эту окраску избирательным рассеянием света?

Б

29.7. Шарик золота диаметром 1 см равномерно диспергируют до образования сферических коллоидных частиц диаметром $2 \cdot 10^{-6}$ см. Какова суммарная площадь поверхности золота в полученной дисперсии?

29.8. Какова площадь поперечного сечения молекулы стеариновой кислоты $C_{17}H_{35}COOH$, если 0,0001 г ее образует на поверхности воды мономолекулярный слой площадью 470 $см^2$? Зная, что плотность стеариновой кислоты равна 0,85 $г/см^3$, вычислите длину отдельной молекулы этого вещества.

29.9. Удельная площадь поверхности образца глины равна 350 $м^2/г$. Какой объем водяного пара (при нормальных условиях) потребуется для образования мономолекулярного слоя на 1 г этого вещества, если площадь поперечного сечения адсорбированной молекулы воды равна 10,6 Å?

29.10. Вычислите удельную площадь поверхности катализатора, 1 г которого адсорбирует 95 $см^3$ N_2 (при нормальных условиях) до образования мономолекулярного слоя. Площадь поперечного сечения адсорбированной молекулы N_2 равна 16,2 $Å^2$.

29.11. Опишите экспериментальный метод определения численного значения числа Авогадро с помощью уравнения Перрена и укажите, какие конкретные измерения необходимо выполнить, используя для этого золь золота.

29.12. Добавление раствора соли к некоторому золю вызывает его коагуляцию. Установлено, что 0,001 М раствор хлорида алюминия намного эффективнее в этом отношении, чем 0,001 М раствор хлорида натрия. Объясните этот факт.

В

29.13. Если бросить несколько десятков граммов мыльного порошка в жерло гейзера, ритм его извержений нарушится. Как это объяснить?

29.14. Жуки и другие насекомые в процессе эволюции образовали множество типов, причем некоторые из них достигают в длину нескольких сантиметров. Каким образом поверхностное натяжение воды ограничивает максимальный размер водяного паука в процессе его эволюции? Чему мог быть равен максимальный вес водяного паука, если бы он опирался на 5 $см^2$ водной поверхности?

29.15. При растворении крупных кристаллов иодида алюминия выделяется теплота 89 ккал/моль, однако теплота растворения этой соли в мелкораздробленном состоянии (удельная поверхность 200 $м^2/г$) достигает 99 ккал/моль. Исходя из того что указанное различие в теплотах растворения может служить мерой поверхностной энергии твердого иодида алюминия, оцените поверхностную энергию этого вещества в эргах на квадратный сантиметр.

29.16. Как объяснить, что в чрезвычайно устойчивом золе, не поддававшемся всем попыткам коагулировать его, произошло осаждение твердой фазы после сильной ночной грозы?

29.17. Некоторые частицы, взвешенные в мутной речной воде, имеют коллоидные размеры. Каким образом этот факт позволяет объяснить разрастание дельты рек при их впадении в океан?

Список литературы

1. *Jellinek H.H.G.* et al., J. Chem. Educ., **49** (3), 148—170 (1972). Подборка статей по химии поверхностей, коллоидам, поверхностно-активным веществам и полимерам, включающих вопросы исследования адгезии, загрязнений, катализа, мембран, эмульсий и т. п.
2. *Suess M.J.*, "Reverse Osmosis", J. Chem. Educ., **48** (3), 190—192 (1971). Законы осмоса и обратный осмос.

30. ХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Наверное, каждому приходилось слышать о проблемах, возникающих в связи с развитием техники и нарушением равновесия в природе. Большинство этих проблем объединяется под общим названием «загрязнение окружающей среды». Почти ежедневно поступают новые сообщения о загрязнении воздуха, воды и земли, о повышении уровня шума и тому подобных вещах. В последнее время обществу становится все более очевидной актуальность таких проблем, и в разных странах создаются государственные и частные организации для их исследования и решения.

Решение проблем загрязнения окружающей среды обычно довольно сложно. Может показаться, что устранить каждую конкретную причину загрязнения очень просто — достаточно ликвидировать его источник; однако подобные действия могли бы серьезно повлиять на социальное или экономическое благополучие отдельного региона или даже целой страны. Например, одна из основных причин загрязнения среды в современном обществе является прямым результатом потребления огромных количеств нефти: однако было бы в высшей степени неудобно и сопряжено с чудовищными экономическими последствиями для современного образа жизни полностью прекратить добычу нефти. При решении проблем загрязнения окружающей среды нужно принимать во внимание множество различных факторов, и не последним из их числа является приемлемость каждого такого решения для тех людей, которых оно затрагивает.

В техническом и научном аспектах большинство проблем загрязнения окружающей среды вполне разрешимо. Так, например, уже хорошо изучены причины насыщения воздуха вредными веществами и разработаны способы, позволяющие предотвратить или уменьшить причины загрязнения водных источников. Основная цель настоящей главы — ознакомить читателя с теми физическими и химическими процессами, которые приводят к загрязнению окружающей среды, а также выяснить технические возможности решения возникающих при этом проблем. Хотя многие специальные термины, связанные с проблемами загрязнения, стали уже проникать в обиходную речь, в большинстве случаев их использование не означает понимания химии соответствующих явлений. Например, многим известно опасное влияние ртути и свинца, однако вряд ли столь же известны источники попадания этих веществ в окружающую среду и возможности их использования для нужд человека. Приведем еще один пример: на практике широко используется способ удаления отходов путем их смывания потоком воды. Хотя растворение отходов является довольно универсальным способом, его применение требует затрат огромных количеств воды и укладки соответствующего количества канализационных труб. Вместе с тем применение подходящих химических и физических принципов позволяет эффективно уничтожать многие отходы, при этом извлекая из них полезные вещества и повторно используя последние.

В данной главе нам будет часто предоставляться возможность применять химические законы и использовать сведения из описательной химии, которые были изложены в предыдущих главах. Мы будем часто обращаться к таким понятиям, как скорость реакции, химическое равновесие, химические реакции, органическая химия, биохимия или коллоиды. Другими словами, обсуждение проблем загрязнения среды обитания человека затрагивает всевозможные аспекты химии, и по этой причине оно озаглавлено как «химия окружающей среды».

30.1. Естественные и искусственные причины загрязнения окружающей среды

Прежде всего необходимо разобраться в двух причинах загрязнения окружающей среды — естественной и создаваемой человеком. Обычно мы не обращаем внимания на естественные процессы загрязнения, в частности, по той причине, что не способны существенно повлиять на них. Кроме того, природа обладает способностью приспосабливаться к изменениям, возникающим

в ней в результате многих естественных процессов загрязнения. Например, сильные дожди могут смывать плохо укрепленную почву и замутнять реки, но если климатические условия таковы, что дожди выпадают периодически, почва успевает восстанавливаться и поддерживать растительность, достаточную для укрепления почвы и предотвращения ее смывания в реки. В подобных случаях природа предоставлена сама себе. Наносимые ей повреждения устраняются естественным путем.

Время от времени в природе происходят катастрофические явления. Зарегистрированные за период письменной истории сильнейшие землетрясения и извержения вулканов сильно влияли на окружающую среду. Классическим примером является извержение вулкана Кракатау (см. разд. 29.1). Подсчитано, что в результате одной лишь вулканической деятельности температура земной поверхности могла понизиться настолько, что это привело бы к возникновению ледниковых периодов, имевших место в недавнем геологическом прошлом.

Принято считать, что землетрясения и вулканы представляют собой в основном разрушительную силу, однако трудно оценить их всестороннее влияние. Хотя мы и не способны управлять этими природными явлениями, следует знать о том, что они приносят не только вред. Например, когда после извержения вулкана Мазама в США образовалось то, что сейчас называется озером Крейтер, огромные облака пыли протянулись к северу и востоку и из них выпали слои вулканического пепла, которые легко обнаружить сейчас на расстоянии сотен километров от места извержения. Выпадение вулканического пепла обусловило образование высокопродуктивных почв и чрезвычайно ценных глинистых материалов (см. разд. 21.2) на всей территории его оседания. Подобными причинами объясняется и то, что сицилийские крестьяне возделывают свои виноградники высоко на склонах вулкана Этна, несмотря на постоянную опасность повторных извержений.

Отходы, являющиеся продуктами жизнедеятельности растений и животных, полностью вовлекаются в естественный круговорот веществ в природе. Даже беглого ознакомления с жизнью девственного леса достаточно, чтобы убедиться в существовании равновесия между ростом, созреванием и гибелью растений, за которой следует их разложение и возвращение веществ, из которых они образованы, в почву. В последних процессах важную роль играет деятельность различных бактерий и насекомых. Когда осенью наступает листопад, не следует сгребать опавшие листья и выбрасывать их в мусор. Нужно предоставить дело естественному ходу, и опавшие листья сами окажутся вовлеченными в круговорот веществ.

Естественные процессы утечки горючих ископаемых из залежей и биологическая активность приводят к гораздо большему загрязнению окружающей среды углеводородами, чем это способны сделать автомобильные выхлопные газы и случайно пролитая нефть. Окисление и метаболизм углеводородов также могут осуществляться в результате естественно протекающих процессов. Однако типичные проблемы загрязнения возникают в тех случаях, когда локальное повышение концентрации отходов в плотнонаселенных районах превышает возможности их переработки либо когда на нескольких квадратных километрах поверхности океана разливается нефть. В природе происходит образование больших количеств моноксида углерода и оксидов азота. В скальных породах, почве и естественных источниках воды могут встречаться тяжелые металлы. Полностью освободиться от них не только невозможно, но даже и нежелательно. Оксиды азота, образующиеся во время грозовых разрядов, приводят к появлению нитратов, которые являются продуктами питания для растений, а многие из тяжелых металлов в микродозах необходимы для нормального развития растений и поддержания жизни животных.

По мере того как человек распространял свою деятельность на большинство обитаемых частей Земли, ход естественных природных процессов стал претерпевать определенные изменения. Эти изменения связаны главным образом со стремлением человека использовать природные ресурсы. Мы углубляемся в землю в поисках полезных ископаемых — металлов, нефти и т. п. — и строим плотины на реках. Мы распахиваем почву и выращиваем на ней растения, хотя она лучше приспособлена для лесных или степных угодий. Мы скапливаемся в плотнонаселенных районах, чтобы иметь возможность создать промышленно развитое общество. Все это способствует появлению сдвигов в равновесиях, которые являются частью естественных природных циклов. Классическим примером подобных сдвигов служит положение на озере Эри в США. Это озеро представляет собой часть большой пресноводной системы, которая в естественных условиях должна удовлетворительно самоочищаться. Однако непрерывное поступление в это довольно мелкое озеро загрязняющих продуктов жизнедеятельности человека и технических отходов превосходит его способность перерабатывать их, и в результате состояние озера сильно отличается от естественного.

Проблемы загрязнения окружающей среды возникают в результате самых разнообразных проявлений жизнедеятельности индустриального общества. Важный показатель активности общества в этом отношении — количество потребляемой им энергии. В гл. 17 были рассмотрены термодинамические законы, определяющие количество полезной работы, которую можно получить при некотором изменении энтальпии ΔH. Каждый раз, когда мы сжигаем топливо, часть тепловой энергии ΔH может быть использована в виде свободной энергии ΔG, а остальная часть энергии расходуется на изменение энтропии, означающее возрастание неупорядоченности в системе. Таким образом, потребление топлива сопряжено с образованием побочных продуктов, загрязняющих окружающую среду, а также с частичным рассеянием энергии в форме тепла. Согласно приближенным оценкам, количество энергии, потребленное в США в 1975 г., превосходит $1{,}5 \cdot 10^{16}$ ккал ($6{,}3 \cdot 10^{16}$ Дж).

Трудно представить себе, сколько энергии потребляется в современном обществе. В эпоху, предшествовавшую промышленной революции, большая часть работы выполнялась за счет биохимических процессов, т. е. мышечных усилий человека или животных. Мы еще не слишком отвыкли от ручного труда, и человек может выполнять непрерывную работу, развивая мощность в 1/20 лошадиной силы. Лошадиная сила — это мощность, которую необходимо развить, чтобы поднять груз массой 75 кг на высоту 1 м за 1 с. Мощность, приходящаяся в современной промышленности на одного рабочего, эквивалентна мощности 250 человек, развиваемой при ручной работе. Водитель обычного автомобиля использует при езде на шоссе больше энергии, чем могли бы выработать вручную 2000 человек. Машинист локомотива одним поворотом рукоятки заставляет машину выполнять мышечную работу 100 000 человек, а пилот реактивного самолета имеет в своем распоряжении энергию, эквивалентную мышечной энергии более 1 000 000 человек.

Энергия, затрачиваемая в транспортных целях, пропорциональна скорости перемещения и удобствам путешественника. Приведем сравнительные данные о мощности, расходуемой при типичных скоростях для трех наиболее распространенных видов передвижения:

	Мощность, лошадиные силы
Ходьба пешком	0,1
Езда на велосипеде	0,15
Езда на автомобиле	100

Для сравнения расхода топлива при перемещении с помощью различных транспортных средств, отличающихся друг от друга скоростью и степенью удобств, можно указать, на сколько километров перемещается каждым из этих средств один пассажир при расходе 1 л бензина или его эквивалента:

	Расстояние, пассажиро-км/л
Велосипед	30
Пассажирский поезд	80
Пароход	60
Автобус	48
Автомобиль	8
Реактивный самолет	9
Сверхзвуковой самолет	4

Комфорт и удобства автомобиля сделали его в США, несмотря на довольно низкую эффективность, намного более распространенным средством транспорта, чем автобусы и поезда. Однако не следует упускать из вида, что степень загрязнения окружающей среды повышается при уменьшении такого показателя, как пассажиро-км/литры. А ведь один пассажирский поезд способен заменить 500 легковых автомобилей!

30.2. Вода как один из природных ресурсов

Там, где много пресной воды, мало заботятся о ее сохранении и экономном использовании. Однако мы быстро приближаемся к ощутимой нехватке пресной воды, особенно в больших городах, и это приводит к необходимости экономного расходования и повторного использования воды. Так, например, вода Рейна, который служит одной из важнейших транспортных артерий в Центральной Европе, используется до 30 раз, прежде чем она достигает берегов Северного моря. Это означает, что города и промышленные предприятия, расположенные по берегам Рейна и пользующиеся его водой, должны очищать использованную воду, прежде чем сбрасывать ее снова в реку.

По имеющимся оценкам, на земную сушу ежегодно выпадает около 120 000 км^3 пресной воды в виде дождя и снега. Из этого количества 32 000 км^3 воды стекает по земле в ручьи, реки и далее в океаны. Большая часть остальной воды испаряется или остается в растительном или животном царстве. В США для ежедневных нужд может использоваться 1600 миллиардов литров воды. В 1900 г. там использовалось только 160 миллиардов литров пресной воды; в 1960 г. эта цифра превысила 1200 миллиардов, а по оценкам на 2000 г. она достигнет 3600 миллиардов литров в день. Таким образом, США уже стоят перед проблемой повторного использования пресной воды.

В природных условиях проблема очистки загрязненной воды просто, но великолепно решается в результате дистилляции. Хотя вода — прекрасный растворитель и уносит с земли в океаны ил и взвешенные вещества, простые процессы ис-

парения и конденсации удаляют из нее все, кроме растворенных газов. В результате природа создает огромные количества пресной воды даже из самых загрязненных вод. На испарение моля воды при 20 °С расходуется энергия, равная 10,42 ккал. Эта энергия поставляется солнцем. Она возвращается в атмосферу при конденсации водяного пара в жидкую воду. Однако эти две стадии естественного процесса дистилляции воды обычно происходят не в одном месте, так как скорость испарения максимальна в зонах земли с наиболее теплым климатом, т. е. в тропиках. Конденсация водяного пара протекает тогда, когда с теплым, насыщенным влагой воздухом соприкасается холодный воздух. В целом круговорот воды в природе приводит к охлаждению тропических зон и нагреванию умеренных зон. Если бы на земле не было воды или другого вещества, обладающего столь же высокой эффективностью в качестве теплоносителя, экваториальные области оказались бы перегретыми, а полярные области — сильно переохлажденными. По-видимому, это было бы чрезвычайно неудобно для тех форм жизни, которые известны нам. Очистка воды происходит также в результате ее последовательного замерзания и оттаивания, что создает такие источники пресной воды, как айсберги.

Таким образом, благодаря круговороту воды в природе человек получает пресную воду в качестве одного из важнейших природных ресурсов. Используя воду, мы загрязняем ее различными веществами, так что ее нельзя повторно применять без предварительной очистки. Если наши потребности в воде превышают природные ресурсы чистой воды, приходится повышать эти ресурсы искусственным путем. В следующем разделе будут рассмотрены некоторые виды загрязнения воды и способы ее очистки для повторного использования.

Таблица 30.1. *Типы загрязнений воды (по данным службы здравоохранения США)*

Вещества, для окисления которых необходим кислород	
Возбудители инфекций	Бактерии и вирусы (сточные воды, отходы животного происхождения)
Питательные вещества для растений	Нитраты и фосфаты (удобрения, промышленные отходы)
Органические соединения	Детергенты, инсектициды, гербициды, сточные воды
Другие типы загрязнений воды	
Минералы и химикаты	Кислоты, основания и соли (шахтные воды, неорганические промышленные отходы)
Осадки	Ил (продукты эрозии почвы)
Радиоактивные вещества	Радиоактивные изотопы (получаемые в процессе добычи или приготовления радиоактивных веществ)
Тепловое загрязнение	Теплосброс (остывающая вода из паровых турбин электростанций)

30.3. Виды загрязнений воды и их контроль

Вода обладает уникальными свойствами как растворитель и дисперсионная среда. Поэтому многие вещества, случайно попавшие или намеренно введенные в нее, могут рассматриваться как загрязнения воды. По реакциям с растворенным в воде кислородом все загрязнения воды разделяются на два типа (табл. 30.1).

Существование в воде важнейших природных организмов зависит от количества растворенного в ней кислорода. Это количество изменяется от 15 млн$^{-1}$ (миллионные доли) при 0 °С до 9 млн$^{-1}$ при 20 °С (см. закон Генри, разд. 12.4). В обычных условиях растительная и животная жизнь в воде возможна лишь при достаточном количестве растворенного в ней кислорода. Такие организмы, как фитопланктон, морские водоросли и бактерии, не могут существовать без растворенного в воде кислорода, но наибольшее его количество необходимо для существования рыбы.

Отходы, для разложения которых требуется кислород, при сбрасывании в естественные водоемы окисляются растворенным в них кислородом, что приводит к резкому увеличению его расхода. Основываясь на простейшей окислительной реакции превращения углерода в CO_2

$$C + O_2 \rightarrow CO_2,$$

можно подсчитать, что для окисления 1 г углерода требуется 1,67 г O_2, т. е. весь кислород, содержащийся в 300 л воды при 20 °С. Многотоннажный сброс необработанных канализационных отходов в естественные водные источники (ручьи или реки), очевидно, должен приводить к снижению количества растворенного в них кислорода до уровня, недостаточного для поддержания жизни в воде.

Количество кислорода, необходимое для окисления содержащихся в воде окисляемых веществ, называется биохимической потребностью в кислороде (БПК). Экспериментально этот показатель определяют следующим образом: образец

воды выдерживают в течение 5 сут при 20°С и измеряют количество растворенного в ней кислорода до и после этого периода. Самые низкие значения БПК имеют чистейшие природные источники воды; чем больше содержание в воде окисляемых загрязнений, тем больше соответствующее значение БПК. В табл. 30.2 приведены значения БПК для некоторых типичных образцов воды.

При высоких значениях БПК, которые соответствуют полному исчерпанию кислорода в воде, существующие в ней аэробные бактерии (жизнедеятельность которых невозможна без кислорода) уступают место анаэробным бактериям (не требующим кислорода). В результате продукты окислительных реакций — CO_2, H_2SO_4, H_3PO_4 и HNO_3 — сменяются продуктами восстановительных реакций — CH_4, H_2S, PH_3 и NH_3. Поэтому не следует удивляться, что вода с высоким показателем БПК, например в гаванях и перегруженных сточными водами реках, имеет зловонный запах.

Если в загрязнениях, попадающих в воду, содержатся питательные вещества для растений, особенно нитраты и фосфаты, рост водных растений, которым необходим кислород, значительно усиливается. В подобных условиях обычно происходит разрастание водорослей и БПК повышается. Принято говорить, что в системах, перегруженных загрязнениями такого типа, происходит эутрофикация, т.е. они насыщаются питательными веществами. Постепенно озеро или пруд, подвергающиеся эутрофикации, плотно заселяются растениями и животными, в них накапливаются органические отложения, водоем мельчает и может превратиться в болото или зарасти лесом. Такое перерождение водоемов сильно ускоряется, если в них продолжают поступать питательные вещества. Поэтому необходимо заботиться о том, чтобы фосфаты и другие питательные вещества не накапливались в судоходных реках.

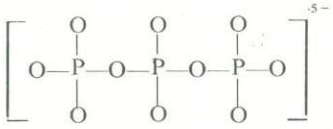
Фосфаты попадают в естественные водоемы по вине человека, в основном в составе сельскохозяйственных удобрений и детергентов. Фосфаты – незаменимые для растений питательные вещества, без которых не может обойтись сельское хозяйство. Однако они усваиваются растениями только в определенное время года и в ограниченных количествах. Внесение фосфатных удобрений в периоды медленного роста растений может приводить к их смыванию в реки. Избыточное количество фосфатов нередко вносят в почву домовладельцы, желающие сохранить зелеными газоны даже тогда, когда для этого миновал сезон.

Детергенты содержат до 40% метафосфатов, так как они обладают способностью умягчать воду, образуя комплексы с ионами Ca^{2+}, Mg^{2+} и другими многозарядными катионами. Кроме того, фосфаты гидролизуются, образуя основные растворы, что усиливает моющее действие мыла

Таблица 30.2. *Биохимическая потребность в кислороде (БПК) для различных образцов воды*

Вода	БПК, млн$^{-1}$
Чистая из горных ручьев	<1
Пригодная для питья	<5
Сбрасываемая в реки (допустимый предел)	20
Канализационная (в городе)	100 – 500
Дренажная с животноводческих ферм	100 – 10000
Направляемая на поля орошения	100 – 10000

или смачивателей, которые входят в состав детергента. Чаще всего для приготовления детергентов используется полимерный трифосфат пентанатрия $Na_5P_3O_{10}$, содержащий ион



При pH = 7 и обычных температурах полифосфатный ион медленно гидролизуется; период его полуразложения составляет около одного года. Однако при низких pH он гидролизуется в течение нескольких часов. Гидролиз протекает по уравнению

$$P_3O_{10}^{5-} + H_2O \rightarrow HPO_4^{2-} + HP_2O_7^{3-}.$$

Уничтожение инфекционных бактерий и вирусов в канализационных водах, даже если они довольно чисты в других отношениях и характеризуются невысоким показателем БПК, эффективно осуществляется путем добавления хлора. Между Cl_2 и водой происходит реакция диспропорционирования с образованием хлорноватистой кислоты

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + Cl^- + H^+ \qquad K = 4{,}7 \cdot 10^{-4}.$$

HOCl представляет собой слабую кислоту ($K_a = 3 \cdot 10^{-8}$), которая медленно разлагается, выделяя кислород

$$2HOCl \rightarrow 2H^+ + 2Cl^- + O_2.$$

Окислительный потенциал HOCl еще больше, чем даже у MnO_4^-, и это объясняет ее способность реагировать с бактериями и вирусами, лишая их опасных свойств. В канализационные воды добавляется от 2 до 5 млн$^{-1}$ Cl_2 в зависимости от степени их загрязнения. По той же причине в воду плавательных бассейнов также добавляют Cl_2.

Загрязнения воды тех типов, которые указаны в табл. 30.1, особенно минералами, химикатами, осаждающимися веществами, радиактивными изотопами, а также термическое загрязнение за-

ставляют задуматься над таким вопросом: следует ли заниматься удалением загрязнений после того, как они уже попали в водную систему, или же рациональнее предотвращать их попадание туда? Оказывается, что легче предотвратить или по крайней мере ограничить попадание загрязнений в водную систему. Контролировать просачивание в водные системы кислотных шахтных вод довольно трудно, но установлено, что сточные воды многих промышленных предприятий, содержащие химикаты и осаждающиеся вещества, экономически выгоднее утилизировать, а не сбрасывать в ручьи и реки. Например, в пищевой промышленности промывание картофеля приводит к значительному насыщению воды осаждающимися веществами. Однако вместо того, чтобы сбрасывать такую воду в природные источники, ее можно отстаивать и осаждающиеся вещества применять как почву для выращивания комнатных растений, а очищенную воду использовать повторно. Когда на следующей стадии технологического процесса очищенный и нарезанный картофель снова промывается водой, в нее переходит значительное количество углеводов в виде крахмала. Этот крахмал можно превращать в глюкозу и использовать в качестве пищи, либо добавлять его в промывные воды, чтобы предотвратить экстракцию из картофеля в воду растворимых в ней веществ. Описанный прием представляет собой пример практического применения законов осмоса (см. разд. 12.7), так как удаление из картофеля растворимых веществ предотвращается при промывании его водой, в которой содержится приблизительно такое же количество растворенных веществ, как и в самом картофеле.

В последние годы достоянием широкой общественности стали факты отравления ртутью рыб, птиц и людей из-за высокой концентрации ртути в окружающей среде. Ртуть чрезвычайно распространена в природе, ее содержание в морской воде достигает 0,1 млрд$^{-1}$ (миллиардной доли). Это объясняется вулканической активностью земли и выщелачиванием земной коры, а также накоплением ртути в процессе поедания мелких организмов более крупными.

Случаи отравления ртутью в отдельных районах возникают в результате того, что естественно протекающие в природных условиях процессы приводят к накоплению ртути, содержащейся в невысокой концентрации в промышленных сточных водах; ранее те же осложнения вызывало использование органических соединений ртути в сельском хозяйстве для борьбы с грибковыми заболеваниями растений. Известен случай, когда завод, на котором получали едкий натр путем электролиза соляного раствора, допускал утечку ртути со сточными водами, концентрация ртути в которых составляла 0,1 млн$^{-1}$. Технологический процесс включает электролитическую реакцию

$$2NaCl + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2 + Cl_2$$

с использованием ртутного электрода. Хотя концентрация ртути в сточных водах была невелика, песок и ил в реке ниже по течению сразу же за заводом содержали 650 млн$^{-1}$ ртути, а в шести километрах от него – 50млн$^{-1}$. Под воздействием бактерий элементная ртуть и содержащие ее неорганические соединения превращаются в метилртуть, которая растворима в жирах и в таком виде может последовательно накапливаться в поедающих друг друга все более крупных организмах, пока не попадает в пищу рыбы и человека.

Широким исследованиям подвергалось тепловое загрязнение воды при работе тепловых электростанций. В некоторых случаях оно может ускорять развитие водных форм жизни, а иногда приводит к тому, что рост рыбы опережает ее обеспеченность пищей. Установлено, что повышение температуры водного источника на 4 °C в течение шести лет в экспериментальных условиях не влияет на экологию исследуемой водной системы. Однако, сбрасывая тепло в водные источники и реки, мы попусту расходуем энергию. Было бы намного разумнее использовать эту энергию для отопления жилищ и предприятий, как это и делается в отдельных случаях.

Не следует, впрочем, считать все, что попадает в водную систему, вредными загрязнениями. Некоторые из отходов действительно очень вредны, однако другие не только безвредны, но даже полезны. В табл. 30.3 приведены допустимые пределы загрязнения воды различными веществами по рекомендациям службы здравоохранения США (за 1962 г.).

Очистка сточных вод включает три последовательные стадии. *Первичная очистка* по существу представляет собой отфильтровывание твердых примесей, песка и ила и хлорирование воды для обезвреживания находящихся в ней инфекционных бактерий. *Вторичная очистка* включает медленную фильтрацию либо аэрацию. На стадии медленного фильтрования сточные воды просачиваются через слой гравия, в котором находятся бактерии, разлагающие 75% содержащихся в воде органических веществ. При аэробной биологической очистке сточные воды обезвреживают, пропуская их сквозь слой бактерий, окисляющих и минерализующих органические вещества, а затем обогащают воздухом и дают отстояться, чтобы удалить осаждающиеся примеси. Этот метод обладает 90%-ной эффективностью.

Третичная очистка воды связана с удалением из нее растворимых ионных веществ и остатков органических веществ, не извлеченных при вторичной очистке. Третичная очистка проводится не всегда одинаково, а зависит от конкретного характера сточных вод. В некоторых случаях для ее

Таблица 30.3. *Допустимые пределы загрязнения воды различными веществами*

Загрязнение	Концентрация, млн$^{-1}$ (мг/л)	Эффект, вызываемый загрязнением
As (в любых видах)	0,01	Накапливаясь в организме, оказывает общее токсическое действие
Cu (в любых видах)	1,0	В высоких концентрациях нарушает функцию печени. Является необходимым для организма элементом (1 мг/сут) Используется для ограничения роста водорослей
Pb (в любых видах)	0,05	Накапливаясь в организме оказывает общее токсическое действие; подавляет функцию костного мозга
Zn (в любых видах)	5	Является необходимым для организма элементом
CN^-	0,01	Вызывает отравление со смертельным исходом при концентрации 1 млн$^{-1}$
F^-	0,7 – 1,2	Используется для профилактики кариеса зубов. При концентрации выше 1,2 млн$^{-1}$ разрушает зубную эмаль (эмаль становится крапчатой)
NO_3^-	45	Вызывает заболевание крови (метгемоглобинемию) у детей

проведения используются фильтры из активированного древесного угля, в других случаях для осаждения PO_4^{3-} проводится обработка воды гидроксидом кальция $Ca(OH)_2$. Возможно также применение электродиализа (см. разд. 30.4), хотя этот метод сопряжен с большими расходами.

30.4. Получение пресной воды из морской воды

По мере того как возрастает заселенность районов вблизи морских берегов, увеличивается потребность в опреснении морской воды. Это делает экономически оправданным превращение океанической воды в пресную воду. Здесь мы рассмотрим несколько способов опреснения морской воды, перечисляя их в порядке повышения стоимости.

В тех случаях, когда имеются неограниченные источники природного тепла, с успехом используются методы дистилляции. В тропических зонах солнечным теплом нагревают воду в мелких лотках (парниковый эффект), после чего происходит конденсация водяного пара. Идеальное место для размещения подобных установок — прибрежные тропические районы, соседствующие с засушливыми землями, которым предельно необходима вода. Конструкция опреснительных установок должна быть хорошо продумана, с тем чтобы в ней предусматривалось вторичное использование тепла, выделяющегося при конденсации паров. Стоимость опреснения морской воды по методу дистилляции не превышает 1 доллара за 4000 л.

В полярных районах происходит естественное замерзание морской воды, и образующийся лед может служить источником пресной воды, если буксировать ледяные поля или ледниковые айсберги в более теплые климатические зоны. При расплавлении льда и отделении талой воды от морской можно получать пресную воду, по существу, по цене буксировки. Другой способ, основанный на замораживании морской воды, заключается в том, что ее распыляют в вакуумных камерах. Техника вакуумного охлаждения, уже используемая в пищевой промышленности, позволяет охлаждать воду ниже температуры замерзания, в результате чего образуется смесь кристаллов льда в рассоле. После отделения льда его подвергают повторной перекристаллизации до тех пор, пока не будет достигнут необходимый уровень чистоты. На таком принципе уже работают заводы, дающие 1 млн. литров пресной воды в день.

Для опреснения морской воды успешно используется также ионный обмен, сущность которого поясняется с помощью рис. 12.13. Стоимость процесса определяется в основном расходом механической энергии на прокачивание воды



Рис. 30.1. *Принцип обратного осмоса.*

через ионообменники. Основные затраты сопряжены с первоначальными капиталовложениями на приобретение ионообменных материалов, которые представляют собой синтетические полимерные смолы, а также с затратами на химикаты, необходимые для перезарядки ионообменников.

Появление высококачественных полупроницаемых мембран привлекло большое внимание к технологии опреснения, основанной на обратном осмосе. При обычном осмосе давление на мембрану действует в направлении от разбавленного раствора к более концентрированному. Если прилагать достаточное давление в противоположном направлении, растворитель выталкивается через мембрану, оставляя за ней растворенное вещество (см. рис. 30.1). Осмотическое давление морской воды относительно пресной воды составляет 22 атм; следовательно, для осуществления обратного осмоса необходимо прилагать к морской воде давление, превышающее эту величину. Стоимость получения пресной воды этим методом составляет всего 1 долл. за 16000 л, что делает его конкурентоспособным с другими способами ее получения.

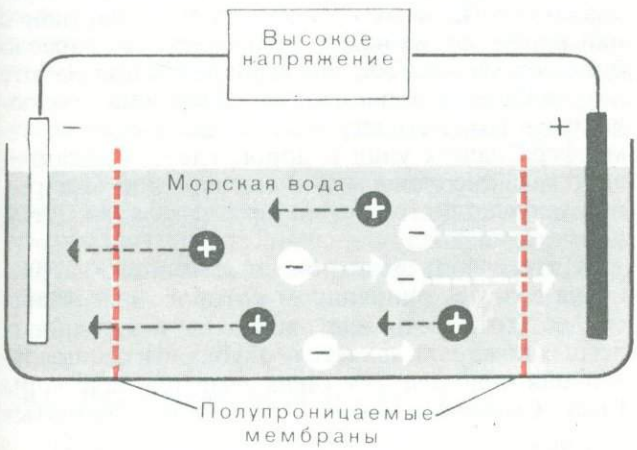


Рис. 30.2. *Электродиализ.*

Развитие принципа обычного диализа (см. разд. 29.4) привело к разработке метода электродиализа, который также используется для получения пресной воды. Морская вода накачивается между двумя полупроницаемыми мембранами, которые отделяют ее от электродов (см. рис. 30.2). При пропускании тока катионы перемещаются по направлению к катоду, а анионы — по направлению к аноду. Концентрация ионов вблизи электродов, за пределами полупроницаемых мембран, снижается за счет прокачивания морской воды, а вода в пространстве между мембранами постепенно опресняется. Для работы установки по опреснению морской воды методом электродиализа используется напряжение ~ 500 В и слабые токи порядка миллиампера.

30.5. Воздух, которым мы дышим

Обычно никто не задумывается о воздухе, которым мы дышим, до тех пор пока он не начинает раздражать нас. Благодаря естественному обмену атмосфера представляет собой поразительно постоянную смесь газов, состав которой указан в табл. 30.4. Свежий воздух, которым нам случается дышать в горах или на морском побережье, отличается от обычного воздуха лишь самым незначительным образом. Небольшой концентрации отрицательных ионов и, возможно, следов озона либо аромата полей или лесов достаточно для того, чтобы настроить нас на романтический лад.

Однако в современном промышленно развитом обществе атмосфера слишком часто используется как еще один резервуар, куда сбрасываются любые отходы. Загрязнение воздуха обычно носит локальный характер, ограничиваясь отдельными помещениями, промышленными предприятиями, жилыми или промышленными районами, которые недостаточно хорошо вентили-

Таблица 30.4. *Состав сухого воздуха*

Компонент [a]	Среднее содержание, об.%
N_2	78,09
O_2	20,95
Ar	0,93
CO_2	0,03
Ne	0,0018
He	0,0005

[a] Кроме перечисленных компонентов, в состав воздуха входят в последовательно убывающих количествах: CH_4, Kr, N_2O, H_2, Xe, NO_2, O_3, NH_3.

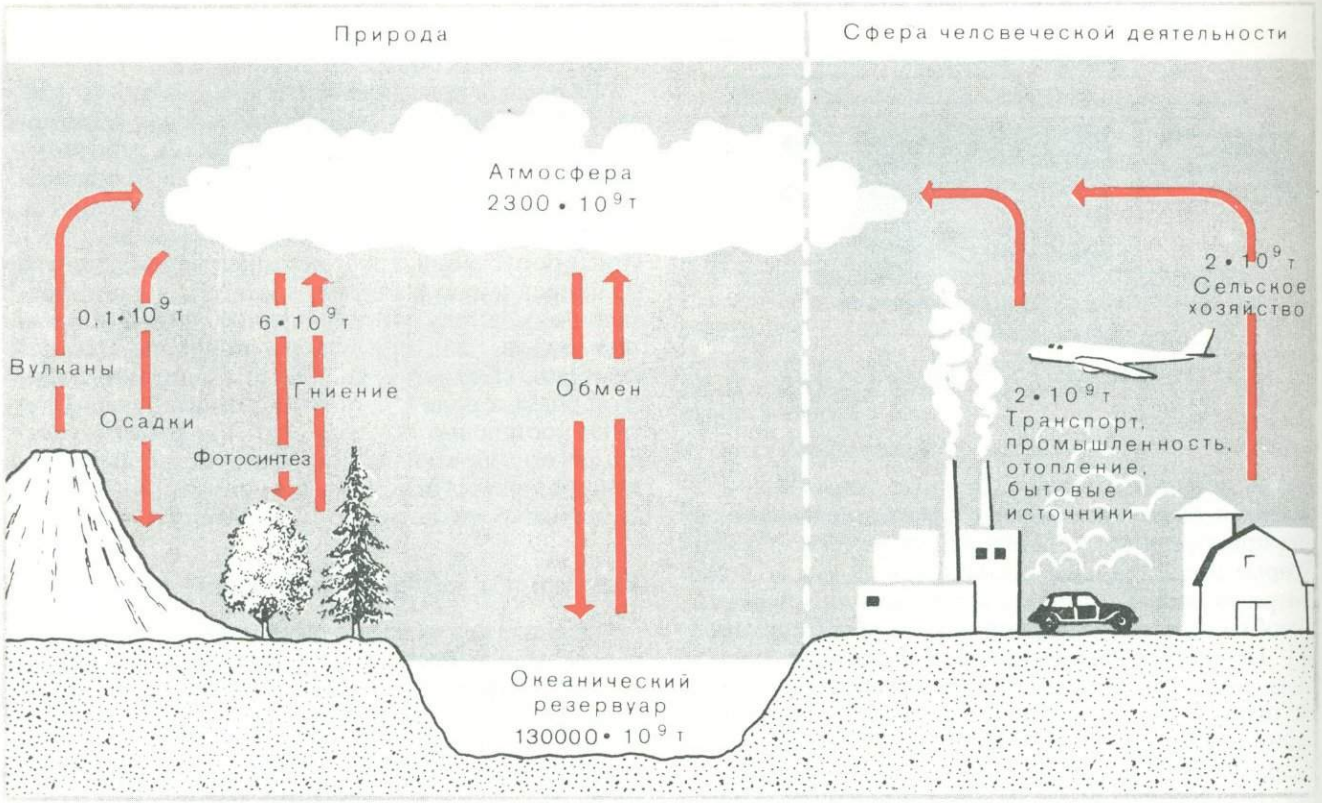


Рис. 30.3. *Круговорот в природе диоксида углерода, включая CO_2, образующийся в результате человеческой деятельности. Приведенные цифры соответствуют годовым количествам образуемого и поглощаемого CO_2.*

руются за счет больших атмосферных объемов. Пока что нет веских доказательств того, что деятельность человека привела к заметным глобальным изменениям атмосферы — ее температуры, выпадению дождей и общих климатических факторов. Однако в отдельных местах человечество буквально оскверняет свое гнездо, сжигая огромное количество горючих ископаемых для получения энергии и выбрасывая ненужные вещества в воздух.

Выше уже указывалось, что загрязнение атмосферы происходит и в результате естественно протекающих на земле процессов, однако в природе существуют другие процессы, приводящие к восстановлению равновесия. Например, при естественных процессах гниения и бактериального разложения образуются гораздо большие количества CO_2, чем выбрасывают современные промышленность и транспорт. Равновесная концентрация CO_2 в земной атмосфере поддерживается в основном в результате обмена с океаном и поверхностью суши, как это видно из рис. 30.3. Этот рисунок показывает также, что роль человека в установлении равновесной концентрации CO_2 в земной атмосфере очень невелика. Все достаточно хорошо наслышаны о выделении CO при неполном сгорании автомобильного горючего (см. разд. 30.6), однако бактериальная деятельность в природных условиях обусловливает образование CH_4 и его последующее частичное окисление до моноксида углерода в гораздо больших масштабах, чем выделяется при работе автомобильных двигателей. Проблема заключается в том, что загрязнению подвергается атмосфера наших улиц и дорог, где CO накапливается в смертоносной концентрации быстрее, чем происходит рассеяние вредных газов путем циркуляции воздуха.

Интересным примером естественного загрязнения воздуха, виновником которого оказывается лес (хотя речь идет вовсе не о случайных лесных пожарах), является голубая дымка, послужившая поводом для таких названий, как горы Грейт-Смоки-Маунтинс и Блу-Ридж (дымчатые



Рис. 30.4. *Природный аэрозоль, образуемый сосновым лесом.*

и голубые горы). Возникновение этой дымки объясняется следующим образом. Сосновые иглы имеют довольно острые концы, покрытые восковой оболочкой. Между верхушкой сосны и поверхностью земли, как и у любого другого высокого предмета, постоянно существует разность электрических потенциалов, заставляющая статические заряды стекать вверх, в атмосферу. Происходящий при этом тихий электрический разряд уносит с кончиков сосновых игл небольшие кусочки воска (рис. 30.4), которые рассеиваются в воздухе. Так образуется аэрозоль, который особенно хорошо заметен в солнечные теплые дни и является основной причиной дымки, наблюдаемой над многими лесными районами.

Вещества, загрязняющие воздух, обычно подразделяются по их составу. В следующем разделе мы рассмотрим различные виды загрязнения воздуха, их источники и возможные способы ограничения.

30.6. Виды загрязнений воздуха

Принято перечислять состав загрязнений воздуха в той последовательности, как это сделано в табл. 30.5. Большинство из них являются газами, которые образуются как отходы или побочные продукты жизнедеятельности современного общества. Основные источники этих загрязнений указаны в табл. 30.6.

Таблица 30.5. *Типичные загрязнения городского воздуха*

Загрязнение	Содержание, % по отношению ко всем примесям
Моноксид углерода CO	48,5
Оксиды азота NO_x	15,0
Углеводороды HC	8,0
Оксиды серы SO_x	14,9
Твердые частицы	13,7

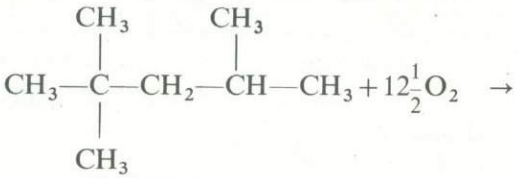
Самым сильным загрязнителем воздуха, несомненно, является моноксид углерода, больше половины количества которого создает транспорт. Главным виновником образования CO является вездесущий автомобиль; авиация, судоходство и нетранспортные двигатели внутреннего сгорания ответственны за появление CO в гораздо меньшей мере. Промышленность выбрасывает в воздух приблизительно в пять раз меньше CO, чем транспорт.

Действие двигателя внутреннего сгорания основано на сжигании смеси жидкого горючего с воздухом, содержащей приблизительно 15 весовых частей воздуха на одну часть углеводородного горючего. Эта смесь сжимается до такой степени, что соотношение между горючим и воздухом становится равным от 1:7 до 1:12; тогда смесь воспламеняется с помощью искры, расширяется в результате взрыва и поворачивает вал двигателя во время его рабочего такта. Затем во время холостого хода обычного четырехтактного или двухтактного двигателя газообразные продукты сгорания выбрасываются в атмосферу. Выхлопные газы состоят из нескольких компонентов. Большая часть горючего при сгорании

Таблица 30.6. *Источники загрязнений воздуха в типичной городской атмосфере (по данным Национального управления США по загрязнению воздуха за 1966 г.)*

Источник загрязнений	Относительная интенсивность, %
Транспорт	44
Отопление	20
Промышленность	14
Сжигание мусора	5
Прочие	17

превращается в CO_2 в результате реакции



изооктан
(типичный компонент бензина)

$$\rightarrow \quad 8CO_2 + 9H_2O$$

Приведенное уравнение описывает идеальную реакцию горения. На самом же деле часть горючего остается несгоревшей, а часть сгорает не полностью, превращаясь в CO. Кроме того, содержащийся в воздухе N_2 в условиях работы двигателя внутреннего сгорания соединяется с кислородом, образуя оксиды азота.

Реакции с участием азота протекают в две последовательные стадии:

$$N_2 + O_2 \quad \rightarrow \quad 2NO$$

и

$$2NO + O_2 \quad \rightarrow \quad 2NO_2.$$

Азот превращается в NO_2 лишь частично, так как для протекания второй из этих реакций требуется более высокая температура, а выхлопные газы, покидающие двигатель, быстро остывают. Таким образом, автомобиль загрязняет атмосферу в основном такими газами, как CO, NO_x и углеводороды.

Загрязняющее действие автомобильных выхлопных газов определяется соотношением между воздухом и горючим в рабочей газо-жидкостной смеси, а также условиями ее сгорания в двигателе. Если повышать соотношение воздуха и горючего (т. е. расходовать горючее более экономно), добиваясь более полного сгорания последнего, в результате образуется больше оксидов азота NO_x. Если же смесь горючего с воздухом обогащается горючим, выделение NO_x снижается, но одновременно увеличивается количество CO. На рис. 30.5 показана зависимость образования различных загрязнений от условий работы автомобильного двигателя; пунктиром указано соотношение между ними при стехиометрическом, т. е. идеальном, соотношении воздуха и горючего в рабочей смеси.

Дело еще больше усложняется, если учесть, что состав загрязнений изменяется при различных режимах работы автомобильного двигателя — холостом ходе, при езде с низкой или высокой скоростью, ускорении, торможении и т. п.

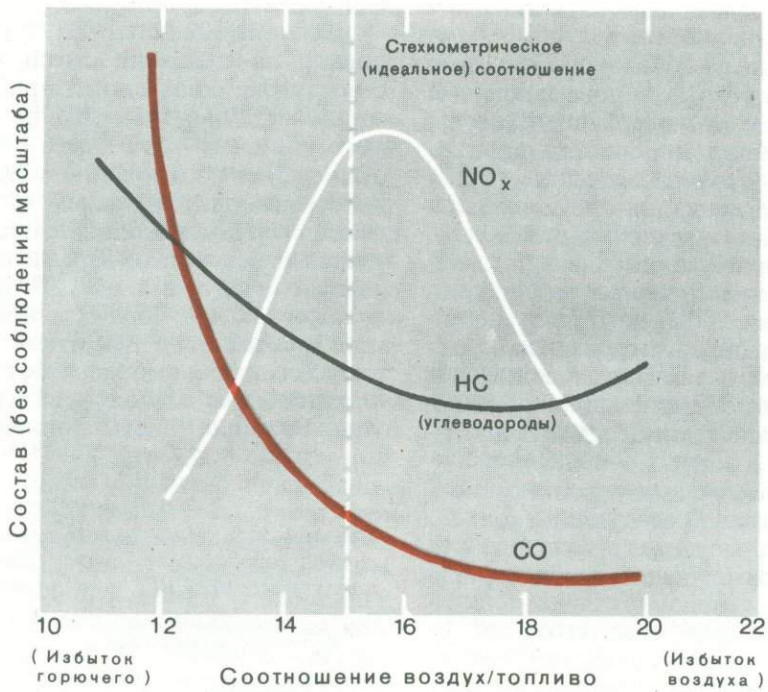


Рис. 30.5. *Влияние состава горючей смеси бензина с воздухом на относительное содержание различных компонентов в автомобильных выхлопных газах.*

Как показывают данные табл. 30.7, образование оксидов азота усиливается при повышении скорости движения и уменьшается во время холостой работы двигателя, однако с понижением скорости и во время холостой работы двигателя создаются условия для неполного сгорания горючего, а, следовательно, возрастает образование углеводородов и CO. Разрабатываемые средства для уменьшения загрязнения воздуха при работе двигателей внутреннего сгорания должны быть довольно сложными устройствами, способными эффективно снижать концентрацию разнообразнейших загрязнителей в выхлопных газах без существенного снижения эффективности работы двигателя.

Автомобильные выхлопные газы являются основной причиной попадания в атмосферу значительных количеств свинца. В течение многих лет в качестве антидетонирующей добавки к бензину, снижающей скорость его сгорания в цилиндре двигателя внутреннего сгорания и обеспечивающей более равномерное давление на поршень, используется тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$. Свинец попадает в атмосферу также в результате радиоактивного распада изотопов (см. гл. 24); первые стадии этого распада происходят в земной коре, а затем продолжаются в атмосфере в результате просачивания в нее радиоактивного изотопа ^{222}Rn. Радиоактивный радон представляет собой благородный газ, который в несколько стадий распадается до ^{210}Pb. Изотоп ^{210}Pb также радиоактивен и распадается с образованием ^{210}Bi.

$$^{210}Pb \rightarrow {}^{210}Bi + \beta^-$$ (с периодом полураспада 21,4 года).

Свинец, содержащийся в автомобильных выхлопных газах, состоит только из устойчивых изотопов ^{204}Pb, ^{206}Pb, ^{207}Pb и ^{208}Pb.

Дождевая вода удаляет свинец из атмосферы; содержание свинца в ней 18 мкг/л. Недавно было проведено исследование содержания радиоактивного свинца в дождевой воде, собранной вблизи перегруженного транспортом шоссе в пригороде Чикаго, а также в дождевой воде, собранной в сельской местности в центральной части штата Мичиган, в 40 км от ближайшего города. Установлено, что радиоактивна лишь 1 часть из 10^8 частей общего количества собранного таким образом свинца и что удельная активность образца из центрального Мичигана приблизительно вдвое выше, чем образца, собранного вблизи Чикаго. Низкая концентрация радиоактивного свинца свидетельствует о том, что практически весь свинец появляется в атмосфере из автомобильных выхлопных газов; кроме того, поставленный эксперимент показывает, что образующийся таким образом свинец широко распространяется в атмосфере воздушными потоками, и в результате его концентрация в отдаленных районах оказывается всего в два раза ниже, чем в плотнонаселенных пунктах.

Таблица 30.7. *Состав автомобильных выхлопных газов*

Соединение	Количество загрязнений, выделяемых при различных условиях		
	холостой ход двигателя	низкая скорость	высокая скорость
NO_x	0 – 50 млн$^{-1}$	1000 млн$^{-1}$	4000 млн$^{-1}$
CO	3 – 10 об.%	3 – 8 об.%	1 – 5 об.%
HC	300 – 8000 млн$^{-1}$	200 – 500 млн$^{-1}$	100 – 300 млн$^{-1}$
CO_2	6,5 – 8 об.%	7 – 11 об.%	12 – 13 об.%

Таблица 30.8. *Источники появления диоксида серы в атмосфере*

Источник	Относительная интенсивность, %
Сжигание угля	63
Производственные процессы	22
Сжигание нефти	14
Сжигание бензина	0,7

Большая часть оксидов серы SO_x и твердых частиц, загрязняющих воздух, попадает в него из отопительных систем и промышленных предприятий (табл. 30.8). Основной причиной загрязнения атмосферы оксидами серы SO_x является использование серусодержащих видов топлива, а твердые частицы образуются в результате неполного сгорания угля и выноса из камер сгорания в атмосферу золы и пепла. Обычно твердые частицы удается эффективно улавливать электростатическим методом (рис. 29.9), что же касается оксидов серы, то до 90% SO_2 можно удалить, обрабатывая газообразные продукты сгорания в дымоходных трубах гашеной известью или известняком

$$2Ca(OH)_2 + 2SO_2 + O_2 \rightarrow 2CaSO_4 + 2H_2O,$$

$$2CaCO_3 + 2SO_2 + O_2 \rightarrow 2CaSO_4 + 2CO_2.$$

Распыленную с помощью пульверизатора гашеную известь или известняк вдувают в поток газов, проходящий через дымоходную трубу, и затем удаляют твердые продукты реакции с SO_2 с помощью осадителя Коттрелла (см. рис. 29.9). Если не делать этого, то попадающие в воздух оксиды серы (в основном SO_2) дают капельки H_2SO_3 в результате реакции

$$H_2O + SO_2 \rightarrow H_2SO_3.$$

Капельки H_2SO_3 вместе с твердыми частицами не полностью сгоревших веществ образуют в воздухе коллоидную дисперсию, которую принято называть *лондонским смогом*. Этот издавна известный смог в течение пяти прошлых веков являлся бичом больших городов. Классическим примером летального воздействия подобного загрязнения воздуха может служить смог, от которого в декабре 1952 г. в Лондоне погибло 3200 человек.

В наше время основной угрозой для жизни горожан становится фотохимический смог. Если причиной образования лондонского смога

являются топливные дымы и высокая влажность, то благоприятными условиями для возникновения фотохимического смога оказываются солнечный свет и температурная инверсия, когда холодный нижний слой воздуха прикрыт сверху теплым слоем. Подобные климатические условия часто возникают в городских районах, расположенных в долинах вблизи источников холодного воздуха. Идеальные условия для образования фотохимического смога существуют в Лос-Анджелесе. Одновременная работа нескольких миллионов автомобилей создает исходные вещества для цепи реакций, приводящих к образованию фотохимического смога. Некоторые подробности протекания этих реакций до сих пор не выяснены, однако твердо установлено следующее.

Ультрафиолетовое излучение в составе солнечного света приводит к расщеплению NO_2 на NO и атомарный кислород

$$NO_2 \rightarrow NO + O.$$

Затем атомарный кислород, взаимодействуя с молекулярным кислородом воздуха, а также с какой-либо газообразной молекулой M, позволяющей рассеять выделяемую энергию путем перехода ее в возбужденное состояние M*, образует озон

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M^*.$$

Наконец, озон реагирует с NO, превращая его в NO_2

$$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2,$$

и на этом цикл мог бы завершиться. К несчастью, загрязнения воздуха, образуемые автомобильными выхлопными газами, содержат углеводороды, и часть кислорода или озона реагирует с ними по свободнорадикальному механизму с образованием разнообразных органических соединений. Появление свободных радикалов возможно в условиях работы автомобильных двигателей, и кроме того, они могут возникать при реакциях с атомарным кислородом. Как бы то ни было, продуктами протекающих реакций оказываются альдегиды, кетоны и пероксиды. В то же время концентрация O_3 возрастает из-за того, что имеющегося NO недостаточно для разложения всего O_3, который синтезируется в фотохимических реакциях.

Озон и органические вещества, которые образуются из углеводородов, накапливаясь в воздухе, оказывают раздражающее действие на организм человека. Одним из наиболее сильных раздражителей и окислителей является пероксиацетилнитрат, обнаруживаемый в больших количествах в фотохимическом смоге. Это вещество имеет структурную формулу



пероксиацетилнитрат

Даже при концентрации 0,01 млн$^{-1}$ он оказывает вредное воздействие на растения и, по-видимому, способен со временем влиять и на здоровье людей.

Наличие фотохимического смога очень легко обнаруживается по нескольким признакам. Если лондонский смог вызывает раздражение бронхов, то фотохимический смог оказывает раздражающее действие на глаза (приводит к слезотечению) и портит растения (на листьях появляется металлический блеск, а некоторые растения увядают и гибнут). Резина, подвергаемая воздействию фотохимического смога, быстро окисляется, превращаясь в жесткий, негнущийся полимер. Хотя это не так быстро становится заметным на автопокрышках, нетрудно убедиться в сказанном, выполнив простой опыт. Если надуть резиновый баллон и в течение часа или более подвергать его воздействию фотохимического смога, а затем выпустить из баллона воздух, сразу же бросается в глаза, что резина стала значительно менее эластичной.

По-видимому, нам предстоит еще очень долгое время бороться с загрязнениями окружающей среды. По мере увеличения населения земли и концентрации людей в городских районах, а также под влиянием дальнейшего развития техники одни из проблем загрязнения окружающей среды, несомненно, удастся решить, но другие столь же несомненно придут им на смену. В следующем разделе будут рассмотрены некоторые из подобных аспектов проблемы загрязнения среды обитания человека.

30.7. Проблемы загрязнения окружающей среды и современный образ жизни

Мы живем в эпоху быстрых перемен. Все большее число людей совершают путешествия на большие расстояния и с большой скоростью, увеличивается выпуск книг, вовлекается в эксплуатацию все больше природных ресурсов, возрастает продолжительность человеческой жизни и непрерывно увеличивается население земного шара. Возврат к более медленному темпу жизни представляется мало реальным; напротив, все явственнее обнаруживается повсеместная тенденция к стремлению за большими удобствами и более высоким уровнем жизни. Однако достижение этих целей требует от человечества развития приспособляемости и экономики. Такое развитие часто называется *прогрессом*, хотя вопрос о том, к какому именно прогрессу мы при этом стремимся, является довольно спорным.

Что касается загрязнения окружающей среды и его долговременного воздействия на климат, то проведенные исследования влияния загрязняющих веществ на выпадение дождей, размеры ледников и температуру атмосферы показывают, что пока что мы еще не оказываем значительного влияния на природные равновесия на нашей планете. Исследования засушливых областей, которые с помощью ирригации превращены в интенсивно обрабатываемые земли, как, например, бассейн реки Колумбия (на северо-западе США), свидетельствуют о том, что превращение пустыни в плодородные земли мало воздействует на климат. Несмотря на то что вопрос об изменении климата человеком приобрел в наше время большую популярность, собрано еще мало доказательств сколько-нибудь значительных проявлений деятельности человека в этой области.

Однако в локальных масштабах деятельность человека заметно сказывается на атмосферных явлениях. Например, среднее количество осадков, измеренное на 22 метеорологических станциях в восточной части США за период между 1912 и 1961 гг., оказывается значительно большим по вторникам, средам, четвергам и пятницам, чем в выходные дни (рис. 30.6). Этот факт можно объяснить повышением концентрации загрязняющих воздух веществ, которые служат центрами зародышеобразования капель дождя. Другими словами, изобретенный человеком календарь, никоим образом не связанный с природными явлениями, приводит к появлению в воздухе большего количества пыли и твердых частиц во время рабочей недели, чем в выходные дни.

О влиянии человеческой деятельности на климат больших городов свидетельствуют и другие долговременные наблюдения. Например, температура Парижа приблизительно на 2 °C выше, чем температура окружающих его сельских районов Франции, что порождает в центре их «тепловой остров». Воздухоплаватели, летающие на воздушных шарах, пролетая над большими городами, поднимаются потоком теплого воздуха на бóльшую высоту. Выпадение дождей в городах происходит обильнее, чем в соседних сельских районах. Избыточное тепло, выделяемое городами, обусловливает возникновение в них в ночное время ветра, направленного к центру города, откуда теплый воздух вытягивается наверх. Не удивительно, что пригороды становятся более привлекательными местами для жизни, чем городской центр (рис. 30.7).

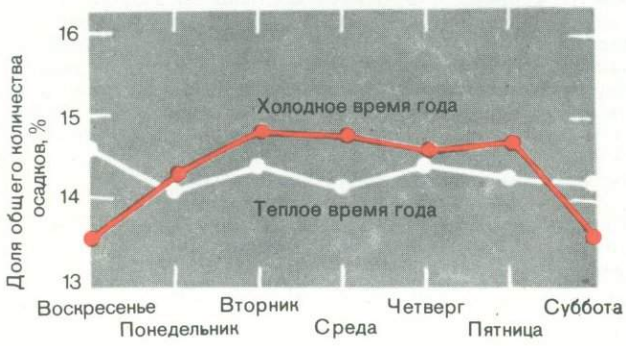


Рис. 30.6. *Изменения в количестве осадков, выпадающих в течение недели.*

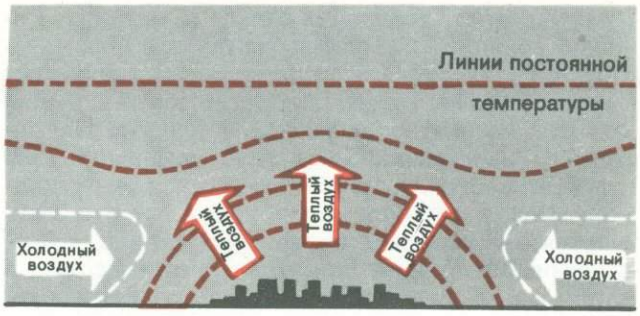


Рис. 30.7. *Тепловая «шапка» над большим городом в ночное время при ясной холодной безветренной погоде.*

Все большее внимание обращается на развитие способов повторного использования и регенерации всевозможных полезных веществ. В некоторых случаях такой подход используется уже продолжительное время. Например, каждый новый автомобиль приблизительно на 40% состоит из регенерированного металла; в основном это относится к его чугунным и стальным частям. В новом алюминиевом самолете около 60% алюминия регенерировано из металла, который уже однажды был использован. А если вы покупаете золотое ювелирное изделие, около 90% золота в нем используется уже не впервые. Чем дороже вещества, применяемые для изготовления тех или иных изделий, тем больший их процент подвергается повторному использованию.

Вторичная переработка бумаги также продиктована нуждами общества. Мы уже испытываем нехватку сырья для изготовления бумаги, приведшую к такому повышению цены на нее, что стало экономически выгодным изготовлять часть бумаги из бумажного утиля. Точно так же утилизируется стеклянная тара. Использование бумажных и стеклянных отходов целесообразно также и с точки зрения утилизации невозвращаемой потребительской тары, которая захламляет города.

Новые методы разработаны для уничтожения мусора. Вместо выбрасывания мусора на свалки строятся заводы по его уничтожению, на которых

производится утилизация стекла и металла. Горючие компоненты мусора сжигаются и выделяемое при этом тепло используется для выработки электроэнергии, причем это делается так, чтобы свести к минимуму загрязнение воздуха. Например, в Амстердаме ежедневно собирают 1500 тонн бытового мусора. Стекло и металлы утилизируются, а горючие компоненты мусора сжигаются в специально сконструированных печах; загрязнение воздуха при этом очень невелико, а тепло используется для выработки электроэнергии. В конце концов мусор—это топливо с исключительно низким содержанием серы, которое обходится по цене всего 10 долл. за тонну. Таким способом в Амстердаме на протяжении уже 50 лет вырабатывается около 5% всей потребляемой городом электроэнергии. Аналогичный способ уничтожения мусора используется в течение многих лет в Париже и других больших европейских городах.

Упражнения

А

30.1. В чем заключается основное отличие между естественными процессами загрязнения, протекающими в природе, и загрязнениями окружающей среды, причиной которых является человек?

30.2. Укажите, в результате каких важнейших естественных процессов поддерживается чистота воды в ручьях, артезианских источниках и пресноводных озерах. По какой причине в некоторых озерах очень высока концентрация загрязнений, например солей, как в Мертвом море и Большом соленом озере?

30.3. Что означает сокращенный термин БПК? Что лучше—высокая БПК или низкая БПК? Объясните ответ.

30.4. Какие химические вещества обусловливают запах свежей воды и запах загрязненной воды, особенно при высокой БПК?

30.5. Что должно произойти в водоеме, в котором поддерживается относительно низкая БПК и содержится значительное количество питательных веществ для растений?

30.6. Объясните, в чем заключается преимущество используемого в пищевой промышленности способа промывки нарезанного картофеля раствором глюкозы вместо чистой воды.

30.7. Пользуясь представлениями о загрязнении воздуха, объясните, почему опасно ездить по шоссе вплотную к впереди идущему автомобилю.

30.8. Каково основное отличие лондонского смога от фотохимического смога?

30.9. Опишите несколько возможных изменений погоды, которые объясняются загрязнениями воздуха.

30.10. Высказывается мнение, что повторное использование природных ресурсов могло бы явиться решением большинства, если не всех, проблем загрязнения окружающей среды. Почему такой подход не используется на самом деле?

Б

30.11. Опишите с помощью химических уравнений, каким образом можно удалить из воды избыточное количество иона PO_4^{3-}. Затем укажите, как можно удалить из воды $Ca(HCO_3)_2$, $CaSO_4$, кислоты и растворенные в воде токсичные газы.

30.12. Нарисуйте, хотя бы схематически, основные части установки для опреснения морской воды методом дистилляции с использованием солнечной энергии.

30.13. Какой объем CO_2 (при нормальных условиях) образуется при полном сгорании 1 л бензина, считая его состав соответствующим формуле октана C_8H_{18}. Плотность октана принять равной 0,692 г/см^3.

В

30.14. В пустыне можно получить немного пресной воды, сделав на небольшой площади углубление и расстелив на нем лист чистой полиэтиленовой пленки; конденсирующуюся воду собирают с приспущенного конца пленки. Объясните принцип работы этого устройства, особенно термодинамические факторы, на которых основано его действие.

30.15. Как можно проанализировать содержание CO в атмосфере и определить, какая часть его появляется от сжигания ископаемых видов горючего, а какая от бактериального разложения веществ биологического происхождения?

30.16. Уровень загрязнения воздуха оксидами серы SO_x может быть настолько высок, что это приводит к быстрой порче найлона. Пользуясь сведениями, изложенными в разд. 27.4, укажите, какие химические реакции могут происходить при этом и к каким изменениям они приводят.

Список литературы

1. *Slagg W.R.*, "Dissolved Oxygen", J. Chem. Educ., **49** (6), 427—428 (1972). Способы измерения количества кислорода, растворенного в природных источниках воды, и определение БПК.
2. *Kester D.R.*, "Chemical Processes in the Ocean", J. Chem. Educ., **49** (1), 11—14 (1972). Состав морской воды и химические реакции, протекающие в ней.
3. *McFarland J.H., Benton C.S.*, "Oxides of Nitrogen in Automotive Exhaust", J. Chem. Educ., **49** (1), 21—24 (1972). Оксиды азота в автомобильных выхлопных газах и их количественное определение.
4. Science (AAAS), **184** (4143), 245—386, April 19 (1974). Подборка статей по социальным, экономическим, политическим и техническим аспектам проблем энергетики и загрязнения окружающей среды.
5. *Bryson R.A.*, "A Perspective on Climatic Changes", Science (AAAS), **184**, 753—759, May 17 (1974). Перспективы климатических изменений—обзор метеорологических данных и интерпретация исследований климатических изменений.
6. *Wildeman T.R.*, "The Automobile and Air Pollution", J. Chem. Educ., **51**, 290—294 (1974). Роль автомобиля в загрязнении атмосферы.
7. *Sheehy J.P., Achinger W.C., Simon R.A.*, "Handbook of Air Pollution", Government Publication Office, 1971. Справочник по загрязнению воздуха.

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Значащие цифры

Когда мы выполняем какие-либо измерения, число цифр, указываемых при записи наблюдаемых величин, характеризует относительную точность измерения. Согласно общему правилу, записываемое число цифр должно включать все цифры, достоверность которых не вызывает сомнений, а также еще одну цифру, установленную путем оценки. Например, если мы измеряем длину какого-либо предмета с помощью метровой линейки и записываем результат 746,3 мм, то четвертая цифра записанной численной величины уже сомнительна, так как она получена путем оценки, а не считывания с линейки. Техника оценки последней значащей цифры, выполняется ли она с помощью нониуса либо визуальным путем, требует определенных навыков.

Некоторая путаница может возникнуть с нулями, входящими в численную запись результата наблюдений. Чаще всего нули, используемые для указания места десятичной запятой, не являются значащими цифрами. Например, при определении объема жидкости с помощью градуированного цилиндра или бюретки последнюю значащую цифру получают путем визуальной оценки. Определение объемов с помощью цилиндра обычно выполняется с точностью 0,1 мл, а с помощью бюретки — с точностью 0,01 мл. Как правило, подобные измерения объема включают лишь одну оценочную цифру. Показание бюретки 25,73 мл означает, что истинный объем жидкости заключен в пределах между 25,72 и 25,74 мл, что записывается как $25{,}73 \pm 0{,}01$ мл. Последняя цифра, полученная путем оценки, входит в число значащих цифр, и ее следует сохранить при записи результата измерения. Если в аналогичном опыте результат измерения равен 25,50 мл, то последняя цифра — нуль,— полученная путем оценки, также представляет собой значащую цифру. Но если нули используются для указания места десятичной запятой, как, например, в численной величине 0,001 м, то они не являются значащими цифрами.

Путаница с нулями устраняется при использовании экспоненциальных выражений, особенно когда речь идет о записи очень больших или очень малых численных величин. О числе значащих цифр величины 247 300 м легче судить, если представить ее в виде $2{,}473 \cdot 10^5$ м; сразу же видно, что результат записан с помощью четырех значащих цифр.

При выполнении численных расчетов необходимо придерживаться следующих правил. Результат суммирования или вычитания должен содержать такое же число десятичных знаков или цифр, какое содержится в наименее точном из исходных данных. Так, выполняя сложение $4{,}72 + 6{,}4$, следует записать сумму как 11,1, а не как 11,12. Результат умножения или деления должен содержать такое же число значащих цифр, какое содержится в наименее точном из исходных данных. Например, $3{,}45 \cdot 2 \cdot 10^2 = 7 \cdot 10^2$. В данном случае мы выполняем умножение $(3{,}45 \cdot 2)$, а затем округляем полученную величину 6,90 до 7, потому что один из сомножителей содержит всего одну значащую цифру. Поступая указанным образом, мы никогда не припишем результатам вычислений большей точности, чем та, с которой определены исходные данные.

Рассмотрим еще один пример. Вычислим плотность куска металла, пользуясь правилами о значащих цифрах. Если объем металлического бруска равен 35 см^3, а его масса 214 г, то плотность металла должна быть равна 214 г/35 см^3, т. е. 6,1 г/см^3. Выполняя деление одного числа на другое, как в данном случае, мы могли бы получить результат с точностью еще до нескольких цифр, количество которых зависит от того, используется для вычислений логарифмическая линейка, таблица логарифмов или электронный табулятор. Но, записав результат, скажем, как 6,11408 г/см^3, мы нарушили бы правила о значащих цифрах, так как при этом создавалось бы впечатление, что наши измерения намного более точны, чем в самом деле.

В некоторых случаях правила о значащих цифрах не дают ответа на вопрос о правильности записи результата измерений или оказываются трудно применимыми. Однако в общем случае число значащих цифр, содержащихся в записи численной величины, характеризует точность измерений или вычислений, основанных на экспериментальных данных.

Представления о значащих цифрах применимы и в том случае, когда для вычислений используются логарифмы. Используя правила, аналогичные изложенным выше, следует сохранять в мантиссе логарифма такое же число значащих цифр, какое содержится в исходной численной величине, или еще одну значащую цифру, если исходная величина ближе к следующей степени 10, чем к предыдущей степени 10. Например, логарифм числа 2,472 должен быть записан с мантиссой, содержащей три цифры, а логарифм числа 9.236 — с мантиссой, содержащей четыре цифры. Обычно для подобных вычислений используют таблицы четырехзначных логарифмов. Логарифмическая линейка дает одинаковую точность во всех частях шкалы.

ПРИЛОЖЕНИЕ II

Греческий алфавит и обозначения, для которых используются греческие буквы

Буква	Название	Примеры обозначений
A α	альфа	Радиоактивная частица
B β	бета	Радиоактивная частица
Γ γ	гамма	Очень коротковолновое излучение
Δ δ	дельта	Небольшое изменение или приращение
E ε	эпсилон	
Z ζ	дзета	Поверхностный электрический потенциал.
H η	эта	Вязкость
Θ θ	тэта	Угол дифракции
I i	йота	
K ϰ	каппа	
Λ λ	ламбда	Длина волны
M μ	мю	
N ν	ню	Частота
Ξ ξ	кси	
O o	омикрон	
Π π	пи	Тип связи
P ρ	ро	
Σ σ	сигма	Тип связи
T τ	тау	
Υ υ	ипсилон	
Φ φ	фи	
X χ	хи	
Ψ ψ	пси	Волновая функция
Ω ω	омега	

ПРИЛОЖЕНИЕ III

Способы записи больших и малых численных величин

Для записи очень больших и очень малых численных величин часто используется их представление в виде произведения обычной величины на некоторую степень числа 10. Положительная степень 10 означает, что данная величина должна быть соответствующее число раз умножена на 10, а отрицательная означает, что данное число должно быть соответствующее число раз поделено на 10. Приведем несколько примеров.

$10^0 = 1$ $\qquad$ $10^{-1} = 0{,}1$

$10^1 = 10$ $\qquad$ $10^{-2} = 0{,}01$

$10^2 = 100$ $\qquad$ $10^{-5} = 0{,}00001$

$10^6 = 1\,000\,000$ $\qquad$ $10^{-6} = 0{,}000001$

$6\,320 = 6{,}32 \cdot 10^3$ $\qquad$ $0{,}0065 = 6{,}5 \cdot 10^{-3}$

$402\,000 = 4{,}02 \cdot 10^5$ $\qquad$ $0{,}01 = 1 \cdot 10^{-2}$

При умножении степенных выражений показатели степеней складываются, а при делении показатель степени делителя вычитается из показателя степени делимого.

$$10^6 \cdot 10^{-4} = 10^2$$

$$6{,}02 \cdot 10^{23} \cdot 9{,}11 \cdot 10^{-28} = 54{,}84 \cdot 10^{-5} = 5{,}48 \cdot 10^{-4}$$

$$3{,}00 \cdot 10^{10} \cdot 6{,}18 \cdot 10^{18} = 18{,}54 \cdot 10^{28} = 1{,}85 \cdot 10^{29}$$

$$\frac{6 \cdot 10^{10}}{2 \cdot 10^4} = 3 \cdot 10^6$$

ПРИЛОЖЕНИЕ IV

Логарифмы

Если число N возведено в степень n (где n – положительное число), то N называется *основанием*, а n – показателем степени. Выражение N^n означает произведение $N \cdot N \cdot N \cdot \ldots$, в котором число N повторяется n раз. Правила умножения и деления степенных выражений иллюстрируются приведенным ниже примером:

$$N^n \cdot N^m = N^{(n+m)}$$

и

$$\frac{N^n}{N^m} = N^{(n-m)}.$$

Отрицательная степень числа может быть представлена следующим образом:

$$N^{-n} = \frac{1}{N^n},$$

а корень n-й степени из числа N как

$$\sqrt[n]{N} = N^{1/n}.$$

Наконец, возведение степенного выражения в другую степень осуществляется по правилу

$$(N^n)^m = N^{nm}.$$

Правила выполнения математических операций над степенными выражениями лежат в основе удобного вычислительного метода, использующего представление о логарифмах. В качестве основания наиболее распространенных десятичных (бригговых) логарифмов выбрано число 10, а в качестве основания так называемых натуральных (неперовых) логарифмов – число e, равное 2,71828... . Натуральные логарифмы часто используют в теоретических выкладках, однако для вычислительных операций удобнее пользоваться десятичными логарифмами, так как наша система счисления также является десятичной. В конце данного приложения приводится двузначная таблица десятичных логарифмов.

Целочисленные логарифмы легко определить по виду численной величины. Например, $\log_{10} 100 = 2$, потому что $100 = 10 \cdot 10 = 10^2$. Приведем еще несколько примеров:

$\log_{10} 1 = 0$, поскольку $1 = 10^0$ и, следовательно, $n = 0$;
$\log_{10} 1000 = 3$, так как $1000 = 10^3$ и поэтому $n = 3$;

$\log_{10} 0{,}01 = -2$, так как $0{,}01 = \frac{1}{10^2}$ и, стало быть, $n = -2$;

$\log_{10} 0{,}00001 = -5$, так как $0{,}00001 = \frac{1}{10^5}$, откуда $n = -5$.

Поскольку $\log_{10}$ представляют собой наиболее распространенные логарифмы, в дальнейшем мы будем обозначать их просто lg. Натуральные логарифмы вместо $\log_e$ обычно обозначают ln.

Приведем теперь пример определения нецелочисленных логарифмов. Логарифм числа 50 должен находиться в пределах между lg 10 и lg 100, т.е. иметь промежуточное значение между 1 и 2. Учитывая, что

$$\lg A = x,$$
$$10^x = A,$$

определим точное значение логарифма 50. Поскольку lg 50 больше 1 и меньше 2, его численное значение должно начинаться с 1 (эта целочисленная часть логарифма называется *характеристикой*). Остальную (дробную) часть численной величины логарифма (называемую *мантиссой*) можно определить с помощью таблицы логарифмов. Мантисса логарифма числа 50 равна 0,70. Следовательно, lg 50 = = 1,70 (т.е. $10^{1,70} = 50$). В качестве другого примера укажем, что мантисса логарифма числа 67 равна 0,82. Такую же мантиссу имеют числа 0,67, 6,7, $6,7 \cdot 10^{10}$ и т.д. Их логарифмы различаются только характеристикой.

Существует несколько правил, упрощающих нахождение логарифмов. Характеристика логарифма для числа, большего 1, на единицу меньше числа цифр *слева* от десятичной запятой. Для чисел, меньших 1, характеристика логарифма отрицательна и по абсолютной величине на единицу больше числа нулей, стоящих сразу же *справа* от десятичной запятой. Например,

$$\lg 27{,}9 = \underset{\substack{\uparrow \text{ мантисса} \\ \text{характеристика}}}{1{,}45}$$
$$\lg 0{,}007 = 3{,}84$$

В выражении 3,84 характеристика отрицательна, а мантисса положительна. Эта «неполная» – искусственная – форма логарифма может быть переведена в «полную», т.е. – 2,16; вместо этого можно представить данный логарифм в виде (7,84 – 10,00). При сложении или вычитании логарифмов следуют обычным правилам знаков.

Умножение или деление чисел с помощью логарифмов основывается на правилах обращения со степенными выражениями. Например,

$$\lg (A \cdot B) = \lg A + \lg B,$$
$$\lg (A/B) = \lg A - \lg B,$$
$$\lg A^n = n \lg A.$$

Например, вычисляя произведение $23 \cdot 2{,}5$ с помощью логарифмов, следует определить сумму логарифмов сомножителей

$$\lg 23 = 1{,}36$$
$$\lg 2{,}5 = 0{,}40$$
$$1{,}76$$

Произведение $23 \cdot 2{,}5$ представляет собой *антилогарифм* числа 1,76, равный 58. Еще один пример: величина отношения 42/1,8 находится по разности логарифмов числителя и знаменателя

$$\lg 42 = 1{,}62$$
$$-\lg 1{,}8 = -0{,}26$$
$$1{,}36$$

Искомая величина равна антилогарифму числа 1,36, т.е. 23. Отметим, что точность проведенных здесь вычислений ограничена числом значащих цифр исходных численных величин и их логарифмов. Для большей точности следует пользоваться трехзначными, четырехзначными или пятизначными таблицами логарифмов.

Вычисление степенных выражений с помощью логарифмов иллюстрируется следующим примером. Поскольку $\lg A^n = n \lg A$, то $A^n = \text{anti} \lg (n \lg A)$. В выражении $36^{1,6}$ показатель степени $n = 1{,}6$, а $\lg 36 = 1{,}56$, поэтому

$$\lg 36^{1,6} = 1{,}6 \cdot 1{,}56 = 2{,}35,$$

и, следовательно,

$$36^{1,6} = \text{anti} \lg 2{,}35 = 230 \text{ (приближенно)}.$$

Логарифмическая линейка представляет собой механическое устройство, на котором имеются шкалы с расстояниями, пропорциональными логарифмам чисел натурального ряда. Умножение чисел с помощью линейки проводится по существу путем сложения длин отрезков, которые соответствуют логарифмам каждого из сомножителей. Деление осуществляется путем вычитания длины отрезка, соответствующего логарифму делителя, из длины отрезка, соответствующего логарифму делимого.

Таблица двузначных логарифмов

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	00	04	08	11	15	18	20	23	26	28
2	30	32	34	36	38	40	42	43	45	46
3	47	49	51	52	53	54	56	57	59	59
4	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69
5	70	71	72	72	73	73	74	75	76	77
6	78	79	79	80	80	81	81	82	83	84
7	84	85	86	86	87	88	88	89	89	90
8	90	91	91	92	92	93	93	94	94	95
9	95	96	96	97	97	98	98	99	99	99

ПРИЛОЖЕНИЕ V

Международная система единиц (СИ)

Основные единицы системы СИ

Название величины	Единицы измерения	Обозначение
Длина	метр	м
Масса	килограмм	кг
Время	секунда	с
Сила электрического тока	ампер	А
Температура	градус Кельвина	К
Сила света	кандела	кд
Молярное количество вещества	моль	моль

Приставки для обозначения кратных и дольных величин СИ

Множитель	Приставка	Обозначение
10^{12}	тера	Т
10^{9}	гига	Г
10^{6}	мега	М
10^{3}	кило	к
10^{2}	гекто	г
10^{1}	дека	да
10^{-1}	деци	д
10^{-2}	санти	с
10^{-3}	милли	м
10^{-6}	микро	мк
10^{-9}	нано	н
10^{-12}	пико	п
10^{-15}	фемто	ф
10^{-18}	атто	а

Производные единицы системы СИ и некоторые внесистемные единицы, которые продолжают использоваться

Название величины	Единицы измерения	Обозначение	Размерность
Объем	кубический метр	$м^3$	
Объем	литр	л	1 л = 10^{-3} $м^3$
Сила	ньютон	Н	$м \cdot кг \cdot с^{-2}$
Давление	паскаль	Па	$Н/м^2$
Давление	торр	торр	(101 325/760)Па
Энергия	джоуль	Дж	$м^2 \cdot кг \cdot с^{-2}$
Энергия	калория	кал	4,184 Дж
Электрический заряд	кулон	Кл	$А \cdot с$
Электрический потенциал	вольт	В	$Дж \cdot А^{-1} \cdot с^{-1}$
Электрическое сопротивление	ом	Ом	$В \cdot А^{-1}$
Длина	ангстрем	Å	1 Å = 10^{-10} м

Важнейшие физические постоянные

Постоянная	Символ	Значение
Скорость света	c	$2{,}997925 \cdot 10^{8}$ $м \cdot с^{-1}$ $2{,}997925 \cdot 10^{10}$ $см \cdot с^{-1}$
Число Авогадро	N	$6{,}0225 \cdot 10^{23}$ частиц/моль
Постоянная Планка	h	$6{,}6256 \cdot 10^{-34}$ Дж·с $6{,}6256 \cdot 10^{-27}$ эрг·с
Постоянная Ридберга для водорода		1 097,3731 $м^{-1}$ 109 737,31 $см^{-1}$
Газовая постоянная	R	0,082054 $л \cdot атм \cdot град^{-1} \cdot моль^{-1}$ 8,3143 $Дж \cdot град^{-1} \cdot моль^{-1}$ 1,9872 $кал \cdot град^{-1} \cdot моль^{-1}$
Атомная единица массы	а.е.м.	$1{,}66053 \cdot 10^{-27}$ кг
Заряд электрона	e	$1{,}60219 \cdot 10^{-19}$ Кл $4{,}80298 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед.
Масса покоя электрона	m_e	$9{,}1096 \cdot 10^{-31}$ кг $9{,}1096 \cdot 10^{-28}$ г 0,00055 а. е. м.
Радиус электрона		$2{,}8177 \cdot 10^{-15}$ м $2{,}8177 \cdot 10^{-13}$ см
Масса покоя протона	m_p	$1{,}6725 \cdot 10^{-27}$ кг $1{,}6725 \cdot 10^{-24}$ г 1,007277 а. е. м.
Масса покоя нейтрона	m_n	$1{,}6748 \cdot 10^{-27}$ кг $1{,}6748 \cdot 10^{-24}$ г
Метр	м	1 650 763,73 длины волны (в вакууме) перехода $2p^{10}$-$5d^{5}$ в атоме $^{86}_{36}Kr$
Килограмм	кг	Масса международного эталона килограмма (Севр, Франция)
Секунда	с	9 192 631 770 периодов колебаний в излучении ^{133}Cs
Нормальное ускорение силы тяжести	g	9,8067 $м \cdot с^{-2}$ 980,67 $см \cdot с^{-2}$
Молярный объем газа при нормальных условиях		22,412 л
Температура плавления льда в абсолютной шкале при нормальных условиях		273 15 К
Тройная точка воды H_2O		273,16 К

ПРИЛОЖЕНИЕ VI

Соотношения между единицами в различных системах

1 эрг $= 1 \cdot 10^{-7}$ Дж
1 Кл $= 6{,}281 \cdot 10^{18}$ единиц заряда электрона
1 эВ $= 1{,}602 \cdot 10^{-12}$ эрг
$= 1{,}602 \cdot 10^{-19}$ Дж
$= 3{,}287 \cdot 10^{-20}$ кал
1 фарадей = 96 487 Кл/моль
1 м = 39,37 дюйма; 1 дюйм = 2,54 см
1 Å $= 1 \cdot 10^{-8}$ см
$= 1 \cdot 10^{-10}$ м
1 л = 1,0567 кварты
1 кг = 2,205 фунта
1 л-атм $= 9{,}89 \cdot 10^{-3}$ Дж
= 24,21 кал
1 кал = 4,184 Дж
$= 2{,}613 \cdot 10^{19}$ эВ
0 K(абсолютный нуль) = −273,15° C (273,16° ниже тройной точки H_2O)
1 атм = 760 мм рт. ст.
$= 1{,}013 \cdot 10^6$ дин/см^2
= 101 325 Н/м^2
1 торр = 1 мм рт. ст. при °C

ПРИЛОЖЕНИЕ VII

Давление водяных паров при различной температуре

T, °C	Давление, мм рт. ст.	T, °C	Давление, мм рт. ст.	T, °C	Давление, мм рт. ст.
0	4,58	30	31,82	70	233,7
5	6,54	35	42,18	80	355,1
10	9,21	40	55,32	90	525,76
15	12,79	45	71,88	100	760,00
20	17,54	50	92,51	110	1074,6
25	23,76	60	149,38		

ПРИЛОЖЕНИЕ VIII

Окислительно-восстановительные потенциалы

Стандартные потенциалы для кислых растворов при 25°C и 1 атм

Уравнение электродной реакции	$E°$, В
$Li = Li^+ + e^-$	3,045
$K = K^+ + e^-$	2,925
$Rb = Rb^+ + e$	2,925
$Cs = Cs + e^-$	2,923
$Ba = Ba^{2+} + 2e$	2,90
$Sr = Sr^{2+} + 2e^-$	2,89
$Ca = Ca^{2+} + 2e^-$	2,87
$Na = Na^+ + e^-$	2,714
$Mg = Mg^{2+} + 2e^-$	2,37
$Al = Al^{3+} + 3e^-$	1,66
$Ti = Ti^{2+} + 2e^-$	1,63
$Zr = Zr^{4+} + 4e^-$	1,53
$Mn = Mn^{2+} + 2e^-$	1,18
$V = V^{2+} + 2e^-$	Около 1,18
$Zn = Zn^{2+} + 2e^-$	0,763
$Cr = Cr^{3+} + 3e^-$	0,74
$Fe = Fe^{2+} + 2e^-$	0,440
$Cd = Cd^{2+} + 2e^-$	0,403
$Co = Co^{2+} + 2e^-$	0,277
$Ni = Ni^{2+} + 2e^-$	0,250
$Mo = Mo^{3+} + 3e^-$	Около 0,2
$Sn = Sn^{2+} + 2e^-$	0,136
$Pb = Pb^{2+} + 2e^-$	0,126
$H_2 = 2H^+ + 2e^-$	0,00
$Sn^{2+} = Sn^{4+} + 2e^-$	−0,15
$Cu^+ = Cu^{2+} + e^-$	−0,153
$Bi + H_2O = BiO^+ + 2H^+ + 3e^-$	−0,32
$Cu = Cu^{2+} + 2e^-$	−0,337
$S + 3H_2O = H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^-$	−0,45
$Cu = Cu^+ + e^-$	−0,521
$2I^- = I_2 + 2e^-$	−0,538
$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$	−0,771
$Ag = Ag^+ + e^-$	−0,799
$Pd = Pd^{2+} + 2e^-$	−0,987
$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-$	−1,229
$2Cl^- = Cl_2 + 2e^-$	−1,359
$Au = Au^{3+} + 3e^-$	−1,50
$Mn^{2+} = Mn^{3+} + e^-$	−1,51
$Au = Au^+ + e^-$	Около −1,68
$2F^- = F_2 + 2e^-$	−2,87

Стандартные потенциалы для основных растворов при 25°C и 1 атм

Уравнение электродной реакции	$E°$, В
$Ca + 2OH^- = Ca(OH)_2 + 2e^-$	3,03
$Sr + 2OH^- + 8H_2O = Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O + 2e^-$	2,99
$Ba + 2OH^- + 8H_2O = Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O + 2e^-$	2,97
$Mg + 2OH^- = Mg(OH)_2 + 2e^-$	2,69
$Zn + 2OH^- = Zn(OH)_2 + 2e^-$	1,245
$Sn + 3OH^- = HSnO_2^- + H_2O + 2e^-$	0,91
$NO_2^- + 2OH^- = NO_3^- + H_2O + 2e^-$	−0,01
$ClO_3^- + 2OH^- = ClO_4^- + H_2O + 2e^-$	−0,36
$I^- + 2OH^- = IO^- + H_2O + 2e^-$	−0,49
$MnO_2 + 4OH^- = MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^-$	−0,60
$ClO_3^- + 2OH^- = ClO^- + H_2O + 2e^-$	−0,89

ПРИЛОЖЕНИЕ IX

Константы ионизации в водной среде при 25°С

Кислоты

Кислота	Реакция диссоциации	K_a
Уксусная	$HC_2H_3O \rightleftarrows H^+ + C_2H_3O_2^-$	$1{,}86 \cdot 10^{-5}$
Бензойная	$C_6H_5COOH \rightleftarrows H^+ + C_6H_5COO^-$	$6{,}6 \cdot 10^{-5}$
Борная	$H_3BO_3 \rightleftarrows H^+ + H_2BO_3^-$	$5{,}8 \cdot 10^{-10}$
Угольная	$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$	$4{,}4 \cdot 10^{-7}$
	$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$	$5{,}6 \cdot 10^{-11}$
Муравьиная	$HCOOH \rightleftarrows H^+ + HCOO^-$	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$
Цианистоводородная	$HCN \rightleftarrows H^+ + CN^-$	$4{,}0 \cdot 10^{-10}$
Сероводородная	$H_2 \rightleftarrows H^+ + H^-$	$9{,}1 \cdot 10^{-8}$
	$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-}$	$1{,}2 \cdot 10^{-15}$
Азотистая	$HNO_2 \rightleftarrows H^+ + NO_2^-$	$4{,}5 \cdot 10^{-4}$
Щавелевая	$HOOC—COOH \rightleftarrows H^+ + {}^-OOC—COOH$	$3{,}8 \cdot 10^{-2}$
	${}^-OOC—COOH \rightleftarrows H^+ + {}^-OOC—COO^-$	$4{,}9 \cdot 10^{-5}$
Ортофосфорная	$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-$	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$
	$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$	$2{,}0 \cdot 10^{-7}$
	$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}$	$3{,}6 \cdot 10^{-13}$
Сернистая	$H_2SO_3 \rightleftarrows H^+ + HSO_3^-$	$1{,}7 \cdot 10^{-2}$
	$HSO_3^- \rightleftarrows H^+ + SO_3^{2-}$	$1 \cdot 10^{-7}$

Основания

Основание	Реакция диссоциации	K_b
Аммиак	$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$	$1{,}75 \cdot 10^{-5}$
Метиламин	$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftarrows CH_3NH_3^+ + OH^-$	$4{,}4 \cdot 10^{-4}$
Диметиламин	$(CH_3)_2NH + H_2O \rightleftarrows (CH_3)_2NH_2^+ + OH^-$	$7{,}4 \cdot 10^{-4}$
Этиламин	$C_2H_5NH_2 + H_2O \rightleftarrows C_2H_5NH_3^+ + OH^-$	$4{,}6 \cdot 10^{-4}$

Комплексные ионы

Реакция диссоциации	$K_{\text{нестойк}}$
$Ag(NH_3)_2^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3$	$6{,}3 \cdot 10^{-8}$
$Cd(NH_3)_4^{2+} \rightleftarrows Cd^{2+} + 4NH_3$	$2{,}5 \cdot 10^{-7}$
$Co(NH_3)_6^{3+} \rightleftarrows Co^{3+} + 6NH_3$	$2 \cdot 10^{-34}$
$Cu(NH_3)_4^{2+} \rightleftarrows Cu^{2+} + 4NH_3$	$8{,}5 \cdot 10^{-13}$
$Ni(NH_3)_6^{2+} \rightleftarrows Ni^{2+} + 6NH_3$	$5 \cdot 10^{-8}$
$Zn(NH_3)_4^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + 4NH_3$	$3 \cdot 10^{-10}$
$Ag(CN)_2^- \rightleftarrows Ag^+ + 2CN^-$	$1{,}0 \cdot 10^{-20}$
$Cd(CN)_4^{2-} \rightleftarrows Cd^{2+} + 4CN^-$	$1{,}4 \cdot 10^{-17}$
$Fe(CN)_6^{4-} \rightleftarrows Fe^{2+} + 6CN^-$	$1{,}0 \cdot 10^{-36}$
$HgI_4^{2-} \rightleftarrows Hg^{2+} + 4I^-$	$5 \cdot 10^{-31}$
$HgS_2^{2-} \rightleftarrows Hg^{2+} + 2S^{2-}$	$2 \cdot 10^{-55}$

ПРИЛОЖЕНИЕ X

Произведения растворимости солей при 25°C

Формула	Название	ПР
AgCl	Хлорид серебра	$1{,}6 \cdot 10^{-10}$
Ag_2S	Сульфид серебра	$1 \cdot 10^{-51}$
$Al(OH)_3$	Гидроксид алюминия	$1{,}0 \cdot 10^{-33}$
$BaCO_3$	Карбонат бария	$5 \cdot 10^{-9}$
$BaSO_4$	Сульфат бария	$1{,}1 \cdot 10^{-10}$
CdS	Сульфид кадмия	$7{,}8 \cdot 10^{-27}$
$CaCO_3$	Карбонат кальция	$4{,}8 \cdot 10^{-9}$
CaF_2	Фторид кальция	$3{,}5 \cdot 10^{-11}$
$CaSO_4$	Сульфат кальция	$3{,}2 \cdot 10^{-4}$
CuS	Сульфид меди	$9 \cdot 10^{-36}$
$Fe(OH)_3$	Гидроксид трехвалентного железа	$1 \cdot 10^{-38}$
$Fe(OH)_2$	Гидроксид двухвалентного железа	$1{,}6 \cdot 10^{-14}$
FeS	Сульфид железа	$1 \cdot 10^{-22}$
HgS	Сульфид ртути	$1 \cdot 10^{-54}$
$MgCO_3$	Карбонат магния	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$
NiS	Сульфид никеля	$1{,}8 \cdot 10^{-21}$
PbS	Сульфид свинца	$1 \cdot 10^{-28}$
$PbCO_3$	Карбонат свинца	$3{,}3 \cdot 10^{-14}$
$SrCO_3$	Карбонат стронция	$1{,}6 \cdot 10^{-9}$
$SrSO_4$	Сульфат стронция	$3{,}8 \cdot 10^{-7}$
$SnCO_3$	Карбонат двухвалентного олова	$1{,}0 \cdot 10^{-9}$
ZnS	Сульфид цинка	$1{,}1 \cdot 10^{-23}$

ПРИЛОЖЕНИЕ XI

Численные ответы к некоторым упражнениям

Глава 2

2.12. 215,04775 м; 200 м.
2.14. $1{,}1 \cdot 10^{60}$ пм^3.
2.16. 2,41 кг.
2.18. 12 500 Дж.
2.20. 7884 кал.
2.22. $6{,}67 \cdot 10^{-16}$ Дж.
2.24. $1{,}95 \cdot 10^{18}$ с$^{-1}$.
2.26. 13,7 см^3.

Глава 3

3.8. а) 208,2; б) 399,9: в) 266,4: г) 258,1; д) 948,8; е) 859,2.
3.12. 5,08 г.
3.18. Атомный вес H: 8,40, O: 133,33, Pb: 1726,7. Число частиц в моле при указанных условиях оказалось бы равным $5{,}019 \cdot 10^{24}$.
3.20. 133,33 г XY_2. Неизрасходованным останется 66,67 г вещества X.
3.22. а) $3{,}35 \cdot 10^{-23}$ г; б) $9{,}75 \cdot 10^{-23}$ г; в) $7{,}30 \cdot 10^{-23}$ г.
3.28. а) 0,588 моля $NaNO_3$ содержат 0,588 моля N, т.е. 8,23 г N; б) 0,216 моля Fe_3O_4 содержат 0,648 моля Fe, т.е. 36,18 г Fe; в) из 0,241 моля Pb получается 0,080 моля Pb_3O_4, т.е. 54,85 г; г) из 0,787 моля Cu получается 0,787 моля $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, т.е. 196,4 г; д) из 0,962 моля Cr получается 0,481 моля $K_2Cr_2O_7$, т.е. 141,5 г.
3.30. 28,0 г N_2.
3.32. 10,9 г KI.
3.34. 5,64 г $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$.
3.36. 730 кг раствора H_2SO_4.
3.38. 1,59 кг I_2.

Глава 4

4.10. $2{,}08 \cdot 10^9$ электрона.
4.12. $5{,}97 \cdot 10^{26}$ нейтрона.
4.14. $8{,}02 \cdot 10^{-19}$ Кл.
4.16. $4{,}60 \cdot 10^{23}$ фотон $\cdot$ м$^{-2} \cdot$ мин$^{-1}$.

Глава 5

5.12. $n = \infty$.

Глава 6

6.18. $1{,}66 \cdot 10^{-23}$ см^3/атом; $8{,}7 \cdot 10^{-24}$ см^3/атом.

Глава 9

9.6. 186,7 л.
9.8. Не изменится.
9.12. Скорость эффузии ^{235}U в 1,006 раза больше, чем для ^{238}U.
9.14. 26,5 атм (по уравнению состояния идеального газа) и 27,8 атм (по уравнению Ван-дер-Ваальса).
9.16. 48,0 л.
9.18. 25,2 кг.
9.20. 0,241 г/л.
9.22. На расстоянии 42,2 см от того конца трубки, куда впустили SO_2.
9.24. $6{,}02 \cdot 10^{23}$ частиц/моль.
9.25. $5{,}27 \cdot 10^{22}$ г.
9.26. Атомы занимают $1{,}12 \cdot 10^{-4}$ объема, а остальная часть приходится на свободное пространство.

Глава 10

10.18. 16°18′.
10.20. Длина ребра 3,62 Å; 25°10′ (от горизонтальных и вертикальных плоскостей элементарной ячейки), 36°57′ (от плоскостей, проходящих через диагонали противоположных граней элементарной ячейки), 21°36′ (от плоскостей, проходящих через три несоседние вершины элементарной ячейки).
10.22. В простой кубической решетке – 6 ближайших соседей, 12 следующих соседей; в гранецентрированной решетке – 12 ближайших соседей, 6 следующих соседей; в объемноцентрированной решетке – 8 ближайших соседей, 6 следующих соседей.
10.28. 0,74 Å.
10.30. а) 6; б) 8; в) 12.
10.32. Сократится на 9,72 м.
10.34. а) Полагая радиус атомов равным единице, найдем, что длина ребра элементарной ячейки гранецентриро-

ванной решетки равна 2,83 единицы, а ее объем равен 22,63 ед^3. Ячейка такой решетки содержит 4 атома, каждый из которых имеет объем $\frac{4}{3}\pi(1)^3 = 16{,}76$ ед^3. Отсюда находим $[(22{,}63 - 16{,}76)/22{,}63]\,100\% = 25{,}9\%$. б) для простой кубической решетки незанятый объем составляет 47,6%.

10.36. Отношение ионных радиусов для KCl равно 0,74, для CsI 0,81, для SrS 0,63. SrS должен иметь структуру NaCl, а KCl и CsI должны иметь структуру CsCl.

10.38. Изменение длины рельса достигает 0,13 м. Летом рельсы расширяются и оказывают друг на друга сжимающее усилие, а зимой между ними образуются зазоры. Если бы концы рельса были жестко закреплены, то при температурном расширении на 0,13 м середина рельса, отклонившись от прямой линии, должна была выгнуться на 3,6 м (если пренебречь сжатием).

Глава 11

11.10. $1{,}47 \cdot 10^{-5}$ см.
11.20. $\Delta H = 13\,860$ кал/моль; 0,0032 мм рт. ст.
11.22. Температура кипения около 95°C; температура отвердевания около 37°C.
11.24. 1480 мм рт. ст. = 1,95 атм.

Глава 12

12.6. а) 15 г; б) 24,5 г; в) 400 г; д) 288 г; д) 50 г.
12.10. Азот: $5{,}06 \cdot 10^{-4}$ моль/л; кислород: $2{,}56 \cdot 10^{-4}$ моль/л; аргон: $1{,}76 \cdot 10^{-5}$ моль/л.
12.14. 108,8 атм.
12.16. $9{,}16 \cdot 10^{-5}$ моля = 0,023 г; $5{,}36 \cdot 10^{-7}$ моля = $1{,}36 \cdot 10^{-4}$ г.
12.18. 1600 мм рт. ст.
12.20. а) 1,83 М; б) 1,90 Мл; в) −6,36°C.
12.24. $n = 83$.
12.26. $2 \cdot 10^4$ л.
12.27. 1,79 моль/л; 6,1%.

Глава 13

13.14. а) $R = k[A][B]$; б) $k = 2 \cdot 10^{-3}$ л·мин·моль$^{-1}$.
13.18. $K_{равн} = 60$ атм$^{-1}$.
13.20. 042 моль/л.
13.22. 0,05.
13.24. 0,625 моль/л.
13.26. Реакция второго порядка:
$k = 2{,}4 \cdot 10^{-5}$ (мм рт. ст.)$^{-1}$·мин$^{-1}$.
13.28. $5{,}1 \cdot 10^{-7}$.
13.30. 8,7 моль/л.

Глава 14

14.14. 0,130 М.
14.22. 10,94 мл.

Глава 15

15.10. $[H^+] = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, pH = 5,00 (кислый раствор);
$[H^+] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, pH = 3,70 (кислый раствор);
$[H^+] = 3{,}5 \cdot 10^{-10}$ моль/л, pH = 9,46 (основной раствор);
$[H^+] = 7{,}5 \cdot 10^{-2}$, pH = 1,12 (кислый раствор);
$[H^+] = 4 \cdot 10^{-14}$; pH = 13,40 (основной раствор).

15.12. 5,3.
15.14. HF: $7{,}5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; HIO: $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л; NH_3: $1{,}38 \cdot 10^{-3}$ моль/л; HCOOH: $4{,}6 \cdot 10^{-3}$ моль/л; H_3AsO_3: $7{,}8 \cdot 10^{-6}$ моль/л.
15.16. а) 1,0; б) 0,7; в) 12,0; г) 10,5; д) 1,5.
15.18. 3,82. От 2,82 до 4,82.
15.22. ПР $(MnCO_3) = 3{,}2 \cdot 10^{-7}$.
15.24. $4{,}8 \cdot 10^{-8}$ моль/л.
15.26. а) $2{,}1 \cdot 10^{-4}$; б) $1{,}0 \cdot 10^{-10}$; в) $6{,}7 \cdot 10^{-5}$; г) $1{,}25 \cdot 10^{-2}$; д) $4{,}2 \cdot 10^{-4}$.
15.28. 1,70; 9,16.
15.30. 9,03.
15.32. $[HS^-] = 0{,}145$ моль/л; $[S^{2-}] = 0{,}005$ моль/л; 97%-ный гидролиз.
15.34. 2,60.
15.36. $[HA] = 0{,}1$ моль/л; $[H^+] = [A^-] = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $[OH^-] = 1 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

Глава 16

16.4. $\dfrac{6{,}02 \cdot 10^{23}\ \text{электрон/фарадей}}{96\,490\ \text{Кл/фарадей}} = 6{,}28 \cdot 10^{18}$ электрон/Кл.
16.10. 0,42 л H_2; 0,42 л Cl_2 1,429 г NaOH; $2{,}24 \cdot 10^{22}$ электрона.
16.12. $[Zn^{2+}]/[Cu^{2+}] = 1{,}68 \cdot 10^{37}$.
16.20. − 1,35 В; если судить только по величине E°, легче будет протекать окисление N_2 в NO_3^-.
16.26. 1,041 В.
16.28. + 0,294 В.
16.30. $9{,}1 \cdot 10^6$ т NaCl; $1{,}41 \cdot 10^{11}$ фарадея.

Глава 17

17.12. а) − 24,66 ккал/моль; б) + 13,0 ккал/моль; в) − 19,2 ккал/моль; г) + 1,0 ккал/моль; д) − 59,8 ккал/моль.
17.14. − 83,5 ккал/моль.
17.16. − 94,6 ккал.
17.18. 1,50.
17.20. 0,54 Дж.
17.22. − 24,83 ккал/моль.
17.24. $2{,}24 \cdot 10^{33}$.
17.26. + 5,28 кал/град.
17.28. $\Delta E = 152{,}0$ ккал/моль; $\Delta H = -153{,}7$ ккал/моль.
17.30. 24,1.

Глава 18

18.24. $2{,}24 \cdot 10^{-3}$ атм.
18.28. $1{,}1 \cdot 10^{-23}$ моль/л.

Глава 19

19.10. Ag^+ (наименьший ионный потенциал), Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{3+} (наибольший ионный потенциал); 9,7.
19.12. 3,01.
19.16. $8{,}33 \cdot 10^{-3}$.
19.18 $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Глава 20

20.4. 1,55.

Глава 23

23.2. $AgCl_2^-$, $CuCl_4^{2-}$, $PtCl_4$.
23.14. $2{,}56 \cdot 10^{-22}$ моль/л.

Глава 24

24.8. Cs, 140; Ba, 140; La, Ce.
24.10. ^{234}Th: $2{,}83 \cdot 10^{-12}$ сут$^{-1}$; ^{230}Th: $8{,}35 \cdot 10^{-6}$ год$^{-1}$; ^{226}Ra: $4{,}36 \cdot 10^{-4}$ год$^{-1}$.
24.18. 18 550 лет.
24.20. $3{,}7 \cdot 10^{10}$ распада в 1 с вначале; в среднем $2{,}6 \cdot 10^{10}$ распада в 1 с за продолжительность периода полураспада.
24.22. $5{,}75 \cdot 10^{18}$ эрг.

Глава 25

25.8. $1{,}20 \cdot 10^{4}$ г Cu; $1{,}85 \cdot 10^{4}$ г H_2SO_4.
25.12. Реакция протекает при температурах выше 1130°C.
25.14. 100,8 т.
25.16. 1,29 кг.

Глава 26

26.14. – 29,44 ккал/моль.

Глава 29

29.8. 22 Å^2; 25 Å.
29.10. 413 м^2/г.
29.14. 0,37 г.

СПИСОК ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ

К главе 1

1. *Кемпбел Дж.* Современная общая химия. В 3-х томах. Пер. с англ.–М.: Мир, 1975.
2. *Джуа М.,* История химии. Пер. с англ.–М.: Мир, 1975.
3. *Перельман В. И.* Краткий справочник химика. М.–Л.: Химия, 1964.

К главе 2

1. *Бурдун Г. Д.* Справочник по международной системе единиц.— М.: Изд-во стандартов, 1972.
2. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. Пер. с англ.–М.: Мир, 1976.

К главе 3

1. *Коровина А. В.* Основные понятия химии в соответствии с Международной системой единиц (СИ). Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология, 1968, **11** № 2, с. 245.
2. *Бабко А. К., Пятницкий И. В.* Количественный анализ.–М.: Высшая школа, 1968.

К главе 4

1. *Орир Дж.* Популярная физика. Пер. с англ.–М.: Мир, 1964.
2. *Клайн Б.* В поисках. Физики и квантовая теория.–М.: Атомиздат, 1971.
3. *Эткинс П.* Кванты. Справочник концепций. Пер. с англ.–М.: Мир, 1977.

К главе 6

1. *Карапетьянц М. Х., Дракин С. И.* Строение вещества.–М.: Высшая школа, 1978.
2. Сто лет периодического закона химических элементов: Сб. статей.— М.: Наука, 1969.
3. *Макареня А. А., Трифонов Д. Н.* Периодический закон Д. И. Менделеева.–М.: Просвещение, 1969.

К главам 7—8

1. *Грей Г. Б.* Электроны и химическая связь. Пер. с англ.–М.: Мир, 1967.
2. *Коулсон Ч.,* Валентность. Пер. с англ.–М.: Мир, 1965.
3. *Джаффе Г., Орчин М.* Симметрия в химии. Пер. с англ.–М.: Мир, 1967.
4. *Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж.* Теория валентности. Пер. с англ.–М.: Мир, 1968.
5. *Карапетьянц М. Х., Дракин С. И.* Строение вещества.–М.: Высшая школа, 1978.
6. *Пиментел Дж., Мак-Клеллан А.* Водородная связь. Пер. с англ.–М.: Мир, 1964.
7. *Эткинс П.* Кванты. Справочник концепций. Пер. с англ.–М.: Мир, 1977.

К главам 9—11

1. *Фичини Ж., Ламброзо-Бадер Н., Депезе Ж.-К.* Основы физической химии. Пер. с франц.–М.: Мир, 1972.
2. *Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А.* Физическая химия. 2-е изд.–М.: Металлургия, 1969.
3. *Кемпбел Дж.* Современная общая химия. Т. 1. Пер. с англ.–М.: Мир, 1975.

К главе 12

1. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. Пер. с англ. – М.: ИЛ, 1963.
2. *Карапетьянц М. Х.* Химическая термодинамика. 2-е изд. – М.-Л.: Госхимиздат, 1953.
3. *Шахпаронов М. И.* Введение в молекулярную теорию растворов. – М.: Гостехиздат, 1956.

К главе 13

1. *Эмануэль Н. М.* Химическая кинетика. Наука о химическом процессе. – М.: Знание, 1966.
2. *Кемпбел Дж.* Почему происходят химические реакции? Пер. с англ. – М.: Мир, 1967.
3. *Карапетьянц М. Х.* Введение в теорию химических процессов. – М.: Высшая школа, 1970.

К главе 14

1. *Альберт А., Сержент Е.* Константы ионизации кислот и оснований. – М.-Л.: Химия, 1964.

К главе 15

1. *Бейтс Р.*, Определение pH. Теория и практика. Пер. с англ. – Л.: Химия, 1972.

К главе 16

1. *Левант Г. Е.* Химические реакции и электрический ток (электрохимические процессы окисления-восстановления). – М.: Советская наука, 1957.
2. *Измайлов Н. А.* Электрохимия растворов. – М.: Химия, 1966.

К главе 17

1. *Кемпбел Дж.* Почему происходят химические реакции? Пер. с англ. – М.: Мир, 1967.
2. *Карапетьянц М. Х.* Химическая термодинамика. 2-е изд. – М.-Л.: Госхимиздат, 1953.
3. *Кемпбел Дж.* Современная общая химия. В 3-х томах. Пер. с англ. – М.: Мир, 1975.

К главам 18—22

1. *Карапетьянц М. Х., Дракин С. И.* Строение вещества. – М.: Высшая школа, 1978.
2. *Сиенко М., Плейн Р., Хестер Р.* Структурная неорганическая химия. Пер. с англ. – М.: Мир, 1968.
3. *Кемпбел Дж.* Современная общая химия. В 3-х томах. Пер. с англ. — М.: Мир, 1975.
4. *Ван Везер.* Фосфор и его соединения. Пер. с англ. – М.: ИЛ, 1962.
5. Соединения благородных газов: Сб. статей. Пер. с англ./Под ред. Г. Хаймена. Пер. с англ.— М.: Атомиздат, 1965.

К главе 23

1. *Оргел Л.* Введение в химию переходных металлов. Пер. с англ. – М.: Мир, 1964.
2. *Гликина Ф. Б., Ключников Н. Г.* Химия комплексных соединений. – М.: Просвещение, 1967.
3. *Лэнгфорд К., Грей Г.* Процессы замещения лигандов. Пер. с англ.— М.: Мир, 1969.

К главе 24

1. *Сиборг Г.* Искусственные трансурановые элементы. Пер. с англ. – М.: Атомиздат, 1965.

К главе 25

1. *Клейтон О.* Происхождение элементов. – Усп. физ. наук, 1969, **99**, с. 439.
2. *Диогенов Г. Г.* История открытия химических элементов. – М.: Учпедгиз, 1960.

К главам 26—27

1. *Перекалин В. В., Зонис С. А.* Органическая химия. – М.: Просвещение, 1967.
2. *Лейдлер К.* Кинетика органических реакций. Пер. с англ. – М.: Мир, 1966.
3. *Гаммет Л.* Основы физической органической химии. Скорости, равновесия и механизмы реакций. Пер. с англ. – М.: Мир, 1972.
4. *Шур А. М.* Высокомолекулярные соединения. – М.: Высшая школа, 1966.
5. *Роскин Е. С.* Химические волокна. – М.-Л.: Химия, 1966.
6. *Стрепихеев А. А., Деревицкая В. А.* Основы химии высокомолекулярных соединений. – М.: Гос. науч.-техн. издательство химической литературы, 1961.
7. *Оудиан Дж.* Основы химии полимеров. Пер. с англ. – М.: Мир, 1974.

К главе 28

1. *Сент-Дьерди А.* Биоэнергетика. Пер. с англ. – М.: Физматгиз, 1960.
2. *Волькенштейн М. В.* Молекулы и жизнь. – М.: Наука, 1965.
3. *Бреслер С. Е.* Молекулярная биология. – М.: Наука, 1973.

К главе 29

1. *Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А.* Физическая химия. 2-е изд. – М.: Металлургия, 1968.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Авогадро (Avogadro A.) 43, 44, 155, 156, 164
Альдер (Alder K.) 467
Ангстрем (Ångstrom A.J.) 67
Аррениус (Arrhenius S. A.) 218, 234, 235, 246, 247, 248
Астон (Aston F. W.) 60

Бакеленд (Baekeland H.) 474
Бальмер (Balmer J.) 67, 68
Баум (Baume) 207
Бейнбридж (Bainbridge) 60
Беккерель (Becquerel A. H.) 426, 427
Беккерель (Becquerel H.) 62
Бенедикт (Benedict) 479
Бертло (Berthelot M.) 160
Бехер (Becher J. J.) 15
Био (Biot J.) 410
Боденштейн (Bodenstein M.) 240
Бойль (Boyle R.) 150, 152, 153, 155
Больцман (Boltzmann L.) 148
Бор (Bohr N.) 68–72, 78, 353, 434
Борн (Born M.) 181, 284
Бош (Bosch C.) 337
Браве (Bravaiso O.) 171
Брей (Bray) 110
Бренстед (Brönsted J.) 247, 248, 249–250, 253, 327, 329
Бриджмен (Bridgman P.) 160
Брэгг (Bragg W. H.) 174
Брэгг (Bragg W. L.) 174

Ваагe (Waage P.) 229
Ваймарин фон (Von Weimarin) 280
Ван-дер-Ваальс (van der Waals J. D.) 160, 196, 303
Вант-Гофф (Van't Hoff J. H.) 216, 217, 219, 266, 410
Вашингтон (Washington) 443
Велер (Wöhler F.) 453
Вестон (Weston) 290
Види (Vidic L.) 152
Вильсон (Wilson Ch. T. R.) 426, 432

Габер (Haber F.) 181, 243, 284, 321, 337, 497
Галилей (Galileo G.) 33, 34
Ган (Hahn O.) 435
Гансгирг (Hansgirg) 354
Гейгер (Geiger H.) 63, 175, 432.
Гейзенберг (Heisenberg W.) 72
Гей-Люссак (Gay-Lussac J. L.) 42, 153–154, 155, 163, 164
Генри (Henry W.) 210
Гершель (Herschel) 33
Герц (Hertz H.) 33
Гесс (Hess H.) 309
Гиббс (Gibbs J. W.) 316, 317, 496
Гильденбрандт (Hildebrandt G. F.) 110
Гольдшмидт (Goldschmidt G.) 443
Гольдштейн (Goldstein E.) 60
Гульдберг (Guldberg C. M.) 229
Гюйгенс (Huygens Ch.) 35

Дальтон (Dalton J.) 15, 39–42, 60, 78, 163, 206
Дебай (Debye P. J. W.) 266
Де Бройль (de Broglie L.) 73
Демпстер (Dempster A.) 60
Дерягин Б. В. 15
Дёберейнер (Dobereiner J.) 88
Джордан (Jordan) 60
Джоуль (Joule J.) 33, 162
Дитеричи (Dieterici) 160
Дизель (Diesel R.) 162
Дикон (Deacon) 337
Дильс (Diels O.) 467
Допплер (Doppler Ch.) 440
Дэви (Davy H.) 66, 288, 340
Дюлонг (Dulong P. L.) 44

Зееман (Zeeman P.) 72

Кальвин (Calvin) 477
Канниццаро (Cannizzaro S.) 43
Кельвин (Kelvin) 31
Кеплер (Kepler I.) 88
Клапейрон (Clapeyron B.) 183
Кларк (Clarke) 443
Клаузиус (Clausius R. J.) 183
Коттрелл (Cottrell) 499
Крик (Crick F. H. C.) 486
Крукс (Crookes W.) 57, 58
Кулон (Coulomb Sh.) 38, 99, 428
Кюри (Curie M.) 62, 426

Лавуазье (Lavoisier A.-L.) 39, 40, 41
Лагранж (La Grange J. L.) 40
Латимер (Latimer W. M.) 290, 369, 372
Лаури (Lowry T.) 247, 248, 249, 250, 253, 327, 329
Лауэ (Von Laue M.) 175
Лекланше (Leclanche J.) 296
Ле Шателье (Le Chatelier A. L.) 199, 242, 243, 280, 320
Либби (Libby W.) 434
Льюис (Lewis G. N.) 110, 249, 250, 252, 253, 330

Мак-Леод (McLoed) 152
Максвелл (Maxwell J. C.) 148, 157, 158, 233
Малликен (Mulliken R. S.) 102
Мариотт (Mariotte E.) 150, 152, 153, 155
Маркони (Marconi G.) 63
Марсден (Marsden E.) 62, 63
Массон (Masson) 57
Мейер (Meyer L.) 89, 94
Мейтнер (Meitner L.) 435
Мелвилл (Melvill) 67
Менделеев Д. И. 89
Миллер (Miller) 171
Милликен (Millikan R. A.) 59, 66
Мозли (Moseley H. J. G.) 64
Моос (Mohs) 400
Морли (Morley E. W.) 43
Муассан (Moissan H.) 338
Мюллер (Muller H.) 432

Нельсон (Nelson) 339
Нернст (Nernst W.) 291, 294, 319
Нир (Nier A.) 60
Нобель (Nobel A.) 15
Ньюлендс (Newlands J.) 89
Ньютон (Newton I.) 35, 40, 88, 148, 425

Оллред (Allred) 102
Ом (Ohm G.) 266, 285, 305
Оствальд (Ostwald W.) 247, 340, 373

Пастер (Pasteur L.) 410
Паули (Pauli H.) 78, 132

Перрен (Perrin J.) 499
Планк (Planck M.) 32, 34, 65, 73
Полинг (Pauling L.) 102
Праут (Prout W.) 89
Пристли (Priestley J.) 332
Пруст (Proust J. L.) 40
Пти (Petit A. T.) 44

Рауль (Raoult F. M.) 212, 213
Резерфорд (Rutherford E.) 62, 63, 78
Рентген (Roentgen W.) 62, 63, 64
Рёмер (Roemer) 34
Ридберг (Rydberg J.) 68, 70, 76
Рихтер (Richter J. B.) 50
Ричардс (Richards T. W.) 43
Риччи (Ricci) 365
Роберт (Robert M.) 153
Рохов (Rochow) 102
Рэндол (Randall) 110

Сандерсон (Sanderson R. T.) 102
Стоней (Stoney G. J.) 57

Тиндаль (Tyndall J.) 500
Толмен (Tolman) 110
Томпсон (Thompson B.) 32, 40
Томсон (Thomson J. J.) 15, 58, 59, 62, 78, 162
Торричелли (Torricelli E.) 151, 152
Трутон (Trouton) 199
Туоделл (Twadell) 207

Уайтхед (Whitehead A. N.) 19
Уотсон (Watson J. D.) 486

Фарадей (Faraday M.) 66, 287, 288, 294, 494
Фаренгейт (Fahrenheit G.) 31
Фелинг (Fehling) 479
Ферми (Fermi E.) 435
Флеминг (Fleming A.) 491
Фраш (Frasch) 397, 451
Френель (Fresnel A.) 35
Фрост (Frost) 295, 320, 369, 487

Холл (Hall E.) 448
Хюккель (Huckel E.) 266

Цельсий (Celcius A.) 31

Чедвик (Chadwick J.) 60, 425

Шарль (Charles J.) 153, 154
Шееле (Scheele C. W.) 340
Шенхеймер (Schoenheimer) 477
Шрёдингер (Schroedinger E.) 73, 74, 76, 77
Шталь (Stahl G. E.) 15
Штаудингер (Staudinger H.) 502
Штерн (Stern O.) 158

Эдисон (Edison T. A.) 261, 297
Эйнштейн (Einstein A.) 33, 42, 65, 66, 73, 304, 428

Юнг (Young T.) 35
Юри (Urey H.) 434
Слесарева Н., зак.440, стр.1-7.
Авторский указатель.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Автоионизация 247
Адсорбция 497
Азот
  анион 325–337
  диоксид 373
  кислородсодержащие кислоты 363–366
  оксианионы 359, 360, 365, 371, 373
  оксид 340
  – димерный 385
  оксиды в воздухе 514
  получение 340
Азотная кислота, получение 340, 373
Азотсодержащие органические соединения 460
Аккумулятор свинцовый 296
Активность 219
  раствора 266
  удельная 431
Алифатические соединения 455–456
Алициклические соединения 455
Алканы 455
Алкены 455
Алкины 456
Аллотропные формы 387, 397
Алмаз 398
  структура кристалла 178
Альдегиды 459
Альфа-лучи 61–62
  взаимодействие с атомами 63
Алюминий
  гидроксид, амфотерные свойства 252–253
  катион 348, 349
  – гидратированный, полимеризация 377, 383
  комплексы 421
  оксианионы 357, 366, 367
  получение 354, 447–450
Аминокислоты 460, 481
  незаменимые 487
Амины 460
Аммиак 336, 337, 373
  горение 340
  комплексы 404, 405, 411
  константы ионизации 268
  синтез 497
Амперы 285
Амфиболы 378, 444
Амфотерность 349
  аминокислот 481
Амфотерные соединения 246, 251–254
  ионный потенциал 252
Аналитическая химия 10
Ангидрит 397
Английская соль 257
Анионообменник 220
Анионы 44
  полимерные 375, 377–382
  – линейные 375
  – слоистые 375
  простые (одноатомные) 323–341
  – в водных растворах 327–329
  – образование кислот 329, 330, 334–337
  – окисление 337–340
  – получение 323–324, 331–334
  – электронное строение 324–327
  размеры 95–96
Анод 285
Анортит 381
Антикварк 425
Антилептоны 425
Ароматические соединения 455, 458–460
Аскорбиновая кислота 488
Аспирин 491
Атмосфера
  загрязнение 463
  состав 444
Атом 56
  акцептор 121
  донор 121
  магнитные свойства 83, 86
  многоэлектронный 79–83
  модель строения квантовомеханическая 73–78
  – – ядерная 63, 424
  – – – Бора 68–70
  – – – Резерфорда 68–69
  – – – Томсона 68
  описание электронного строения 82–83
  остов 92
  порядковый номер 63–64
  радиус 95–96
  размеры 93–98
  спектры 67–68
  строение 67–86
Атомные единицы массы 43
Атомный номер *см.* Атом, порядковый номер
Атомный объем 94
Ацетилен (этин), связи 454
Аэрозоль 494, 499

Базальты 444
Бакелит *см.* Полифенолформальдегид
Барий, получение 354
Барионы 424, 425
Барит 397
Барометры, типы 152
Белки 481–483
  глобулярные 483
  фибриллярные 483
Бензол 458
  производные 458, 459
  резонанс 470, 471
Бенойтит 378
Берилл 378
Бериллий
  катион гидратированный, полимеризация 383
  оксианионы 357, 362, 367, 368, 371
Берлинская лазурь 421
Бета-лучи 62
Биохимическая потребность в кислороде (БПК) 507, 508
Биохимические процессы 13
Бихроматы, получение 373
Благородные газы, электронное строение 110
Бор
  кислородсодержащие кислоты 363–366
  нитрид 399–400
  структура 401
Борная кислота 372
Бром
  анион 328, 340
  кислородсодержащие кислоты 364
  оксианионы 361, 371, 372
  получение 340, 443
Броуновское движение 501
Бура 257, 372
Буферные растворы 273

Ванадий
  катионы 350
  кислородсодержащие кислоты 364
  оксианионы 358, 361, 362, 368, 371, 372
  полиоксианионы 383
Вандерваальсовы силы 129, 145
Вес 28
  атомный 42
  молекулярный 46
  формульный 46
Весы 27
Вещества 19
  аморфные 180–181
  кристаллические 176–180
  – свойства 180
  простое 41
  твердые ионные 128–129
  – молекулярные 129–130
  – свойства 128–130, 168–169
  – строение 169–170
  энергия 29–35
Взаимодействия
  диполь-дипольные 140, 141, 142, 144
  ион-дипольные 140, 141, 142

ион-молекулярные 140–145
межмолекулярные 140–145
Виллемит 378
Винные слезы 213
Вискозиметры 188
Висмут, катион гидратированный, полимеризация 384
Витамины 487–490
Внешний фотоэлектрический эффект 391
Внутренние переходные элементы (*f*-элементы) 92
Вода
загрязнения, виды 507
– пределы 510
ионизация 262–270
– влияние температуры 270
морская, состав 444
опреснение 510–511
очистка 509
поверхностное натяжение 495
природные ресурсы 506–507
тяжелая 433
хлорирование 508
Водород
анион 327, 331
атомарный, спектр 68
внедрение в металлы 396
молекулярные орбитали 116
пероксид 385
получение 340
распределение электронов в основном состоянии 75
реакция с бромом 236–237
– с кислородом 237
– с хлором 238
силы, действующие в молекуле 113
Водородный показатель 270–271
Воздух 511–518
загрязнения, виды 518
– источники 513
состав 151, 511
Волластонит 378
Волновая механика 65–66
Волновая функция 74
Вольты 285
Вольт-эквивалент 294, 320
Вольфрам
оксианион 358, 371, 372
полиоксианионы 383
Восстановитель 258
Восстановление 257, 283, 463
Время 18
Выветривание 256, 445
Выравнивающее действие воды 249
Высаливание 211
Вязкость 188

Газы 147–165
зависимость объема от давления 150–153
– – от температуры 153–154
– свойств от температуры 250, 153–154
идеальный 155–159
– молярный объем 155
парциальное давление 162, 163
реальные 159–162
Галенит 397
Галогенводородные кислоты, получение 335, 336
Галогениды щелочных металлов 351
Галогенсодержащие органические соединения 460
Галогены 92
получение 340
Гальванический элемент *см.* Электрохимический элемент
Гамма-лучи 62
Гель 494, 501
Гем 422
Гемиморфит 378
Гемоглобин 422, 483
Геохимия 440–452
Германий
кислородсодержащие кислоты 363
монокристаллы 400
оксианионы 357, 367, 371
Герцы 32
Гетероциклические соединения 455
Гиббсит 379, 380
Гибридизация 137
Гидразин 385
Гидратация 207
Гидраты твердые 207
анионные 256–257
катионные 256
решеточные 256
цеолитные 256
Гидриды 334, 336, 337
Гидроксиды амфотерные 349, 350
Гидроксо-комплексы 361, 368
Гидролиз 275–278, 367
катионов 347–349
Гидросфера 443
Гипотеза 15
Гипс 397
Глауберова соль 257
Глинистые минералы 446
Глинозем 380, 446
Глины разбухающие 380
Глицерилтриолеат 480
Глицерилтристеарат 480
Глюкоза 478, 479
Гомологический ряд 455
Гормоны 489
Гравиметрический множитель 51–52
Гравитон 425
Грамм-эквивалент *см.* Химический эквивалент
Граниты 444
Графит 398, 399
оксид 399

Давление
внутреннее в жидкостях 190
водяных паров 523
единицы 151
критическое 195
насыщенных паров 197
нормальное 151
осмотическое 216
Движущая сила реакции 294, 313–317
Дезоксирибоза 484
Дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) 483–485
Дейтерий 433
Деликвесценция 257
Детергенты 496
Дефект массы 428
Джоули 285, 304
Диаграммы
Латимера 294, 369, 372
фазовые 450
– сплавов 393–394
Фроста 295, 320, 369, 487
энергетических уровней 415, 416, 419
Диализ 499, 501
Диборан, конденсация 377
Диоксид 378
Диполь индуцированный 140
Дипольный момент 125
галогенидов водорода 126
Дисперсионный эффект 209
Дисперсия света 35
Дистилляция *см.* Перегонка
Дифосфин 385
Диффузия 189
Длина волны 35
Додекан, ИК-спектр 25
Доломит 447
Дрожжи сухие 255

Единицы
международная система 521
метрическая система 25–27
соотношения в различных системах 523

Железо
катион 349
– гидратированный, полимеризация 383
комплексы 406, 416
модификации 388
пассивированное 354
поверхностное натяжение 495
получение 354, 448–449
Жидкости 187–199
испарение 191–193
неньютоновские 189
ньютоновские 189
переохлаждение 180
структура 188
Жиры 480

Загрязнения окружающей среды 504–518
Закон
Авогадро 155–156, 163–165
Бойля – Мариотта 150, 152–153
Гей-Люссака (первый закон) 153
– соединения газов (второй закон) 163–164
Генри 210
Гесса 309
действия масс 228
Дюлонга и Пти 44
Кулона 38, 99

Максвелла 233
научный, определение 15
Ньютона 148
объединенный состояния идеального газа 155
октав 89
Ома 266, 285
парциальных давлений Дальтона 163, 206
периодический 88–89
постоянства состава 42
– теплоты реакции 309
простых отношений 42
Рауля 212
сохранения массы 42
– энергии 308
термодинамики второй 317
– первый 305, 317
Фарадея 287–288
Шарля 153
Замещение 461
механизм 468
Значащие цифры 27, 519
Золото
катион 353
коллоидное 494
поверхностное натяжение 495
Золь 494, 498–499
Зона
валентная 390
запрещенная 391
проводимости 390
Зонная плавка 184

Идентификация веществ 24–25
Известняк 372
Известь 241
гашеная 241
негашеная 380
Измерения в химии 18
Изоляторы 391
Изомеры 456
геометрические 408, 410
оптические 408, 409, 410
Изопрен 473
Изоэлектрическая точка 481
Изоэлектронный ряд 111, 325
Импульс механический 148
Индексы Миллера 171
Индикаторы 250–251, 271–272
области изменения окраски 272
Инсулин 482
Интергалогенные соединения 397
Интерметаллические соединения 392
Иод
анион 326—337
кислородсодержащие кислоты 364
оксианионы 361, 371
получение 340
решетка кристалла 145
Ионизация
воды 269–271
кислот 265–269
оснований 266–269
Ионный обмен 510–511
Ионы 44
гидридный 327, 334
гидроксидный 327
гидроксония 328
заряд 45
карбония 467
многоатомные 123
парамагнитные 417
пероксидные 331
полимерные 375–401
простые 130
свойства 130–132
– магнитные 86
строение 123
супероксидные 331
цианидный 330
Испарение 130, 191

Калий
катион 348
получение 354
Калориметр 30, 305
Калория 30, 303
Кальций 331
карбид, гидролиз 333
катион 350
комплексы 406 421
получение 354
Камера Вильсона 426, 432
Каолинит 379, 380
Карбиды 333
Карбоновые кислоты 460
Каротины 487
Кассиев пурпур 494
Каталаза 483
Катализаторы 233
гетерогенные 226
гомогенные 226
твердые, механизм действия 497–498
Катионообменник 220
Катионы
гидратированные, полимеризация 376
простые (одноатомные) 343–354
– в водных растворах 347–353
– восстановление 354
– жесткие (типические) 345
– мягкие (нетипические) 345
– получение 350–353
– свойства 345–347
– степень гидролиза 348
размеры 95–96
Катод 285
Катодная защита от коррозии 299
Катодные лучи 57–58
Каучук 473
Квант 37, 56, 69
Квантовая механика 56
Квантовая теория 65–66
Квантовое число 69, 74
главное 76
магнитное 77
орбитальное (азимутальное) 76
спиновое 78
Кварк 425
Кварц 381
Кетоны 459
Кислород
анион 325–337
молекулярный 331
получение 339, 340
Кислородсодержащие органические соединения 459
Кислоты 246–250
жирные 462, 480
кислородсодержащие 362
многоосновные 267
нуклеиновые 483–486
определение Аррениуса 246, 247
– Бренстеда–Лаури 247–248
– Льюиса 249
– связанное с растворителем 247
получение 334–337
сила 329–330, 362–366
слабые 565–569
Коагуляция 499
Кобальт
катион гидратированный, полимеризация 383
комплексы 404, 405, 418
Ковкость 169
Колеманит 372
Коллоиды 477, 493
кинетические свойства 500–501
лиофильные 501
лиофобные 501
оптические свойства 500–501
применение 502–503
типы 494
Комплекс активированный 235
Комплексы координационные 403–422
водные растворы 404
геометрическая структура 407, 413–414
координационное число 406
номенклатура 411
применение 421–422
природа связи 413–421
спин-свободный (высокоспиновый) 416, 417, 418
спин-спаренный (низкоспиновый) 417, 418
стереоизомерия 408–410
твердые 404
устойчивость 411–413
Константа
гидролиза 275
ионизации 268, 364, 524
– воды K_{H_2O} 269–270
– кислоты K_a 565
– основания K_b 266
криоскопическая и эбулиоскопическая 215
нестойкости комплексов 412
равновесия 239, 565
– и свободная энергия 317–319
– и энтальпия 320
скорости 230, 428
– порядок 236
Концентрация
выражение 203
обозначения 204
Координационное число 406
Коррозия 298–299
нитевидная 299
Коэффициент
активности 219, 240, 266

Вант-Гоффа 219, 226
Джоуля – Томсона 162
распределения растворенного вещества между фазами 220
Крахмал 479
Кремнезем 380, 381, 444, 446
Кремний
монокристаллы 400
оксианионы 357, 361, 362, 367
получение 400
Кристаллическая решетка 171–173
алмазоподобная 178, 179
Браве 171
двумерная 170
одномерная 169
системы (сингонии) 171
трехмерная 170
хлорида натрия 177
– цезия 177
энергия 181–182
Кристаллические модификации 94
Кристаллы
дефектные 183, 391
ионные 177
ковалентные 130, 178, 179
металлические 130, 180
молекулярные 176
Критическая масса 435
Критическая точка 183, 195
Круксова трубка 58
Кулон 285
Кулоновские силы 177
Купорос 257
Кюри 439

Лактатдегидрогеназа 483
Латекс 474
Лекарственные препараты 491–492
Лептоны 424, 425
Лиганды 403, 405, 406
дентатность 405
сила 417, 418
хелатообразующие 406
Лизергиновой кислоты диэтиламид (ЛСД) 492
Линейные комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) 114
Липиды 479–480
Литий катион 344, 351
Литосфера 443
химические процессы 444–446
Логарифмы 520

Магма, состав 445
Магнезит 447
Магнетоны Бора 86
Магний
горение 333
катион 351, 352
получение 351, 443, 447
Магнитная восприимчивость 387
Магнитный момент 417, 418
Майонез 502
Мальтаза 483
Марганец
катион 348, 349
кислородсодержащие кислоты 364
комплексы 418
оксианионы 358, 361, 362, 365, 367, 368, 371, 372
Маргарин 463, 502
Мартенсит 450
Масса 19, 27–29, 32–33
Массовое число 61
Масс-спектрометр 60–61
Материя 18
Медь
катион 349, 353
– гидратированный, полимеризация 384
комплексы 404, 412
поверхностное натяжение 495
получение 354
Мезоны 424, 425
Метаболизм 486–487
Металлургия 446–452
Металлы
структура 388–392
электронное строение 388–392
Метан 456
Метилвиниловый эфир 46
Минералы наиболее распространенные 447
Молекулы 44
гигантские 179
ненасыщенные 119
полярные 139–140
распределение по скорости 157, 158
скорость среднеквадратичная 149, 150
средняя длина свободного пробега 156
структура 132–136
– типы 135
Молекулярные сита 381
Молибден
катион гидратированный, полимеризация 383
оксианион 358, 362, 371
полиоксианионы 383
Моль 43–44, 46
Мольная доля 206
Моляльность растворов 203
Мономер 472
Монтмориллонит 379
Морфин 491
Мрамор 372
Мусковит 444
Мыло 462
кустарное 480
механизм моющего действия 496
Мышьяк
анион 332, 333
катион 348, 349
кислородсодержащие кислоты 363–366
оксианион 360, 366, 368, 371

Найлон *см.* Полиамид
Насыщение валентности 119
Натрий
катион 348, 351
получение 354
хлорид 177
– кристаллическая решетка 177
– температура замерзания водных растворов 218
Нейтрализация 248, 250–251, 275–278
Нейтрино 427
Нейтроны 59–60
заряд 60
масса 60, 428
тепловые 435
Неметаллы 396–401
Неон, разделение масс трех изотопов 61
Непереходные (типические) элементы 192
Неупорядоченность состояния *см.* Энтропия
Никель
как катализатор 226
катион гидратированный, полимеризация 383
Никотиновая кислота 488
Ниобий оксианион 358
Нитрозилсерная кислота, получение 373
Нитропроизводные органических соединений 460
Нормальность растворов 204, 205
Нуклеофильные соединения 250

Обратимость 238–241, 314, 317
Объем 27–29
парциальный мольный 217
Озон 444, 516
Окисление 257, 238, 462
Окислитель 258
Окислительная способность, влияние pH среды 369–370
Окружающая среда 303
Оксианионы 350, 356–373
в водных растворах 366–369
как окислители 369–372
непереходных элементов 357
номенклатура 358–361
образование кислот 362–366
переходных металлов 358, 361–362
полимерные 375

получение 356–357, 372–373
электронное строение 362
Оксиды 251–254
амфотерные 349
двойные 253
свойства 251–252
термодинамика образования 332
Оксикатионы 350
Октановое число 457
Олигодинамический эффект 351
Олово
аллотропные формы 398–399
катион 349
– гидратированный, полимеризация 384
кристаллические модификации 94
оксианионы 357, 367, 368
получение 354
Оловянная чума 399
Омыление 462
механизм 469
Орбитали 72, 74
атомные линейные комбинации 114
– перекрывание 113, 115
– – боковое 477
гибридизация 414
гибридные 117, 137, 138, 139, 413, 414
– пространственная ориентация 139
молекулярные разрыхляющие 116, 120
– связывающие 113, 115, 116, 119, 120, 136–139
пи 119, 120
сигма 115, 116
символическое изображение 83
форма 76, 77
Органическая химия 10
Ортофосфорная кислота 336
константы ионизации 267, 268
Осадитель Коттрелла 499, 500
Осмос 216, 511
Основания 246–250
определение Аррениуса 246, 247
– Бренстеда – Лаури 247–248
– Льюиса 249
– связанное с растворителем 247
сила 329
слабые 565–569
Основное состояние 69, 74, 76
Отвердевание 194
Относительная устройчивость элемента 103
Отщепление *см.* Элиминирование

Парафины *см.* Алканы
Парижская зелень 225
Паскали 304
pH 270–271
pH-метр 272, 292–293
Пенициллин 491
Перегонка 21, 22, 510
фракционная 22–23, 212
Переохлаждение 194
Переходные элементы 92
Периодическая таблица 90, 91
и валентность элементов 105
группы 90
периоды 90
и плотность элементов 105
и температура плавления (кипения) 106
и физические свойства 105–106
и химические свойства 105
Период полураспада 427
Перманганаты, получение 373
Перхлораты, получение 373
Пигменты 256
Пиримидины 484
Пирит 375, 397
Пироксены 378
Пирофиллит 379
Пищевая сода 267
pK 365
pK_a 267
pK_b 267
Плавление 194
Платина
катион 353
комплексы 404
Плоскости скольжения 180
Плотность 20, 27–29
заряда *см.* Потенциал ионный
шкалы 207
Поверхности 493–494
энергетические, свойства 498–500
Поверхностно-активные вещества 496
Поверхностное натяжение 189–190, 494, 495
Полевые шпаты 381
Полиамид 474–475
Полибутадиен 473
Поливинилхлорид 473
Полиизобутилен 473
Поликонденсация 474
Полимеризация 472–475
эмульсионная 473, 474
Полимеры 472–475
анионные 377–383
вязкость 502
катионные 383–385
модель статистического клубка 502
неорганические 375, 376, 384–385
серы 384
силикатные 377–381
фосфатные 382–383
Полиприсоединение 473
Полистирол 473
Полисульфид 475
Полифенолформальдегид 474
Полифосфаты 382–383
Полиэтилен 473
Полиэфиры 472, 475
Полупроводники 183
Поляризация 131, 326
Поляризуемость 131, 325
Поляризующая способность 132
Полярность 139
Понятия в химии 18
Портландцемент 380
Постоянная
Бальмера 68
Планка 32, 37
универсальная газовая 155
экранирования 97
– расчет 97
Постулат де Бройля 73
Посуда химическая 28
Потенциал
восстановления 291, 339, 371
– стандартный 323, 324
дзета 498
ионизации 98–102, 344
– второй 100, 101
– нулевой 106
– первый 98
ионный 105, 130, 253, 345, 363
окисления 291
окислительно-восстановительный 290, 291, 294–295, 523
– и свободная энергия 319–320
– способы записи 294
– стандартный 291, 523
Потенциометрическое титрование 370
pOH 270–271
Правило
Трутона 199
фаз 198
Превращения
физические 20–21
химические 20–21
– весовые соотношения 50–52
Принцип
запрета Паули 79, 132
Ле Шателье 199, 242–243
максимальной мультиплетности 82
микроскопической обратимости 148
неопределенности Гейзенберга 72
электронейтральности 141
Присоединение 461
механизм 466–468
Проводимость *см.* Электропроводность
Проводники
металлические 285
электролитические 285
Произведение растворимости 278, 279, 525, 565
Пропаналь 46
Пропанон 46
Пропенол 46
Пространство 18
Протон 38, 59
заряд 60
масса 60, 428

Процентный состав растворов 203
Процесс
  Габера 337, 497
  Гансгирга 354
  Дикона 337
  Оствальда 340, 373
  Фраша 451
Прочность 169
Пурины 484

Равновесие
  влияние общих ионов 273–275
  гетерогенное 241
  ионное 264–280
  между состояниями 198–199
  в химических реакциях 238–240, 242–243
Радикалы 455
Радиоактивная концентрация 431
Радиоактивное излучение
  альфа 426
  бета 426
  гамма 426
  свойства 62–63
Радиоактивность 61, 62, 426–428
  измерение 432–433
  использование 433–435
Радиус
  атомный 95–96
  ионный 95, 99
  – катионов 346
  – неметаллов 325
  ковалентный 94–95, 330
  орбит атома 69
Распределение
  вероятности 115
  Максвелла 157, 158
Растворение
  механизмы 207–211
  химическое 207
Растворенное вещество 201
Растворитель 201
Растворы 19, 201–221
  агрегатные состояния 201
  двухкомпонентные 211–213
  ионные 202, 264–265
  – коллигативные свойства 218–219
  концентрация, выражение 203–204
  молекулярные 202
  – коллигативные свойства 215–218
  насыщенные 202
  ненасыщенные 202
  пересыщенные 202
  твердые 392
Растекание (миграция) 495
Расщепление энергетических уровней 416
Рацемизация 481
Реакции
  влияние на скорость катализатора 225
  – – концентрации реагентов 225
  – – температуры 225
  – – физического состояния реагентов 225
  второго порядка 231, 232
  движущая сила 294, 302–321
  Дильса – Альдера 467
  в живых системах 477
  кинетика 226–229
  механизм 236–238
  окислительно-восстановительные 257–262, 445
  первого порядка 230
  порядок 229–233
  скорость 236, 238
  – определяющая стадия 228
  составление уравнений по методу изменения степеней окисления 258–260
  – – – полуреакций 260–262
  термодинамика 317–321
  термоядерные 437
  типы 246
  факторы, обусловливающие завершенность реакций 280–281
  число возможных столкновений 227–228
  ядерные 426, 431–432
Резонанс 123–125, 470–472
Резонансные структуры 123
Резонансный гибрид 123, 471
Реннин 483
Рентгеновская трубка 64
Рентгеноструктурный анализ 173–176
Реопексия 502
Рибоза 484
Рибонуклеиновая кислота (РНК) 483–485
Рибофлавин 488
Ртуть
  катион 350
  комплексы 421
  поверхностное натяжение 495
Рубидий, получение 354
Рутений, катион гидратированный, полимеризация 383

Сахароза 479
Сверхпроводники 391
Свинец
  в воздухе 515
  катион 350, 352, 354
  – гидратированный, полимеризация 384
  оксианион 357, 368, 371
  получение 354
Свинцовый сахар 257
Свободный объем 188
Связь
  водородная 142, 176
  – модель 143
  – в органических соединениях 471–472
  ионная 109, 110–112, 128, 176
  ковалентная 108, 128, 176
  – донорно-акцепторная (координационная) 121–122
  – теория 112–117
  в координационных комплексах 413–421
  кратная 119–121
  металлическая 176, 179
  направленная 117
  неполярная 108, 109
  нестабильная 108
  образование 118
  – в двухатомных молекулах 221–222
  пептидная 482
  пи 119, 446
  в полимерных ионах 375–377
  полярность 125–126
  полярные 109
  порядок 122
  прочность 120
  сигма 116, 119, 466
  сопряженная 458
  химическая 108–126
  – природа 108–110
Селен
  анион 328–336
  кислородсодержащие кислоты 363–366
  оксианион 371, 372
  получение 340
Семейства элементов 92
Сера
  аллотропные формы 397
  анион 328–336
  диоксид, получение 373
  коллоидная 493–494
  кислородсодержащие кислоты 363–366
  оксианионы 361, 362, 365, 367, 368, 369, 371, 372
  оксиды в воздухе 515
  полимерная 384
  получение 340, 397–398,451
Серебро
  катион 349, 350, 351, 353
  комплексы 411, 421
Серная кислота 334, 353
  структура молекулы 252
Сернистая кислота, константы ионизации 268
Серный ангидрид, получение 373
Серный цвет 397
Сероводород
  константы ионизации 268
  получение 335
Силиконовая замазка 502
Сильвин 447
Симметрия кристаллической ячейки 172

Системы 303
Скандий, катион гидратированный, полимеризация 383
Скелетные структуры 454
Сланцы 446
Смеси 19
  гетерогенные 19
  гомогенные 19
  разделение 21
Смог
  лондонский 515
  фотохимический 463, 515–516
Сода
  пищевая 255
  стиральная 257
Соединение 19, 44
Соединения
  внедрения 334, 394–396
  органические, классы 455
  – номенклатура 456–458
  – реакции 461–463
  – – механизм 465–470
  – функциональные производные 459–461
  состав 44
Соли 254–257
  кислые 255
  основные 255
  растворимость 278–280
  смешанные 255
  температуры кипения 327
Солидус 393
Сольватация 207
Соляной мостик 289
Сополимеры 473
Сопряженная пара кислота – основание 248, 273
Составление уравнений 258–262
Состояние окисления 257
Состояния 20, 303
Спектр
  определение 33, 52
  рентгеновский 64
  электромагнитный 33, 34
Спектрофотометр 25
Спин 78
Спирты 459
Сплавы 392–393
  фазовые диаграммы 393–394
Сподумен 378
Сродство к электрону 100, 102, 323
Сталь 449
Стеарат натрия 462
Стеарин 462
Стекло 180
Степень
  ионизации 202
  насыщенности 202–203
  окисления 257, 358–361
  – правила определения 257, 258
  поляризации 131
Стереоизомеры 408
Стехиометрия 50
  – промышленная 52–53
Стронций, получение 354
Структура 45, 46
Субатомные частицы 61–62
Сублимация 130, 194
Сурьма
  катион гидратированный, полимеризация 384
  оксианионы 360, 367, 371
Сухие дрожжи 267
Сцинтиллометр 433
Счетчик Гейгера – Мюллера 432, 433

Тантал
  оксианион 358, 371, 372
  полиоксианионы 383
Теллур
  анион 328–337
  кислородсодержащие кислоты 363–366
  получение 340
Температура 29, 303
  инверсии 162
  кипения 326
  критическая 161, 195
  отвердевания 194
  плавления 24
  шкала Кельвина 31
  – Фаренгейта 31
  – Цельсия 31
Теория
  атомистическая 15, 163
  – Дальтона 40–41
  валентных связей 113, 117
  кислот и оснований Льюиса 330
  молекулярно-кинетическая газов 147–150
  молекулярных орбиталей 113, 117, 121
  осаждения фон Ваймарина 280
  отталкивания валентных электронных пар 132
  поля лигандов 414
  разбавленных растворов Дебая – Хюккеля 266
  столкновений 226, 228
  флогистонная 15
Теплоемкость молярная 162
Теплопроводность 169
Теплота 303
  адсорбции 497
  гидратации 284, 346
  испарения 193, 194
  образования 111, 332, 336, 351
  растворения 208
  сгорания 311
  сублимации 194, 284
Термодинамика 302
Термохимия 309–311
Тетрафторид дибора 385
Тетраэтилсвинец 515
Тиксотропия 502
Титан
  кислородсодержащие кислоты 364
  оксианион 358, 361, 362, 368, 371
  получение 451
Титрование 250
Тортвейтит 378
Точка
  нейтрализации 370
  росы 197
  тройная 196
  эвтектики 394
Треки 58
Тремолит 378
Триады 88
Тритий 434
Тяжелый шпат 397

Углеводы 478–479
Углерод
  анион 325–329
  диоксид, круговорот в природе 512
  кислородсодержащие кислоты 363–366
  кристаллические модификации 94, 398, 399
  монооксид в воздухе 513
  образование цепей 453–454
  оксианион 357, 361, 365, 368, 373
  связи 453–454
Угол смачивания 190
Угольная кислота, константа ионизации 267, 268
Удельный объем 169
Уксусная кислота, константа ионизации 265, 268
Упругость 169
Уравнение
  Аррениуса 234
  Бальмера 67–68
  Бреггов 175
  Ван-дер-Ваальса 160, 303
  – значение постоянных 161
  – решение при критических условиях 196
  Вант-Гоффа 216, 217
  Гиббса 496
  Клаузиуса – Клапейрона 193
  Нернста 291
  определения pK кислородсодержащих кислот 365
  Перрена 499
  Планка 32, 73
  Ридберга 68, 76
  состояния 303
  термохимическое 309
  химическое 39, 48–50
  – подбор коэффициентов 50

Шрёдингера 73–74, 76
Эйнштейна 33, 42, 73, 304
Уран
изотопы 436
оксианионы 368
Условия
критические 196
нормальные 155

Фаза вещества 20
Фазовые диаграммы 194, 195, 198
Фазовые превращения 193–198
Факты 12
Фарады 288
Фенакит 378
Фенильная группа 459
Ферменты 479, 483
Ферромагнетизм 86
Физическая химия 10
Физические постоянные 522
Флотация 496
Флуоресценция 184
Флюсы 253
Формальность растворов 204
Формула 44–46
способы записи 45
эмпирическая 45
– расчет 47–48
Фофолипиды 480
Фосфонитрилхлорид 377
Фосфор
анион 327–333
кислородсодержащие кислоты 363–366
– – полимеризация 382–383
оксианионы 357, 360, 365–369, 371
оксид 47, 48
полиоксианионы 375, 382
строение молекул 398
Фосфористоводородная кислота, константа ионизации 268
Фосфорная кислота
конденсация 375
структура молекулы 252
Фотон 37, 65, 424, 425
Фотопроводимость 391
Фотосинтез 490
Фотохимический процесс 238
Фотоэлектрический эффект 65
Фруктоза 478, 479
Фтор
анион 323–337
получение 338
Функции состояния 303
Функциональная группа 459
Функция Гиббса 316

Хелаты 406, 472
Хемисорбция 497
Химическая технология 12
Химический множитель *см.* Гравиметрический множитель
Химический сдвиг 429
Химический эквивалент 205
Химия
научные методы 14–16
окружающей среды 504–518
органическая 453–475
основные открытия 13–14
радиационная 435
составляющие 10
точная наука 11
Хлор
анион 327–337
кислородсодержащие кислоты 363–366
оксианионы 356, 358, 359, 361, 362, 365–369, 371, 372
получение 338, 339, 340, 447
Хлорофилл 422
Хром
катион 348, 352
– гидратированный, полимеризация 383
кислородсодержащие кислоты 364
оксианион 358, 361, 362, 368–372
полиоксианион 376
Хроматография 23–24
на бумаге 382
Хрупкость 169

Царская водка 352
Цезий
катион 344
получение 354
хлорид 177
– кристаллическая решетка 177
Целлобиоза 479
Целлюлоза 479
Цементит 450
Цеолиты 381
Цианистоводородная кислота
константа ионизации 268
получение 335
Цикл Борна – Габера 181, 284
Цинк
катион 350, 351, 352
комплексы 406, 421
оксианионы 357, 362, 367
получение 354
Цинковая обманка 397
Цирконий, оксианион 358

Частотный множитель 234
Число
Авогадро 43
Фарадея 287, 288
Чугун 448, 449

Шпинели 253, 254

Щелочноземельные металлы 92
Щелочные металлы 92
ионные радиусы 99

Эквивалентный вес *см.* Химический эквивалент
Экспериментальный вакуум 151
Экстракция противоточная 220
Электрическое сопротивление 285
Электрод 285
стандартный водородный 290
Электролиз 283, 285–287, 339, 354
Электролизер 285
Нельсона 339
Электролиты 285
типы 404
Электронвольты 71
Электронное облако 75
способы изображения 76
Электронное строение, изображение 110
Электронные конфигурации атомов (таблица) 84–85
Электронные формулы
ионных молекул 112
ковалентных молекул 118–119
Электроны 37, 56–59
аксиальная пара 133
валентные 88, 90
– изображение точками 93
делокализация 124
дифференцирующий 92
заряд 58–60
K-захват 427
масса 58–59, 60, 428
несвязывающие (неподеленные) пары 133
обобществленные 108
перенос 109, 284–285
– «гарпунная» модель 237
спаренные 79
стереоактивные пары 133
типы 92
экваториальная пара 133
Электроотрицательность 102–106, 323
шкала 103
– по Полингу 104
Электропроводность 129, 169, 266, 391
молярная 404
удельная 404
Электроскоп 432
Электрофильные соединения 250
Электрофорез 498
Электрохимический ряд
металлов 351
напряжений 291

Электрохимический элемент 283, 288–294
Вестона 290
вторичный 296
концентрационный 292, 293
Лекланше 296
обозначение 289
первичный 296
сухой 296
термогальванический 294
топливный 297
– биологический 298
фотогальванический 294
Эдисона 261, 297
Электрохимия 37–38
Элементарная ячейка 169
примитивная 171
Элементарные частицы 424–426
Элементный состав Земли 442–444
Элементы 19, 41
переходные 343
постпереходные 343
происхождение 440–442
распространенность 443
типические (непереходные) 343
Элиминирование 461
Эмульсия 494, 502
Энергетические подуровни
обозначения 76
распределение электронов 79
Энергетические уровни
обозначения 76
перекрывание 81
последовательность заполнения 81–83
распределение электронов 79
Энергетический барьер активации 234
Энергия 18
активации 233, 238, 468
внутренняя, изменение 305, 307
единицы, соотношения 304
излучения 32, 304
ионизации 81, 98, 284. *См. также* Потенциал ионизации
кинетическая 303, 307
механическая 303
новые источники 13
образования свободная 332, 336
определение 29
орбитальная 137, 138
поверхностная 494–496
потенциальная 303, 307
резонанса 125, 471
решетки 130, 131, 181–182, 209
свободная 294, 316, 317
связей 312–313, 468
– кратных 120
– ядерных частиц 428, 429
сольватации 209
соотношение между единицами 33
– эквивалентности с массой 32–33
сохранение 305
тепловая 29, 303
формы 303–305
хемисорбции 497
электрическая 304
электрохимическая 31
ядерная 435–437
– использование 437–438
Энстатит 378
Энтальпия (теплосодержание) 307
образования 311
стандартная 310, 311
Энтропия 313–314
молярная 315
Этан, связи 454
Этанол, поверхностное натяжение 495
Этерификация 461
механизм 469
Этилен (этен), связи 454
Этилендиаминтетрауксусная кислота 421
Эфиры
простые 460
сложные 460
Эффект
Джоуля – Томсона 162
Допплера 440
Зеемана 72
проникновения 80
Тиндаля 500
Эффективный заряд ядра 97

Ядерная модель Резерфорда 63
Ядерная химия 424–438
Ядерное деление 429
Ядерный синтез 428, 442
Ядро
превращения 427
схемы распада 426
устойчивость 428–431
энергия 435–437
ЯМР-спектроскопия 429

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ ПЕРЕВОДЧИКА 5

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ 7

1. ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ

1.1. Химия и естествознание 9
1.2. Химия – точная наука 11
1.3. Химическая технология 12
1.4. Химия и проблемы современного общества 12
1.5. Успехи химии в современный период 13
1.6. Научные методы, применяемые в химии 14
Упражнения 16
Список литературы 17

2. ИЗМЕРЕНИЯ И ПОНЯТИЯ В ХИМИИ

2.1. Материя и вещество 18
2.2. Физические и химические превращения 20
2.3. Разделение смесей 21
2.4. Идентификация веществ 24
2.5. Метрическая система единиц (СИ) 25
2.6. Масса, объем и плотность 27
2.7. Вещество и энергия 29
2.8. Электромагнитный спектр 33
2.9. Электрическая природа вещества 37
Упражнения 38
Список литературы 38

3. ЯЗЫК ХИМИИ И ВЕСОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ

3.1. Химическая революция 39
3.2. Атомистическая теория Дальтона 40
3.3. Химические элементы и атомные веса 41
3.4. Химические формулы 44
3.5. Формульный вес, молекулярный вес и понятие моля 46
3.6. Расчет эмпирических формул 47
3.7. Химическое уравнение 48
3.8. Весовые соотношения при химических превращениях 50
3.9. Промышленная стехиометрия 52
Упражнения 53
Список литературы 55

4. АТОМЫ И КВАНТЫ

4.1. Электрон 56
4.2. Протон и нейтрон 59
4.3. Масс-спектрометр 60
4.4. Радиоактивность и субатомные частицы 61
4.5. Резерфорд и его ядерная модель строения атома 62
4.6. Порядковый номер атома 63
4.7. Зарождение волновой механики и квантовой теории 65
Упражнения 66

5. СТРОЕНИЕ АТОМА

5.1. Атомные спектры 67
5.2. Бор и его модель атома 68
5.3. Квантовомеханическая модель атома 73
5.4. Многоэлектронные атомы 79
5.5. Символическое изображение орбиталей 83
5.6. Магнитные свойства атомов 83
Упражнения 86
Список литературы 87

6. ПЕРИОДИЧНОСТЬ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

6.1. Открытие периодического закона 88
6.2. Современные формы периодической таблицы 90
6.3. Изображение валентных электронов точками 93
6.4. Размеры атомов 93
6.5. Потенциалы ионизации и сродство к электрону 98
6.6. Электроотрицательность 102
6.7. Применения периодического закона и таблицы периодической системы элементов 104
Упражнения 106
Список литературы 107

7. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

7.1. Природа химической связи 108
7.2. Ионная связь 110
7.3. Теория ковалентной связи 112
7.4. Электронные формулы ковалентных молекул 118
7.5. Кратные связи 119
7.6. Донорно-акцепторные ковалентные связи 121
7.7. Многоатомные ионы 123
7.8. Резонанс 123

7.9. Полярность связи 125
Упражнения 126
Список литературы 127

8. ИОНЫ И МОЛЕКУЛЫ

8.1. Физические свойства ионных и молекулярных агрегатов 128
8.2. Свойства ионов 130
8.3. Структура молекул 132
8.4. Связывающие орбитали 136
8.5. Полярность молекул 139
8.6. Ион-молекулярные и межмолекулярные взаимодействия 140
Упражнения 146
Список литературы 146

9. ГАЗЫ

9.1. Кинетическая теория строения газов 147
9.2. Связь между давлением и объемом газа 150
9.3. Влияние температуры на свойства газов 153
9.4. Идеальный газ 155
9.5. Реальные газы 159
9.6. Парциальное давление газов 162
9.7. Закон соединения газов Гей-Люссака и атомистическая теория 163
9.8. Решение задач применительно к газам 165
Упражнения 166
Список литературы 167

10. ТВЕРДЫЕ ВЕЩЕСТВА

10.1. Свойства твердых веществ 168
10.2. Основные представления о строении твердых веществ 169
10.3. Кристаллические решетки 171
10.4. Рентгеноструктурный анализ 173
10.5. Типы кристаллических веществ 176
10.6. Аморфные вещества 180
10.7. Энергия кристаллической решетки 181
10.8. Дефекты в кристаллах 183
Упражнения 184
Список литературы 186

11. ЖИДКОСТИ

11.1. Жидкое состояние 187
11.2. Испарение жидкости 191
11.3. Фазовые превращения 193
11.4. Правило фаз 198
11.5. Равновесие между состояниями 198
Упражнения 199

12. РАСТВОРЫ

12.1. Типы растворов 201
12.2. Концентрация растворов 203
12.3. Механизмы процессов растворения в жидких растворах 207
12.4. Равновесия между жидкостью и растворенными в ней газами 210
12.5. Жидкие двухкомпонентные растворы 211
12.6. Растворы твердых веществ в жидкостях 213
12.7. Коллигативные свойства растворов 215
12.8. Коллигативные свойства ионных растворов 218
12.9. Рапределение растворенного вещества между двумя фазами 219
Упражнения 221
Список литературы 222

13. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЯ

13.1. Особенности протекания химических реакций 223
13.2. Факторы, влияющие на скорость реакций 225
13.3. Кинетика химических реакций 226
13.4. Порядок реакции 229
13.5. Энергия активации и катализаторы 233
13.6. Механизм реакции 236
13.7. Обратимость и равновесие в химических реакциях 238
13.8. Гетерогенные равновесия 241
13.9. Принцип Ле Шателье и химическое равновесие 242
Упражнения 243
Список литературы 244

14. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

14.1. Представления о кислотах и основаниях 246
14.2. Нейтрализация 250
14.3. Ок иды и вещества с амфотерными свойствами 251
14.4. Соли 254
14.5. Твердые гидраты 256
14.6. Окислительно-восстановительные реакции 257
Упражнения 262
Список литературы 263

15. ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ

15.1. Ионные растворы 264
15.2. Слабые кислоты и слабые основания 265
15.3. Ионизация воды 269
15.4. Величины pH и pOH 270
15.5. Иидикаторы 271
15.6. Влияние общих ионов 273
15.7. Гидролиз и нейтрализация 275
15.8. Растворимость слаборастворимых солей 278
15.9. Факторы, обусловливающие полную завершенность реакций 280
Упражнения 281

16. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

16.1. Окисление и восстановление 283
16.2. Понятия, применяемые для описания электрических явлений 284
16.3. Электролиз 285
16.4. Закон Фарадея 287
16.5. Гальванические элементы 288
16.6 Окислительно-восстановительные потенциалы 294
16.7. Практическое использование электрохимических процессов 296
16.8. Коррозия 298
Упражнения 299
Список литературы 301

17. ДВИЖУЩАЯ СИЛА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

17.1. Системы, состояния и функции состояния 303
17.2. Формы энергии и их эквивалентность 303
17.3. Сохранение энергии 305
17.4. Независимость изменения энергии от пути реакции 308
17.5. Термохимия 309
17.6. Энтальпия образования 311
17.7. Энергии связей 312
17.8. Движущая сила химических реакций 313
17.9. Термодинамика химических процессов 317
Упражнения 321
Список литературы 322

18. ПРОСТЫЕ АНИОНЫ

18.1. Образование простых анионов 323
18.2. Электронное строение простых анионов 324
18.3. Поведение простых анионов в водных растворах 327

18.4. Сила кислот, образуемых простыми анионами 329
18.5. Цианидный ион 330
18.6. Получение простых анионов 331
18.7. Получение кислот простых анионов 334
18.8. Окисление простых анионов 337
Упражнение 341
Список литературы 342

19. ПРОСТЫЕ КАТИОНЫ

19.1. Периодические закономерности в свойствах простых катионов 343
19.2. Свойства простых катионов 345
19.3. Поведение простых катионов в водных растворах 347
19.4. Получение простых катионов 350
19.5. Восстановление простых катионов 354
Упражнения 355
Список литературы 355

20. ОКСИАНИОНЫ

20.1. Образование оксианионов 356
20.2. Степень окисления центрального атома и номенклатура оксианионов 358
20.3. Оксианионы переходных металлов 361
20.4. Сила кислот, образуемых оксианионами 362
20.5. Поведение оксианионов в водных растворах 366
20.6. Оксианионы в качестве окислителей 369
20.7. Получение оксианионов 372
Упражнения 374
Список литературы 374

21. ПОЛИМЕРНЫЕ ИОНЫ

21.1. Химическая связь в полимерных ионах 375
21.2. Силикатные полимеры 377
21.3. Фосфатные полимеры 382
21.4. Другие анионные полимеры 383
21.5. Катионные полимеры 383
21.6. Полимеры серы 384
21.7. Прочие неорганические полимеры 384
Упражнения 385
Список литературы 386

22. МЕТАЛЛЫ И НЕМЕТАЛЛЫ

22.1. Строение металлов 388
22.2. Сплавы 392
22.3. Фазовые диаграммы сплавов 393
22.4. Соединения внедрения 394

22.5. Неметаллические элементы 396
Упражнения 401
Список литературы 402

23. КООРДИНАЦИОННЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

23.1. Координационный комплекс 403
23.2. Лиганды в координационных комплексах 405
23.3. Координационное число и геометрическое строение комплексных соединений 406
23.4. Стереоизомерия координационных комплексных соединений 408
23.5. Номенклатура координационных соединений 411
23.6. Устойчивость комплексов 411
23.7. Природа химической связи в координационных комплексах 413
23.8. Применение координационных комплексов 421
Упражнения 422
Список литературы 423

24. ЯДЕРНАЯ ХИМИЯ

24.1. Элементарные частицы 424
24.2. Радиоактивность 426
24.3. Устойчивость ядер 428
24.4. Ядерные реакции 431
24.5. Измерение радиоактивности 432
24.6. Использование явления радиоактивности 433
24.7. Ядерная энергия 435
24.8. Использование ядерной энергии в мирных целях 437
Упражнения 438
Список литературы 439

25. ГЕОХИМИЯ И МЕТАЛЛУРГИЯ

25.1. Происхождение элементов 440
25.2. Элементный состав Земли 442
25.3. Химические процессы в литосфере 444
25.4. Металлургия. Извлечение элементов из их руд 446
Упражнения 452
Список литературы 452

26. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. I

26.1. Определение органической химии 453
26.2. Атом углерода 453
26.3. Классы органических соединений 455
26.4. Алифатические углеводороды 455
26.5. Изомеры и номенклатура органических соединений 456
26.6. Ароматические углеводороды 458
26.7. Функциональные производные 459
26.8. Типы реакций органических соединений 461
Упражнения 463
Список литературы 464

27. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. II

27.1. Механизмы органических реакций 465
27.2. Резонанс 470
27.3. Водородная связь в органической химии 471
27.4. Полимеры 472
Упражнения 475
Список литературы 476

28. БИОХИМИЯ

28.1. Химические процессы в живых системах 477
28.2. Углеводы 478
28.3. Липиды 479
28.4. Белки 481
28.5. Нуклеиновые кислоты 483
28.6. Метаболизм пищевых веществ 486
28.7. Витамины и гормоны 487
28.8. Фотосинтез 490
28.9. Лекарственные препараты 491
Упражнения 492
Список литературы 492

29. КОЛЛОИДЫ И ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ

29.1. Коллоиды и поверхности 493
29.2. Поверхностная энергия 494
29.3. Адсорбция на поверхности 496
29.4. Электрические свойства поверхностей 498
29.5. Оптические и кинетические свойства коллоидов 500
29.6. Лиофильные коллоиды 501
29.7. Сведения о практических свойствах коллоидов 502
Упражнения 503
Список литературы 503

30. ХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

30.1. Естественные и искусственные причины загрязнения окружающей среды 504
30.2. Вода как один из природных ресурсов 506
30.3. Виды загрязнений воды и их контроль 507
30.4. Получение пресной воды из морской воды 510
30.5. Воздух, которым мы дышим 511
30.6. Виды загрязнений воздуха 513
30.7. Проблемы загрязнения окружающей среды и современный образ жизни 516
Упражнения 518
Список литературы 518

ПРИЛОЖЕНИЯ 519

СПИСОК ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ 528

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ 531

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ 533

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, издательство «Мир».

У. Слейбо, Т. Персонс
ОБЩАЯ ХИМИЯ

Ст. научный редактор И. Н. Лаврова
Мл. научный редактор И. С. Ермилова
Художник А. Д. Крюков
Художественный редактор Г. В. Шотина
Технический редактор М. А. Страшнова
Корректор К. Л. Водяницкая

ИБ № 2077

Сдано в набор 21.11.78.
Подписано к печати 28.09.79.
Формат 84 × 108 1/16
Бумага офсетная № 2
Гарнитура таймс. Печать офсетная.
Объем 17,25 бум. л. Услов. печ. л. 57,96. Уч.-изд. л. 63,91.
Изд. № 3/9400 Тираж 33000 экз. Зак. 440. Цена 5 руб.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Можайский полиграфкомбинат Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР по делам
издательств полиграфии и книжной
торговли.
г. Можайск, ул. Мира, 93

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

выпускает в свет

в 1980 году

Терней А.

СОВРЕМЕННАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ:

В 2-х томах.

Пер. с англ., 100 л. Т. 1 — 50 л., 4 р.; т. 2 — 50 л., 4 р.

Книга относится к числу лучших современных учебников органической химии. Она привлекает внимание химиков-органиков и прежде всего преподавателей органической химии тем, что в ней ярким образным языком изложены на самом современном уровне основные положения классической химии, а также новейшие проблемы биоорганической химии. Содержится много остроумных примеров, задач и упражнений, необходимых для творческого усвоения курса.
Предназначена для студентов и аспирантов химических и биологических факультетов университетов, химико-технологических вузов, медико-биологических специальностей медицинских институтов.

Заблаговременно оформляйте заказы на интересующие вас книги. Заказы принимают магазины, распространяющие научно-техническую литературу. Своевременно сданный заказ гарантирует приобретение нужных вам книг.

5р. 20к.

3036