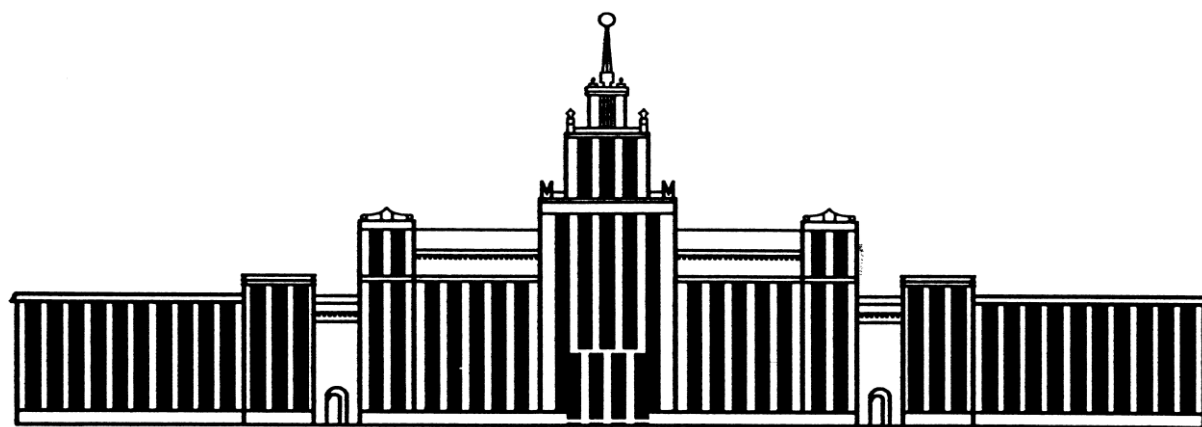




---

ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

---

546(07)  
Ш261

Е.В. Шарлай

# НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть 1

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Курс лекций

---

Челябинск  
2018

---

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Южно-Уральский государственный университет  
Кафедра неорганической химии

546(07)  
Ш261

Е.В. Шарлай

# **НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

## **Часть 1**

## **ОБЩАЯ ХИМИЯ**

Курс лекций

Челябинск  
Издательский центр ЮУрГУ  
2018

УДК 546(075.8)  
Ш261

*Одобрено  
учебно-методической комиссией  
Института естественных и точных наук*

*Рецензенты:  
С.Г. Левина, А.И. Бирюков*

**Шарлай, Е.В.**

Ш261 Неорганическая химия. Часть 1: Общая химия: курс лекций / Е.В. Шарлай. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2018. – 305 с.

В учебном пособии рассмотрены основные понятия и законы химии, строение атома и периодический закон, теория химической связи, энергетика химических реакций, химическая кинетика, свойства растворов, дано понятие о фазовых равновесиях и координационных соединениях, рассмотрены окислительно-восстановительные системы.

Пособие предназначено для студентов специальностей 04.03.01 «Химия», 05.03.06 «Экология и природопользование», 18.03.01 «Химическая технология», 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»

УДК 546(075.8)

© Издательский центр ЮУрГУ, 2018

## ВВЕДЕНИЕ

Вводный курс лекций по общей химии является важной составной частью дисциплины «Неорганическая химия». Целью данного пособия является расширение базовых химических знаний полученных в школе до уровня, соответствующего современному государственному образовательному стандарту высшей школы, а также их закрепление.

Материалы пособия включают достаточно подробное описание всех разделов, предусмотренных ФГОС-3 дисциплины «Неорганическая химия», поэтому предлагаемый курс лекций предназначен не только для подготовки к итоговому экзамену и промежуточным контрольным мероприятиям, но и может быть использован, как дополнительный литературный источник.

Хотя курс составлен по большей части компилятивно, взятый из различных, указанных в прилагаемом списке литературы источников, материал значительно переработан и дополнен. Текст с дополнениями и уточнениями к некоторым разделам взят в рамки.

Пособие может быть использовано в вузах, осуществляющих преподавание общей и неорганической химии студентам химических специальностей.



# 1. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ И ПОНЯТИЯ ХИМИИ

## 1.1. Предмет химии

Корни слова «химия» уходят в древность, и едва ли мы когда-нибудь точно узнаем, где именно оно возникло, хотя гипотез очень много. Термин «химия» в современном понимании вошел в науку с начала XVII века.

Химия относится к числу естественных наук и определяется по-разному. Наиболее общепринятым определением является следующее: **химия** – наука о составе, строении, свойствах веществ и законах их превращения, связанных с изменением электронного окружения атомных ядер. Таким образом, главным предметом изучения химии являются вещества и их превращения.

Существует множество разделов химии, но ее фундаментом считаются только четыре: неорганическая, органическая, физическая и аналитическая. Для любой науки характерны два взаимообратных процесса: дифференциация на более мелкие составляющие (химия карбидов, гидридов, фосфора и др.) и интеграция с другими науками, появление новых, гибридных разделов в смежных областях (бионеорганическая химия, элементоорганическая, нанохимия и др.).

Рассмотрим основные понятия, которыми оперирует химия.

**Вещество** – вид материи, обладающий массой покоя и проявляющийся в виде частиц (атомов, молекул, электронов, протонов и так далее).

**Поле** – форма материи, связывающая частицы вещества, осуществляющая взаимодействие этих частиц, частицы поля не имеют массы покоя (фотоны, W- и Z-бозоны и так далее). Полевая форма материи не является непосредственным объектом изучения химии, но изучается в качестве энергетических характеристик химических реакций.

Под **химической реакцией** понимается превращение одних веществ (исходных) в другие (продукты) при неизменяющихся ядрах атомов веществ. При этом разрываются старые химические связи и образуются новые.

Следует помнить, что разделение материи на вещество и поле весьма условно, что доказано в 1905 г. А. Эйнштейном выводом известной формулы  $E = mc^2$ . Аннигиляция электрона и позитрона (частицы вещества) дает два фотона (частицы поля), при этом возможен и обратный процесс синтеза вещества. Постоянным параметром остается энергия системы, которая может видоизменяться, но не может исчезать и появляться ниоткуда. **Энергию** можно определить как меру движения материи. Разным видам движения материи соответствуют разные формы энергии. Химический вид движения материи проявляется в химических реакциях. **Химическая энергия** – мера внутренних изменений в веществах при химической реакции.

Как возникло вещество? На этот вопрос отвечает, хотя и со множеством оговорок, **теория Большого Взрыва (ТБВ)** (рис. 1.1.1).

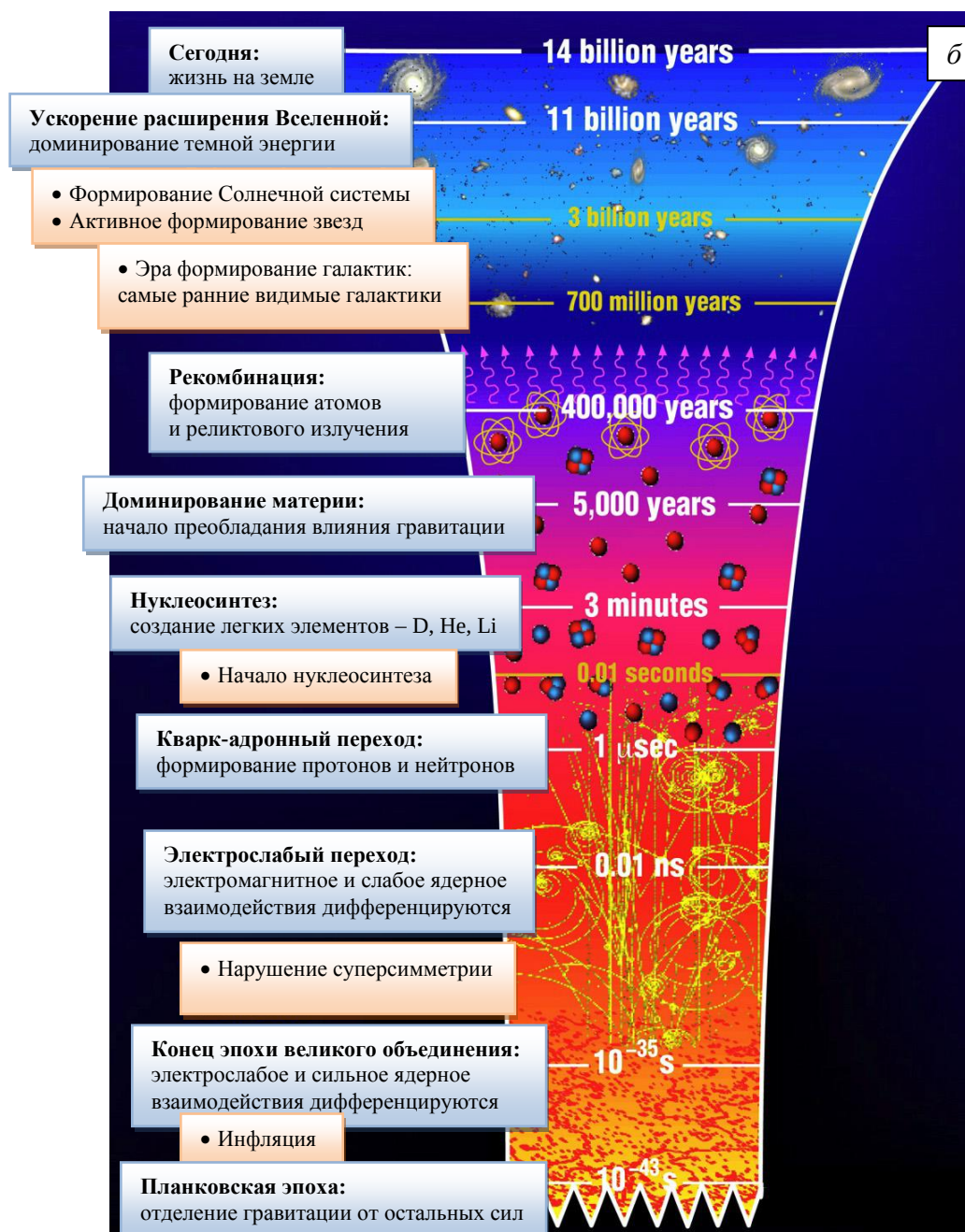
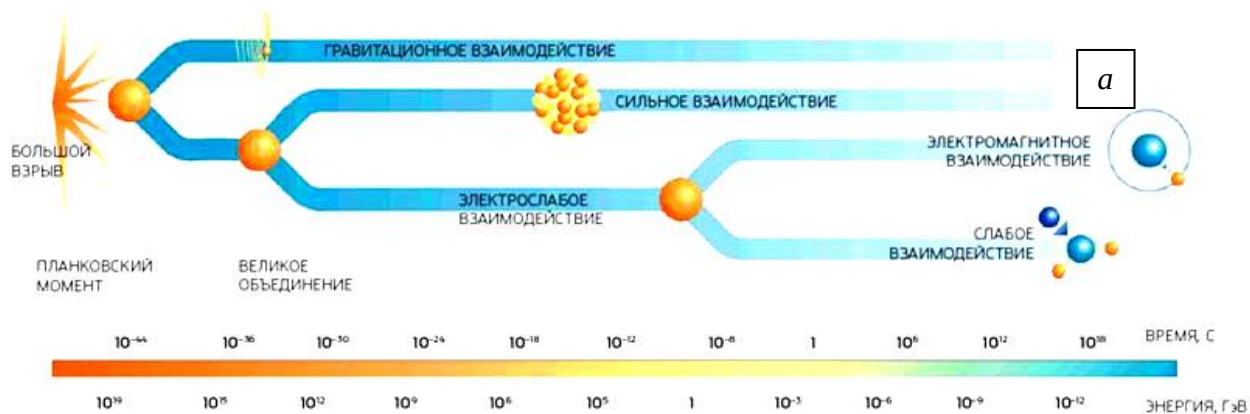


Рис. 1.1.1. Временная и событийная шкала, принятая в ТБВ:  
(а) – разделение фундаментальных взаимодействий; (б) – этапы синтеза вещества

По этой теории предполагается, что вся материя Вселенной некогда была сосредоточена в очень небольшом объеме с огромной плотностью ( $\sim 10^{96}$  г/см<sup>3</sup>) и температурой ( $\sim 10^{32}$  К), который по каким-то причинам взорвался и стал расширяться, распространяя вещество. По мере расширения Вселенная охлаждалась, что позволило дифференцироваться четырем основным взаимодействиям (полям) и привело к образованию материальных частиц (вещества). То, что происходило до времени Планка, непосредственно после Взрыва ( $1,33 \cdot 10^{-43}$  с), научным подсчетам пока не поддается, это время, в течение которого физические взаимодействия были интегрированы и равносильны. Через  $10^{-43}$  с ( $T = 10^{31}$  К), отделилась гравитация, через  $10^{-35}$  с ( $10^{28}$  К) отделилось сильное ядерное взаимодействие.

В 1981 году американский физик Алан Гут осознал, что выделение сильного взаимодействия из единого поля, случившееся примерно через  $10^{-35}$  секунды после рождения Вселенной, стало поворотным моментом в ее развитии. Произошел фазовый переход вещества из одного состояния в другое в масштабах Вселенной – явление, подобное превращению воды в лед. И, как при замерзании воды, ее беспорядочно движущиеся молекулы вдруг «схватываются» и образуют строгую кристаллическую структуру, так под влиянием выделившегося сильного взаимодействия произошла мгновенная перестройка, своеобразная «кристаллизация» вещества во Вселенной.

Кто видел, как лопаются водопроводные трубы или трубки автомобильного радиатора на сильном морозе, стоит только воде в них превратиться в лед, тот на собственном опыте знает, что вода при замерзании расширяется. Алану Гуту удалось показать, что при разделении сильных и слабых взаимодействий во Вселенной произошло нечто подобное – скачкообразное расширение, инфляция. Примерно за  $10^{-32}$  секунды Вселенная расширилась на 50 порядков – была меньше протона, а стала размером с грейпфрут (для сравнения: вода при замерзании расширяется всего на 10%).

Представьте координатную сетку, нарисованную на тонкой эластичной карте, которую затем смяли, как попало. Если теперь взять и аккуратно прогладить эту смятую в комок эластичную карту, она снова примет плоский вид, а координатные линии на ней восстановятся, независимо от того, насколько сильно мы деформировали ее, когда скомкали. Аналогичным образом, не важно, насколько искривленным было пространство Вселенной на момент начала ее инфляционного расширения, главное – по завершении этого расширения пространство оказалось полностью распрямым.

Через  $10^{-10}$  с ( $10^{15}$  К) после БВ дифференцировались слабое ядерное и электромагнитное взаимодействия. К  $10^{-6}$  с ( $10^{12}$  К) из кварков образовались протоны и нейтроны, затем, на орбиталях атомов (водорода, дейтерия

и гелия) стабилизировались электроны, то есть стали образовываться элементы.

В течение первых 8 минут после Взрыва было сформировано около четверти всей массы ядер гелия, три четверти вещества были представлены водородом.  $10^{-3}\%$  представляли собой ядра дейтерия и  $10^{-6}\%$  – ядра лития. Это процентное содержание сохраняется в среднем, по Вселенной, до сих пор. Никакая другая космологическая теория не может объяснить такое распределение вещества. Все более тяжелые элементы образовались позже – при формировании звезд.

Концепция Большого взрыва появилась с открытием в 1920-е годы закона Хаббла. Этот закон описывает простой формулой результаты наблюдений, согласно которым видимая Вселенная расширяется и галактики удаляются друг от друга. Нетрудно, следовательно, мысленно «прокрутить пленку назад» и представить, что в исходный момент, миллиарды лет назад, Вселенная пребывала в сверхплотном состоянии. Такая картина динамики развития Вселенной подтверждается одним важным фактом.

В 1964 году американские физики Арно Пензиас и Роберт Уилсон обнаружили, что Вселенная наполнена электромагнитным излучением в микроволновом диапазоне частот. Последовавшие измерения показали, что это характерное классическое излучение черного тела, свойственное объектам с температурой около  $-270^{\circ}\text{C}$  (3 К), то есть всего на три градуса выше абсолютного нуля. Простая аналогия поможет вам интерпретировать этот результат. Представьте, что вы сидите у камина и смотрите на угли. Пока огонь горит ярко, угли кажутся желтыми. По мере затухания пламени угли тускнеют до оранжевого цвета, затем до темно-красного. Когда огонь почти затух, угли перестают испускать видимое излучение, однако, поднеся к ним руку, вы почувствуете жар, что означает, что угли продолжают излучать энергию, но уже в инфракрасном диапазоне частот. Чем холоднее объект, тем ниже излучаемые им частоты и больше длина волн (закон Стефана-Больцмана). По сути, Пензиас и Уилсон определили температуру «космических углей» Вселенной после того, как она остывала на протяжении 15 миллиардов лет: ее фоновое излучение оказалось в диапазоне микроволновых радиочастот. Исторически это открытие и предопределило выбор в пользу космологической теории Большого взрыва.

Одно из важнейших понятий в химии – «вещество» классифицируют по множеству оснований (рис. 1.1.2).

**Простые вещества** состоят из атомов одного вида. **Сложные** – из различных атомов.

**Атом** – наименьшая частица химического элемента, носитель его химических свойств. В качестве атомной единицы массы  $A_r$  (а.е.м.) в настоящее время принята 1/12 часть массы атома изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ . Численные значения атомных масс элементов пересматриваются комиссией по

атомным массам и распространенности изотопов ИЮПАК каждые два года. Масса «плавает», чаще всего, из-за естественных вариаций в относительной распространенности изотопов. Наиболее трудной задачей (по вполне понятным причинам) является определение относительной атомной массы радиоактивных элементов.

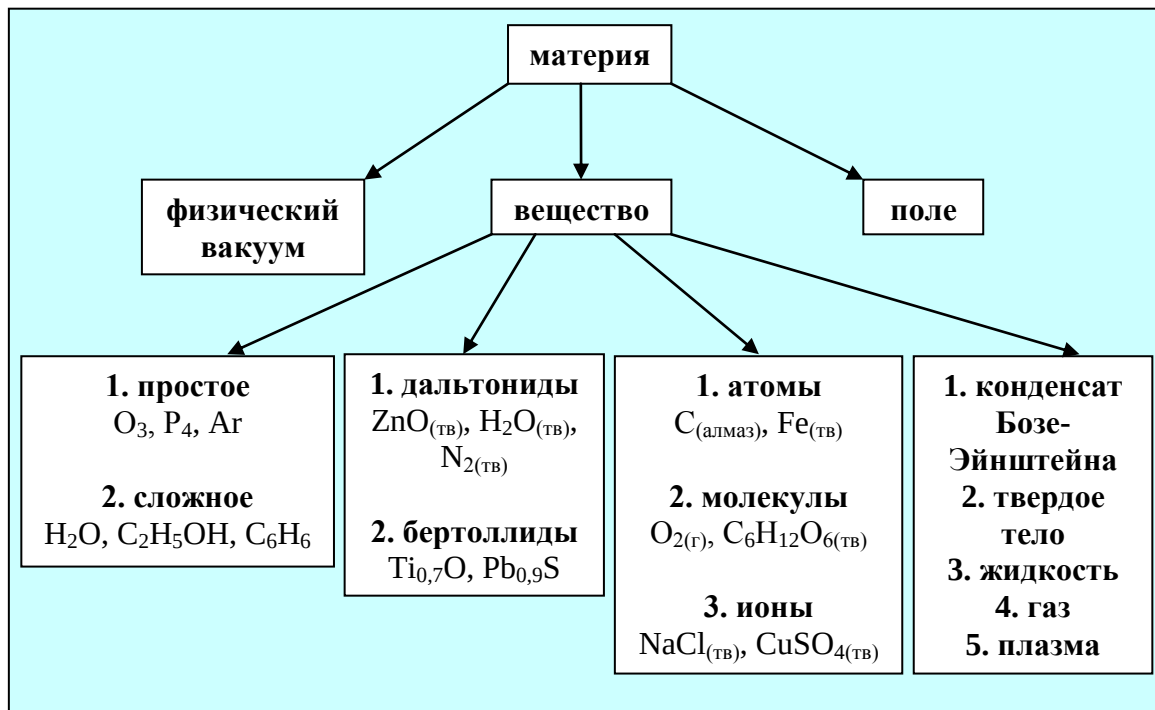


Рис. 1.1.2. Основной понятийный аппарат химии и различные основания классификации понятия «вещество»

**Химический элемент** – совокупность атомов с определенным зарядом ядра. В свободном состоянии существует в виде простого вещества. В настоящее время утверждены названия 118 химических элементов. Из 92 элементов от водорода до урана, за исключением технеция и прометия, построено все вещество на Земле, что мы видим (технеций обнаружен на некоторых звездах). Важной характеристикой химического элемента является его **валентность** – свойство атомов данного элемента присоединять или замещать в соединении определенное число других атомов или атомных групп.

Два или большее число атомов образуют новую структурную единицу вещества – **молекулу**. Относительная молекулярная масса  $M_r$  складывается из относительных атомных масс элементов, входящих в ее состав.  $[M_r] = \text{а.е.м.}$  ( $[M] = \text{г/моль}$  – молярная масса). Количество частиц в микромире не измерить штуками или ящиками (вернее, поступать так было бы проблематично), для этой цели изобретен **моль** – единица количества вещества, содержащая столько формульных единиц, сколько их находится в 12 г изотопа углерода  $^{12}\text{C}$  (число Авогадро  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ ). Формульная единица – это атомы, молекулы, ионы, а также любая совокупность хими-

ческих частиц, передаваемая химической формулой, например, формульная единица кристалла хлорида натрия – NaCl.

Помимо атомного и молекулярного строения, вещество может иметь ионную структуру. **Ионы** – одноатомные или многоатомные частицы, несущие электрический заряд. Положительные названы катионами ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ), отрицательные – анионами ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ). В свободном состоянии существуют в виде газовой плазмы.

Дадим некоторые определения понятиям, указанным на рис.1.1.2.

**Физический вакуум** (1927 г, англ. Поль Дирак) – состояние системы, в котором формально нет ни одной возбужденной частицы, флуктуирующее электромагнитное поле виртуальных частиц. Оно возникает вследствие квантовой природы материи и проявляется, например, в эффекте Казимира.

**Конденсат Бозе-Эйнштейна** – агрегатное состояние материи, основу которой составляют атомные пары–бозоны, охлажденные до температур, близких к абсолютному нулю (меньше миллионной доли градуса выше абсолютного нуля). В таком сильно охлажденном состоянии достаточно большое число атомов оказывается в своих минимально возможных квантовых состояниях, и квантовые эффекты начинают проявляться на макроскопическом уровне. Конденсат Бозе-Эйнштейна представляет собой когерентное вещество, подобно тому, как луч лазера представляет собой когерентное световое излучение.

**Плазма** – одно из агрегатных состояний вещества, высокотемпературный ионизированный газ.

Основу химии как науки составляют атомно-молекулярное учение, стехиометрические законы, газовые законы, периодический закон, теория строения вещества.

## 1.2. Стехиометрические и газовые законы

**Стехиометрией** называют совокупность расчетов, связанных с применением химических формул и уравнений.

**Закон сохранения массы.** Первая формулировка дана в 1756 г. М.В. Ломоносовым на основе экспериментов по обжигу металлов в запаянных сосудах. В 1774 г. закон «переоткрыл» для Европы француз Антуан Лоран Лавуазье, который изучил большое число реакций окисления.



М.В. Ломоносов



Юлиус Роберт  
Майер



Антуан Лоран  
Лавуазье



Дж.П.  
Джоуль



Г.Л.Ф.  
Гельмгольц

В современной формулировке закон звучит следующим образом.

*Суммарная масса продуктов реакции равна суммарной массе исходных веществ.*

**Закон сохранения энергии.** В 1760 г. М.В. Ломоносов сформулировал в письме другу первую догадку о сохранении массы-энергии: «Все перемены, в натуре случающиеся, такого суть состояния, что сколько чего у одного тела отнимается, столько же присовокупится к другому. Так, ежели где убудет несколько материи, то умножится в другом месте... Сей всеобщий естественный закон распространяется и в самые правила движения, ибо тело, движущее своею силою другое, столько же оныя у себя теряет, сколько сообщает другому, которое от него движение получает».

Первым известным видом энергии, которым вплотную занялся англичанин с пивоварней Джеймс Прескотт Джоуль, была тепловая энергия. Он же догадался, что тепло – не единственная форма энергии, существует еще, как минимум, механическая. Джоуль впервые вывел меру связи энергии (в эргах) и теплоты (в калориях) – одна калория теплоты получается при затрате приблизительно  $4,18 \cdot 10^7$  эргов энергии. Позднее в честь Джоуля установили единицу энергии. Джоуль равен  $10^7$  эргов, таким образом, в настоящее время принято, что  $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$ . В 1842 г. немец Роберт Майер высказал предположение, что различные виды энергии могут переходить друг в друга (причем любой вид энергии может быть превращен только в ограниченное количество теплоты) и определил эквивалентные соотношения между различными видами энергии (рис 1.2.1), указав, что при переходах энергия не исчезает и не возникает неоткуда, но на его работы внимания почти не обратили.

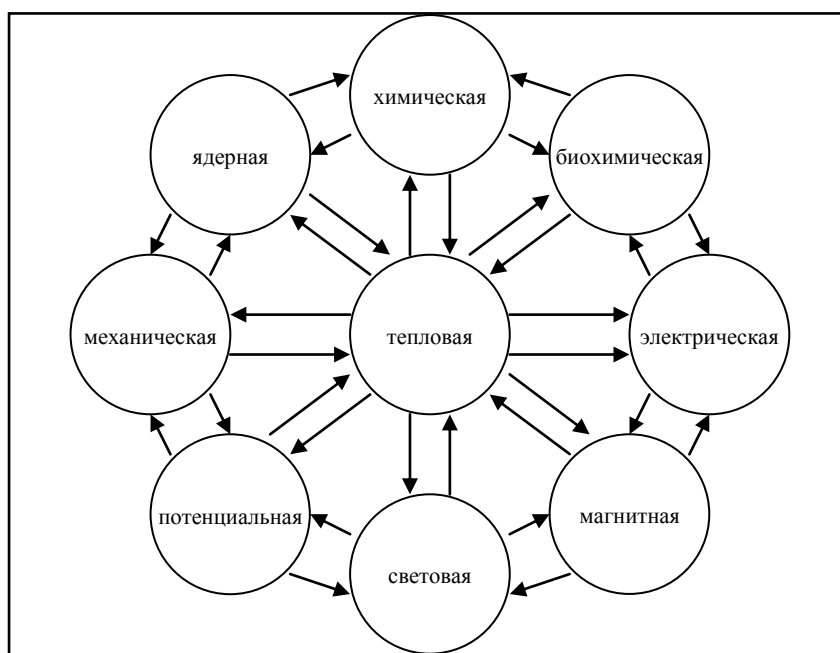


Рис. 1.2.1. Связь между различными видами энергии по Р. Майеру



В 1847 с подобным утверждением выступил немец Герман Людвиг Фердинанд Гельмгольц и его услышали. Закон сохранения энергии часто называют Первым законом термодинамики.

*При любых процессах, происходящих в изолированной системе, ее полная энергия не изменяется. Изолированной называют систему, которая никак не взаимодействует с внешней средой.*

**Закон эквивалентов.** Впервые сформулирован в 1792 г. немецким ученым Иеремией Вениамином Рихтером на основе богатого экспериментального материала, полученного англичанином Генри Кэвендишем в результате изучения реакций нейтрализации.



*Химические элементы входят в состав молекулярных соединений в строго определенных соотношениях масс, называемых эквивалентами. Химический эквивалент элемента – число единиц его массы, которое соединяется с единицей массы водорода или с 8 единицами массы кислорода или замещает эти же количества в их соединениях.*

Например, в  $\text{H}_2\text{O}$  на одну массу водорода приходится 8 масс кислорода, в  $\text{HCl}$  на одну массу водорода приходится 35,5 масс хлора.

В качестве единицы массы можно выбрать любую, поэтому эквивалент элемента – безразмерен. Масса эквивалента элемента в граммах называется грамм-эквивалентом ( $[M_{\text{экв}}] = \text{г}$ ), в приведенных примерах эквивалентная масса кислорода равна 8 г, хлора – 35,5 г.

Эквивалент элемента – величина переменная.

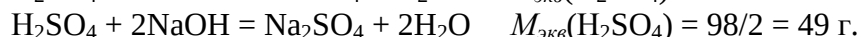
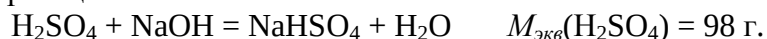
$$\mathcal{E}_{(\mathcal{E}_l)} = \frac{A_r}{B}. A_r - \text{относительная атомная масса элемента в а.е.м., } B - \text{валентность или}$$

степень окисления элемента в соединении.

Существует также понятие эквивалента соединения:

- $\mathcal{E}_{\text{кислоты}} = M_{r(\text{кислоты})} / \text{основность кислоты};$
- $\mathcal{E}_{\text{основания}} = M_{r(\text{основания})} / \text{кислотность основания};$
- $\mathcal{E}_{\text{соли}} = M_{r(\text{соли})} / \text{суммарный заряд катионов};$
- $\mathcal{E}_{\text{оксида}} = \mathcal{E}_{(\text{O})} + \mathcal{E}_{(\mathcal{E}_l)} = 8 + \mathcal{E}_{(\mathcal{E}_l)}.$

При вычислении эквивалентов необходимо учитывать конкретный состав продуктов реакции.



В расчетах по закону эквивалентов часто применяется следующая его формулировка: *массы реагирующих веществ прямо пропорциональны их эквивалентам или эквивалентным массам.*

$$m_1/m_2 = \mathcal{E}_1/\mathcal{E}_2.$$

**Закон постоянства состава и свойств вещества.** Выведен в результате многолетней полемики (1801-1807 гг.) между Жозефом-Луи Прустом и Клодом-Луи Бертолле. В дискуссии в то время победили воззрения Пруста, Бертолле проиграл по причине преждевременности его концепции.



Каждое химически чистое соединение независимо от метода его получения имеет одни и те же свойства и состоит из одних и тех же элементов, массовые соотношения между которыми постоянны (при условии строгой определенности изотопного состава веществ).



Жозеф-Луи Пруст



Клод-Луи Бертолле

Вещества, подчиняющиеся закону, были названы **дальтонидами**, не подчиняющиеся – **бертоллидами**. К последним относятся практически все вещества немолекулярного строения: различные оксиды, сульфиды, нитриды, гидриды и т.д., например,  $ZrN_{0,89}$ .

На данный момент принято считать истинными бертоллидами только те соединения, область гомогенности которых в состоянии твердого раствора не включает стехиометрический состав. Например, оксида железа состава  $FeO$  не существует, есть только ряд гомогенных растворов  $FeO_{0,89...0,95}$ , следовательно, оксид железа (II) – бертоллид. И напротив, поскольку область гомогенности оксида титана (II)  $TiO_{0,65...1,25}$  включает стехиометрический состав, к истинным бертоллидам он не относится.

**Закон кратных отношений.** Впервые сформулирован в 1803 г. англ. Джоном Дальтоном.



В случае, когда два элемента образуют между собой несколько химических соединений молекулярного строения, имеет место отношение массы одного их элементов, приходящееся в этих соединениях на одну и ту же массу другого, как небольших целых чисел.

|                   |   |                   |
|-------------------|---|-------------------|
| $H_2O$            |   | $H_2O_2$          |
| 1 моль            |   | 1 моль            |
| $\Sigma m = 18$ г |   | $\Sigma m = 34$ г |
| $m(H) = 2$ г      |   | $m(H) = 2$ г      |
| $m(O) = 16$ г     |   | $m(O) = 32$ г     |
| 16                | : | 32                |
| 1                 | : | 2                 |

**Газовые законы.** В древности люди быстро сообразили, нечто невидимое, чем они дышат и то, что разрушает их дома в бурю, не может быть пустотой. Долгое время эту субстанцию считали единым целым и называли просто «воздухом». Алхимики, наблюдая выделение пузырьков в какой-либо реакции, так и писали: выделился воздух. Один



талантливый алхимик, Ян Баптист ван Гельмонт в 1630 году перестал удовлетворяться просто «воздухом», так как видел, что не все, что выделяется в газообразном виде, похоже на воздух (азотная кислота + серебро, известняк + уксус + горение). Он сделал вывод, что разных воздушных довольно много. Бельгиец Ван Гельмонт назвал эти «воздухи» греческим словом «хаос» на фламандский манер – получилось слово «газ».

Собирая газы в перевернутый сосуд через ртуть, т.к. быстро обнаружилось, что некоторые газы растворяются в воде, которую использовали в начале, английский священник Джозеф Пристли открыл кислород, диоксид азота, сернистый газ, аммиак, хлористый водород и так далее. Особенно ему понравилось содинение  $\text{CO}_2$  с водой – первая содовая.

Основными характеристиками газа являются его давление, температура и объем, соотношения между которыми определяются газовыми законами.



Роберт Бойль



Эдм Мариотт

### **Закон Бойля-Мариотта.**

Давление определяется как сила, действующая на единицу поверхности:

$$p = F/S.$$

Единицей давления в СИ является паскаль. ИЮПАК (Международный союз теоретической и прикладной химии) рекомендует в качестве

стандартного давления 1 бар ( $10^5$  Па). Однако, очень часто давление измеряют в атмосферах ( $1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}$ ).



Когда давление газа фиксированной массы растет, объем уменьшается по закону Бойля-Мариотта обратно пропорционально:

$$p_1/p_2 = V_2/V_1.$$

**Закон Гей-Люссака.** Температура – это мера нагретости тела. В химии чаще всего применяются две шкалы: Цельсия, где реперными точками приняты температуры замерзания и кипения чистой воды и Кельвина, которая линейно соотносится со шкалой

Цельсия и ведет отсчет от абсолютного минимума температур (рис. 1.2.2). Пересчет из одной шкалы в другую ведется по формуле:

$$K = C + 273,15.$$

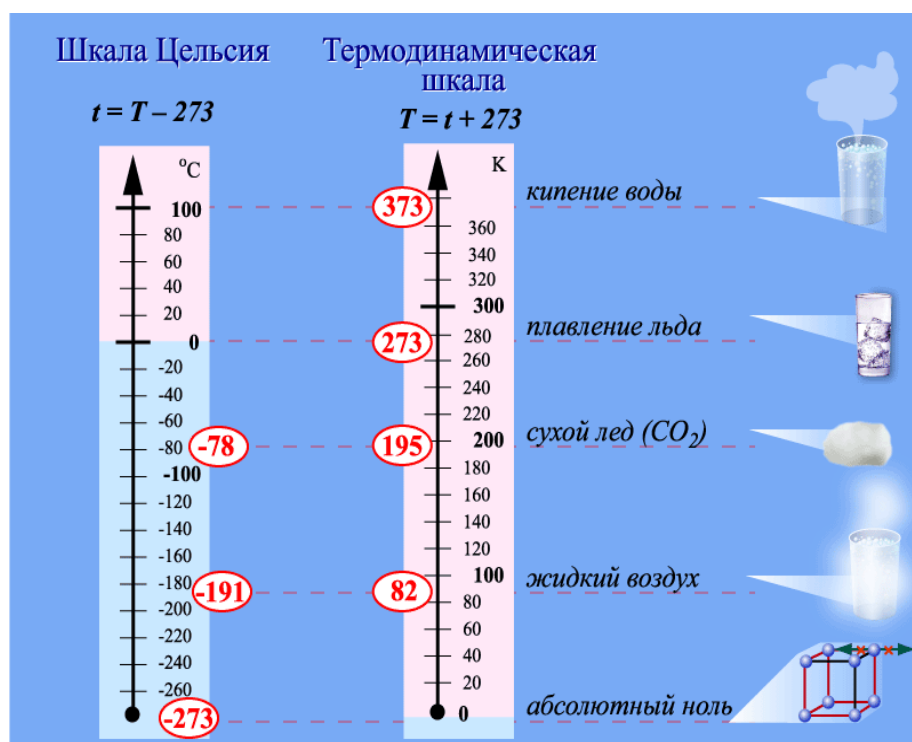


Рис. 1.2.2. Соотношение температурных шкал Цельсия и Кельвина

За стандартную температуру при расчетах принимают 298,15 К (по ИЮПАК это 273,15 К).

Закон Бойля-Мариотта применим только при постоянной температуре, так как объем газа зависит от температуры и давления одновременно. Объем и температура фиксированной массы газа связаны законом Гей-Люссака прямо пропорционально:

$$V_1/V_2 = T_1/T_2.$$

Комбинация законов дает взаимосвязь всех трех параметров (объединенный газовый закон):

$$P_1V_1/T_1 = P_2V_2/T_2.$$

Это соотношение используется для приведения параметров газа к нормальным условиям.



**Закон Авогадро.** Впервые сформулирован итал. физиком Амедео Авогадро в 1811 г. и основан на экспериментальных исследованиях Гей-Люссака по изучению химических реакций между газами и его же законе объемных отношений (1808): *при неизменных температуре и давлении объемы вступающих в реакцию газов относятся друг к другу, а также к объемам образующихся газо-*

образных продуктов как небольшие целые числа.

Или, с другой стороны:

*В равных объемах любых газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул.*

Следствия:

1) одинаковое число молекул различных газов при одинаковых условиях (давлении и температуре) занимает одинаковый объем;

2) один моль любого газа при определенных условиях занимает определенный объем (молярный объем).

При н.у. (нормальных условиях) ( $T = 273 \text{ К}$  и  $p = 101,325 \text{ кПа}$ ) 1 моль газа занимает объем 22,4 л.

Молекулярную массу газа можно вычислить несколькими способами.

1. При н.у.  $M = D \cdot 22,4$ , где  $D$  – плотность газа в г/л.

2.  $M = 2 \cdot D_{\text{H}_2}$   $M = 29 \cdot D_{\text{возд}}$ , где  $D_{\text{H}_2}$ ,  $D_{\text{возд}}$  – относительная плотность газа по водороду или воздуху. В расчете молярной массы воздуха используется формула  $M_{\text{ср}} = M_1\varphi_1 + M_2\varphi_2 + \dots + M_n\varphi_n$ , где  $\varphi$  – объемная или мольная доля компонента газовой смеси.

**Уравнение Менделеева-Клапейрона.** Если газ можно считать за идеальный, то есть пренебречь взаимодействием между молекулами или атомами газа, его параметры можно рассчитывать по уравнению М-К (уравнение состояния идеального газа):

$$pV = nRT \text{ или } pV = (m/M)RT.$$

Где универсальная газовая постоянная  $R = 8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$  в случае подстановки остальных величин в системе СИ.

**Закон Дальтона.** Суммарное давление смеси газов, равно сумме парциальных давлений отдельных компонентов газовой смеси. Это закон парциальных давлений Джона Дальтона:

$$p = p_a + p_b + \dots,$$

где  $p$  – суммарное давление смеси газов;  $p_a$  – парциальное давление компонента  $A$  и т.д. Парциальное давление газа пропорционально числу его молей:

$$p_x = (n_x/n_{\Sigma}) \cdot p_{\Sigma}.$$

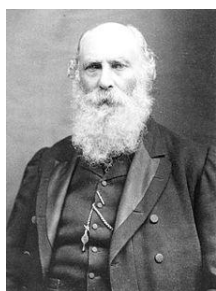
Парциальные давления часто используются при расчете констант равновесия газофазных реакций.

## 2. СТРОЕНИЕ АТОМА, ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

На рубеже 19-20 вв. были сделаны важные открытия, которые привели к полной смене картины мира. Вот только некоторые из них: открытие катодных лучей и электрона, термоэлектронной эмиссии, анодных лучей, рентгеновских лучей, фотоэлектрического эффекта, радиоактивности, разработка квантовой теории излучения, корпускулярно-волнового дуализма микрочастиц.

### 2.1. Важнейшие открытия, которые привели к смене научной парадигмы на рубеже XIX-XX веков

**Открытие катодных лучей, анодных лучей и электрона.** В 1874 г. ирландский физик Джордж Джонстон Стоуни высказал идею о том, что электричество состоит из элементарных зарядов, связанных с атомами, и вычислил величину этого элементарного заряда; в 1891 г. Стоуни предложил для него термин электрон (впоследствии электроном называли не только заряд, но и новую частицу).



Дж.Дж.  
Стоуни



М. Фарадей



Ю. Плюккер



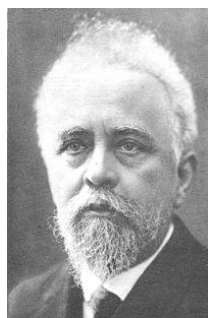
И.В. Гитторф



Э. Гольдштейн



У. Крукс



Ж.Б. Перрен



Дж.Дж. Томсон



Э. Вихерт

Конец XIX века ознаменовался повышенным интересом к явлениям прохождения электричества через газы. Еще Майкл Фарадей серьезно занимался этими явлениями. Исследования электрических разрядов в разре-

женных газах и вакууме, которые начал в 1859 г. немецкий физик Юлиус Плюккер, привели к тому, что Иоганн Вильгельм Гитторф и Уильям Крукс (рис. 2.1.1) открыли в 1869-1875 гг. невидимые катодные лучи, распространяющиеся в разреженном газе от катода к аноду. В 1886 г. немецкий физик Эуген Гольдштейн, экспериментируя с решетчатым катодом, открыл каналовые лучи, распространяющиеся противоположно катодным; впоследствии была высказана гипотеза о том, что каналовые лучи состоят из положительно заряженных частиц газа, которые образуются из атомов газа трубки, ионизированных высокоэнергичными электронами, частицами катодных лучей.

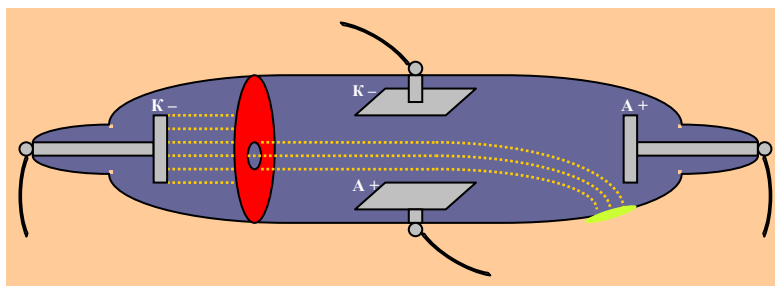


Рис. 2.1.1. Простейшая схема трубки Крукса дополнительной парой электродов: катодные лучи исходят от главного катода слева, на который подается напряжение, под действием электрического поля дополнительной системы электродов (в середине), они отклоняются в сторону малого анода, что говорит об отрицательном заряде частиц составляющих катодные лучи (опыт Ж. Перрена). В месте падения таких лучей на стекло трубки наблюдается свечение (и испускание рентгеновского излучения)

В 1895 г. французский физик Жан Батист Перрен обнаружил отклонение катодных лучей электрическим полем, доказав тем самым, что они представляют собой поток отрицательно заряженных частиц. Наконец, в 1897 г. англичанин Джозеф Джон Томсон (рис. 2.1.2) и немецкий физик Эмиль Вихерт независимо друг от друга определили отношение заряда электрона к его массе, окончательно доказав его существование.

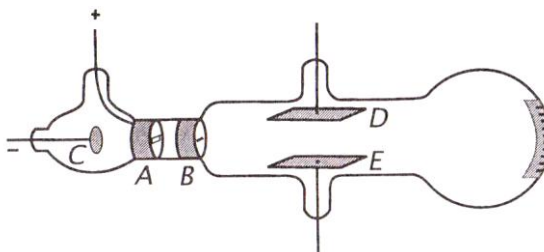


Рис. 2.1.2. Трубка Дж. Дж. Томсона, использованная для измерения  $e/m$ : Испущенные катодом  $C$  электроны пролетают сквозь щели  $A$  и  $B$  и попадают на флуоресцирующий экран. Пучок электронов можно отклонить электрическим (пластины  $D$  и  $E$ ) или магнитным полем. Отношение определяется по отклонению пучка, измеряемому с помощью нанесенной на экран шкалы





Точное значение заряда электрона определил в 1917 г. английский физик Роберт Эндрюс Милликен (рис. 2.1.3). На пути к измерению точного значения заряда электрона перед Милликоном встали экспериментальные проблемы, которые он терпеливо решал. Работая с капельками масла, он получил возможность увеличить продолжительность наблюдений до 4,5 часов. В 1913 г. Милликен опубликовал свое окончательное значение заряда электрона:  $e = (4,774 \pm 0,009) \cdot 10^{-10}$  электростатических единиц. Полученное значение продержалось более 70 лет. Лишь недавно с помощью новейшей высокочувствительной аппаратуры в него была внесена поправка. Новое значение заряда электрона составляет  $e = 4,80298 \cdot 10^{-10}$  электростатических единиц.

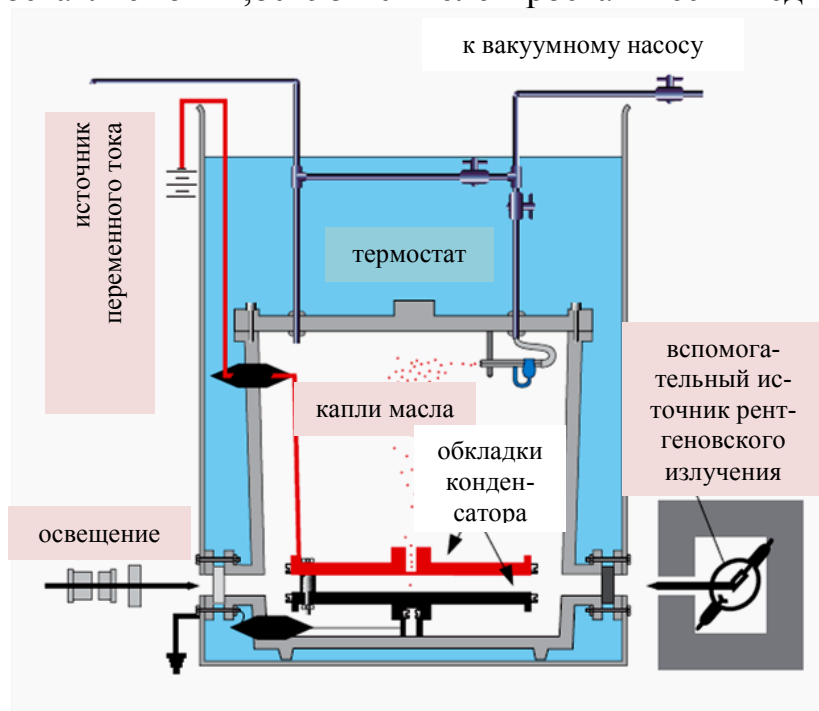


Рис. 2.1.3. Схема опыта Милликена: частички масла впрыскиваются в камеру пульверизатором, часть их проникает через отверстие в верхней положительно заряженной пластине конденсатора в электрическое поле и падает вниз под действием силы тяжести. Определяя скорость падения капель при помощи микроскопа напротив отверстия в передней стенке прибора, можно определить массу капель. В какой-то момент между пластинами пропускают рентгеновские лучи, ионизирующие воздух и выбивающие электроны, которые оседают на каплях. Регулируя заряд конденсатора, каплю можно «подвесить» и по равенству сил тяжести и электростатического притяжения определить заряд электрона

Дж.Дж. Томсон сразу же высказал предположение о том, что электроны являются составной частью атома.

**Открытие рентгеновских лучей.** Изучение катодных лучей привело и к другому важному открытию.



Однажды Уильям Конрад Рентген, чтобы облегчить наблюдения, затемнил комнату и обернул трубку Крукса плотной непрозрачной черной бумагой. К своему удивлению, он увидел на стоявшем неподалеку экране, покрытом флуоресцентным цианоплатинитом бария, полосу флуоресценции. Детально проанализировав результат и исключив возможные ошибки, он установил, что флуоресценция появлялась всякий раз, когда он включал трубку, что источником излучения является именно трубка, а не какая-либо другая часть цепи и что экран флуоресцировал на расстоянии даже почти двух метров от трубки, что намного превосходило возможности катодных лучей. Лучи проходили не только через бумагу, но и через книгу, деревянный ящик и листовой алюминий. Они давали теневые изображения различных предметов в деревянной и бумажной упаковке и, что произвело наиболее сильное впечатление – Рентген увидел изображение скелета своей руки, помещенной между упакованной в черную бумагу трубкой и флуоресцирующим экраном.



Рентген увидел изображение скелета своей руки, помещенной между упакованной в черную бумагу трубкой и флуоресцирующим экраном.

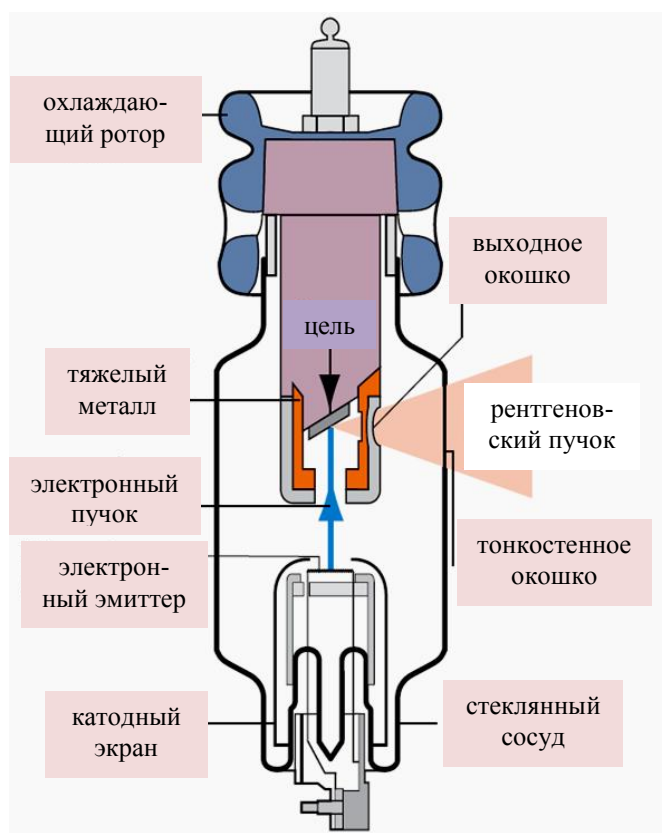
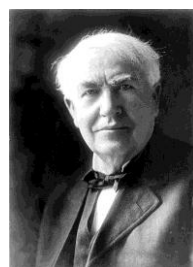


Рис. 2.1.4. Современная версия рентгеновской трубки

Волновая природа X-лучей была доказана лишь в 1913 г., когда Макс Теодор Феликс фон Лауэ обнаружил их дифракцию при прохождении через кристаллы. Было установлено, что X-лучи – это электромагнитное излучение с длиной волны в диапазоне от 0,01 до 0,1 нм. В современности усовершенствованные рентгеновские источники используются очень широко (рис. 2.1.4).

#### Открытие термоэлектронной эмиссии.



В 1883 г., экспериментируя с лампой накаливания, Томас Алва Эдисон, американский изобретатель и миллионер, сделал открытие в об-



ласти «чистой» науки – открыл термоэлектронную эмиссию – явление испускания металлической поверхностью при накаливании потока заряженных частиц, опознанных как электроны. Испарение электронов из металла происходит при таких температурах, когда испарение самого материала катода очень незначительно, то есть довольно низких температурах.

**Открытие радиоактивности.** Пытаясь проверить высказанное французским математиком Анри Пуанкаре предположение о том, что X-лучи не связаны с катодными лучами, Антуан Анри Беккерель начал изучение



флюоресценции солей урана. Беккерель опубликовал сообщение о том, что сульфат уранила после облучения солнечным светом даёт излучение, засвечивающее завёрнутую в чёрную бумагу фотопластинку. Однако уже через несколько дней Беккерель обнаружил, что соли урана вызывают почернение фотопластинок, даже не будучи облучёнными солнечным светом: они постоянно испускают проникающее излучение. Следует отметить,

что о способности нитрата уранила разлагать соли серебра в темноте сообщал ещё в 1858 г. французский естествоиспытатель Ньепс де Сен-Виктор, однако его исследования в то время не вызвали интереса.



В 1897-1898 гг. французские учёные Пьер Кюри и Мария Склодовская-Кюри установили, что испускание уранового излучения является свойством атома урана; это свойство не зависит от того, в каком соединении находится уран.

В 1898 г. супруги Кюри обнаружили, что таким же свойством обладает и другой элемент – торий. В том же году они начали исследования богемской смоляной обманки – одного из природных минералов урана, испускающим более сильное излучение (супруги Кюри предлагают термин радиоактивность), чем чистые соли урана. Результатом их работы стало открытие двух новых радиоактивных элементов – полония и радия (рис. 2.1.5).



Рис. 2.1.5. Образец бромида радия, светящийся из-за высокой радиоактивности

В 1899 г. английский физик Эрнест Резерфорд обнаружил неоднородность уранового излучения (рис. 2.1.6): в магнитном поле лучи разделяются таким образом, что можно выделить две составляющих, соответствующих потокам частиц с положительными и отрицательными зарядами.

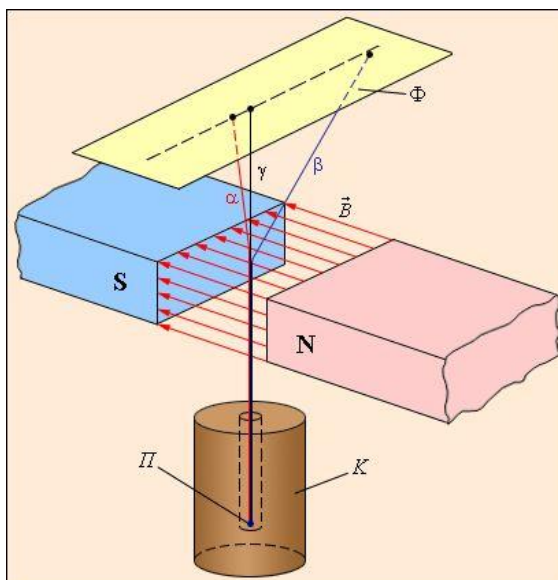


Рис. 2.1.6. Составляющие излучения урана

Поль Виллар в 1900 г. выделил ещё один тип: лучи, не отклоняющиеся магнитным полем. Резерфорд предложил обозначать эти излучения первыми буквами греческого алфавита: альфа-лучи, бета-лучи и гамма-лучи.  $\alpha$ -лучи оказались ядрами изотопа гелия ( ${}^4\text{He}^{2+}$ ). Беккерель показал, что  $\beta$ -лучи отклоняются магнитным полем в том же направлении и на ту же величину, что и катодные лучи, и, следовательно, представляют собой поток электронов.  $\gamma$ -лучи представляют собой высокоэнергетичное электромагнитное излучение ( $\lambda = 0,004 \dots 0,2 \text{ \AA}$ ) с огромной проникающей способностью.

**Открытие фотоэлектрического эффекта и квантовая теория излучения.** В 1887 г. немец Генрих Герц, исследуя резонанс электромагнитных волн, попутно обнаружил явление фотоэффекта (рис. 2.1.7). Выяснилось, что чистые металлические поверхности при облучении их светом испускают отрицательно заряженные частицы. Позже было установлено, что это частицы Томсона, электроны. Максимальное значение фототока зависит от интенсивности света, но вопреки классической теории оказалось, что увеличение потока падающей на катод энергии не приводит к увеличению максимальной кинетической энергии испускаемых электронов. С точки зрения волновых представлений о свете этот факт необъясним. Ведь чем больше интенсивность света, тем большие силы действуют на электроны в освещаемом металле и тем большая энергия должна, казалось бы, передаваться светом электронам. Но эксперименты упорно показывали одно и то

же: кинетическая энергия электронов не зависит от интенсивности излучения, а зависит лишь от рода металла и от частоты излучения.

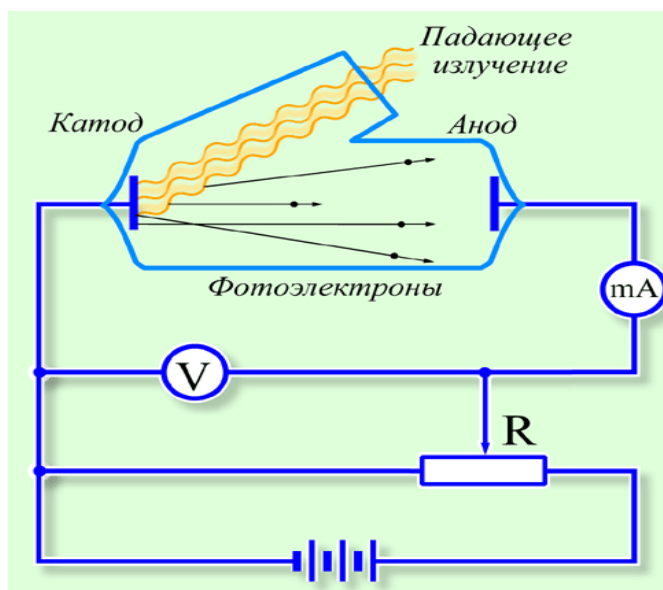
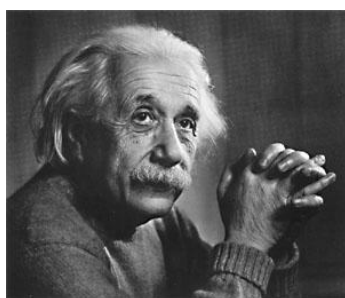
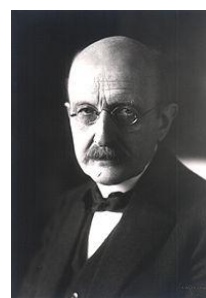


Рис. 2.1.7. Установка для обнаружения фотоэффекта

Для объяснения фотоэффекта, Альберт Эйнштейн в 1905 г. применил гипотезу немецкого ученого Макса Планка.



А. Эйнштейн



М. Планк

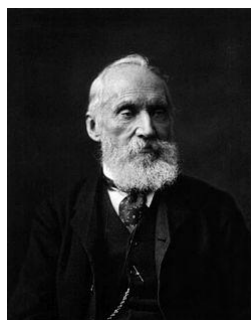
В 1900 г. М. Планк предположил, что лучистая энергия испускается и поглощается телами не непрерывно, а дискретно. При этом, он определил энергию каждой такой порции как  $E = h \cdot \nu$  (уравнение Планка), где  $\nu$  – частота излучения;  $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с – постоянная Планка. Таким образом, согласно определению Планка **квант** – это минимальная порция электромагнитного излучения с определенной частотой. В 1905г. А. Эйнштейн при изучении явления фотоэлектрического эффекта пришел к выводу, что электромагнитная энергия существует только в форме квантов, а излучение представляет собой поток неделимых материальных «частиц» – фотонов, энергия которых определяется уравнением Планка. Получается, что при осуществлении фотоэлектрического эффекта энергия света разделена изначально на порции, и когда один из квантов-фотонов попадает на катод, его энергия целиком передается электрону, давая ему возможность покинуть металл.

**Ранние модели строения атома (до Резерфорда) и корпускулярно-волновой дуализм.** Накопленный экспериментальный материал по вновь обнаруженным частицам ясно показал, что атом не является неделимым, поэтому множество ученых принялись предлагать свету различные модели строения атома и «проверять их на прочность» (рис.2.1.8).

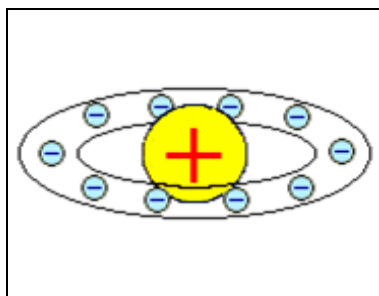
Жан Перрен в 1901 г. высказал предположение о ядерно-планетарном устройстве атома. Подобную же модель предложил в 1904 г. японский физик Хантаро Нагаока. В модели Нагаоки атом уподоблялся планете Сатурн; роль планеты выполнял положительно заряженный шар, представляющий собой основную часть объёма атома, а электроны располагались подобно спутникам Сатурна, образуя его кольца. Немецкий физик Филипп фон Ленард попытался создать модель, не предполагающую раздельного существования в атоме противоположных зарядов. Атом, согласно модели Ленарда, состоит из нейтральных частиц, каждая из которых является электрическим дууплетом. Однако наиболее широкое распространение получила так называемая модель атома «пудинг с изюмом»: в 1902 г. Уильям Томсон (лорд Кельвин) высказал предположение о том, что атом представляет собой сгусток положительно заряженной материи, внутри которого равномерно распределены электроны.



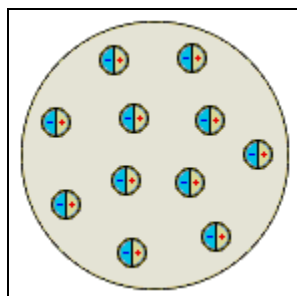
*Ф. фон Ленард*



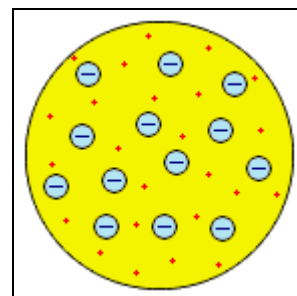
*У. Томсон*



Х. Нагаока, 1904 г.



Ф. Ленард, 1904 г.



У. Томсон, 1902 г.

Рис. 2.1.8. Дорезерфордовские модели строения атома

Современная квантово-механическая теория строения атома основана, в том числе, на представлении о корпускулярно-волновых свойствах микрочастиц и, в частности, электрона.

В 1924 г. французский ученый Луи де Бройль защитил диссертацию, в которой содержались принципиально-новые воззрения на свойства частиц материи. Он выдвинул идею о том, что любые микрочастицы (электроны, фотоны, атомы и так далее), являются одновременно материальными образованиями (корпускулами) и волнами, то есть имеют двойственную природу (рис. 2.1.9).

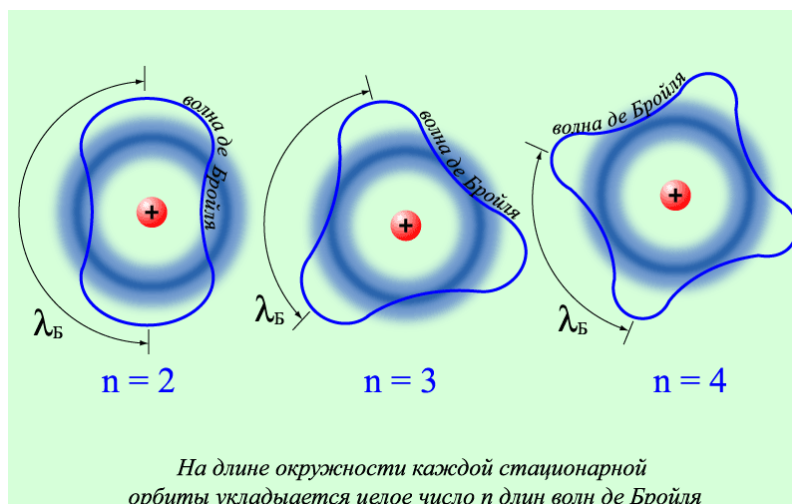


Рис. 2.1.9. Дебройлевские электронные волны

Движение электрона по де Бройлю – волновой процесс и электрону, имеющему массу  $m$  и скорость  $v$ , соответствует волна длиной

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

И те и другие свойства вполне можно обнаружить экспериментально. Волновые свойства материальных частиц нагляднее всего видны из картины дифракции потока соответствующих частиц. При этом для получения искомой картины ячейки дифракционной решетки должны быть сопоставимы по размеру с длиной волны, что ограничивает поле эксперимента. Чем более массивен объект, тем меньше его длина волны, тем менее проявлены его волновые свойства (длина волны человека массой 85 кг равна  $7,8 \cdot 10^{-36}$  м).



В 1927 году Клинтон Джозеф Дэвиссон и Лестер Хэлберт Джермер в исследовательском центре Bell Labs демонстрируют дифракцию медленных электронов на никелевых кристаллах (независимо от Дж. Томсона) (рис.2.1.10). Дифракционная картина подобна той, что получается при прохождении сквозь кристалл пучка рентгеновских или гамма-лучей. До принятия гипотезы де Бройля, дифракция расценивалась как исключительно волновое явление.



О корпускулярных свойствах микрочастиц свидетельствуют явления фотоэффекта и эффект Комптона.

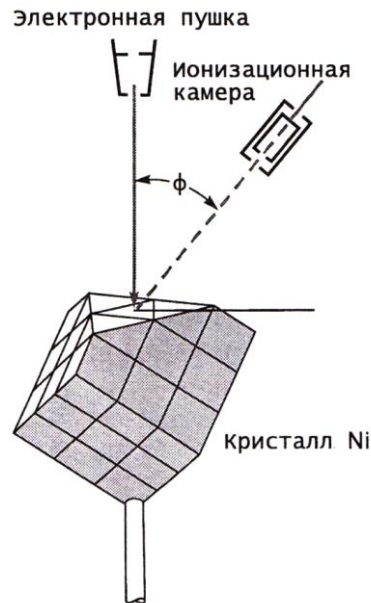


Рис. 2.1.10. Эксперимент Дэвиссона-Джермера.

Электроны с низкой энергией рассеиваются на угол  $\phi$  кристаллом никеля и регистрируются ионизационной камерой. Кинетическую энергию электронов можно изменять, меняя ускоряющее напряжение электронной пушки

**Эффект Комптона (Комптон-эффект)** – явление изменения длины волны электромагнитного излучения вследствие рассеивания его электронами. Обнаружен американским физиком Артуром Холли Комптоном в 1923 году для рентгеновского излучения (рис. 2.1.11).

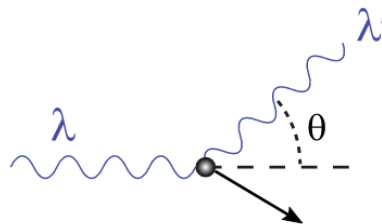


Рис. 2.1.11. Схема неупругого рассеяния (Комптон-эффекта)

При столкновении фотона электромагнитной волны с электроном часть энергии фотона передается электрону, вследствие чего наблюдается уменьшение частоты волны и увеличение ее длины.

Уменьшение энергии фотона после комптоновского рассеяния называется комптоновским сдвигом. В классической электродинамике рассеяние электромагнитной волны на заряде (томсоновское рассеяние) не сопровождается уменьшением её частоты.

Объяснить эффект Комптона в рамках классической электродинамики невозможно. С точки зрения классической физики электромагнитная волна

является непрерывным объектом и в результате рассеяния на свободных электронах изменять свою длину волны не должна. Эффект Комптона является прямым доказательством квантования электромагнитной волны, другими словами подтверждает существование фотонов.

## 2.2. Модель атома Резерфорда

В 1906-1909 гг. Ганс Гейгер, Эрнст Марсден и Эрнест Резерфорд, пытаясь найти экспериментальные подтверждения модели Томсона, провели



Эрнест Резерфорд    Ганс Гейгер    Эрнест Марсден

опыты по рассеиванию  $\alpha$ -частиц на золотой фольге (рис. 2.2.1 и 2.2.2). В качестве источника  $\alpha$ -частиц ими был взят радий, а частицы, претерпевавшие рассеяние в тонкой золотой фольге, регистрировались по

вспышкам на замкнутом экране из сульфида цинка, находящемся в затемненной комнате.

Результат опытов оказался совершенно противоположным ожидаемому. Большинство  $\alpha$ -частиц проходило через золотую фольгу по прямым или почти прямым траекториям так, будто фольги на их пути и вовсе не было, но в то же время редкие  $\alpha$ -частицы отклонялись на очень большие углы, что свидетельствовало о наличии в атоме чрезвычайно плотного положительно заряженного образования.

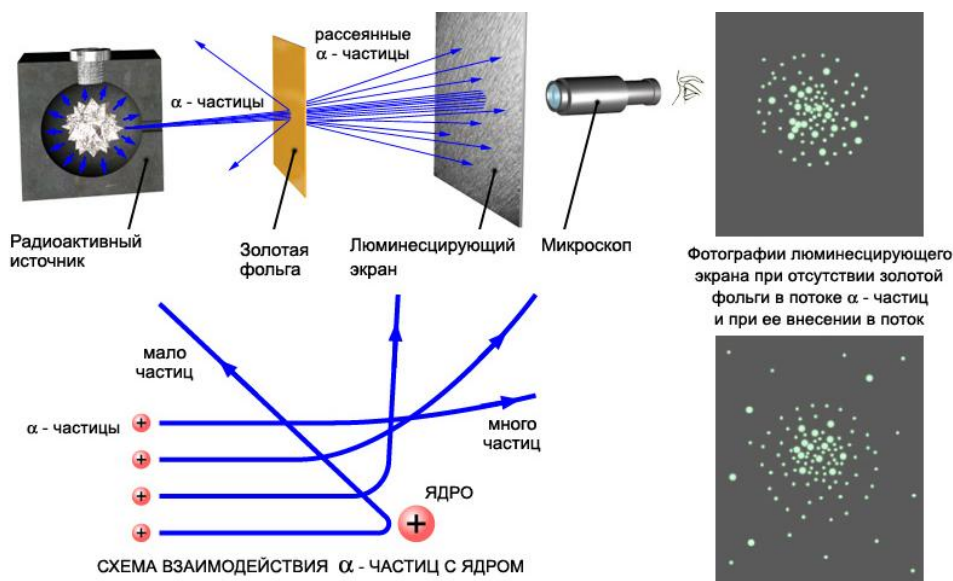


Рис. 2.2.1. Схема опыта Резерфорда



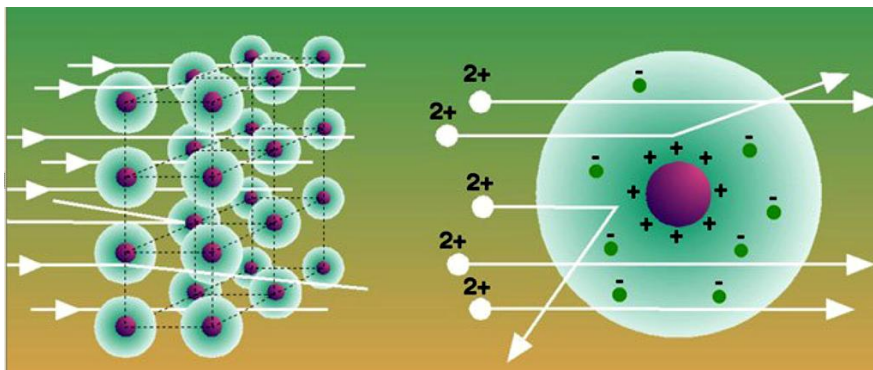


Рис. 2.2.2. Схема прохождения  $\alpha$ -частиц через металлическую фольгу

Основываясь на этих экспериментальных фактах, Резерфорд в 1911 г. предложил свою планетарную модель атома: в центре атома находится положительно заряженное ядро, объём которого ничтожно мал по сравнению с размерами атома; вокруг ядра вращаются электроны. Исходя из своей модели Резерфорд верно оценил размеры атома и ядра:  $d_{ат} \sim 10^{-8}$  см;  $d_{яд} \sim 10^{-13}$  см.

Модель атома Резерфорда при несомненных достоинствах содержала несколько важных противоречий. Тем не менее, она послужила основой для создания принципиально новой теории, которую разработал в 1913 г. датский физик Нильс Хенрик Давид Бор.

### 2.3. Модель атома Бора



Нильс Бор

Модель Бора опиралась на несколько фактов и теорий: квантовую гипотезу, которую выдвинул в 1900 г. немецкий физик Макс Планк; серии спектральных линий водорода, которые обнаружили в 1885 г. швейцарский ученый Иоганн Якоб Бальмер, в 1906 г. американский физик Теодор Лайман и в 1909 г. немецкий физик Фридрих Пашен. Эти серии, полученные с помощью простейшего спектрографа, подчинялись очень простой закономерности: частоты были пропорциональны

разности обратных квадратов целых чисел.

Первым явление дисперсии света обнаружил сэр Исаак Ньютон: он заметил, что солнечный свет, проходящий через небольшое отверстие в ставнях, можно отклонить стеклянной призмой на экран, при этом преломленный призмой белый свет образовывал окрашенную во все цвета радуги полосу – спектр. Теория этого эксперимента легла в основу новых приборов – спектрометров, усовершенствованных в 1859 году нем. физиком Густавом Робертом Кирхгофом и нем. химиком Робертом Вильгельмом фон

Бунзеном (рис. 2.3.1). (С помощью спектроскопа гелий в составе Солнца был открыт раньше, чем на Земле).

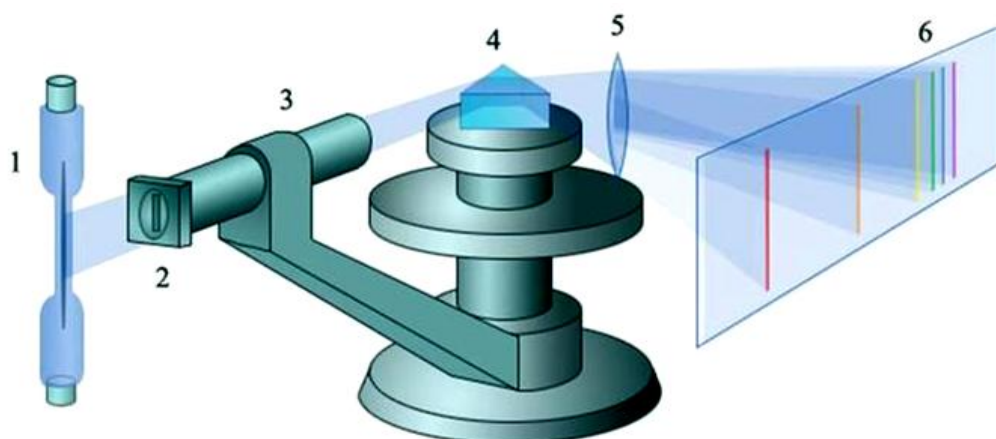


Рис. 2.3.1. Конструкция простейшего спектроскопа:  
1 – источник света; 2 – щель; 3 – первый объектив; 4 – призма;  
5 – второй объектив; 6 – фотопленка

Когда пучок непрерывного излучения, например, белый свет, пропускают через газообразный образец какого-либо элемента, в прошедшем через образец пучке недостает излучения с определенными длинами волн. Спектр поглощенного этим образцом излучения называется атомным спектром поглощения. Волны излучения, поглощенного атомами образца, обнаруживаются по темным линиям на фоне непрерывного спектра после прохождения излучения через дифракционную решетку. Если элементы в их газообразном состоянии нагревать до высоких температур или пропускать через них электрический разряд, они испускают излучение с определенными длинами волн. Спектр такого излучения называется атомным спектром испускания, или атомным эмиссионным спектром. Линии в спектре испускания в точности соответствуют линиям в спектре поглощения.

В целом выяснилось, что существуют три характерных вида спектров, излучаемых химическими элементами и соединениями.

1. Сплошные спектры излучаются раскаленными твердыми телами и наличие в них темных и светлых линий не обнаруживается даже спектроскопами с максимальной разрешающей способностью.

2. Полосатые спектры состоят из групп линий, которые очень близко расположены друг к другу и при низкой разрешающей способности спектроскопа неразличимы. Такие спектры дают небольшие образцы твердых материалов в пламени горелки или при электрическом разряде.

3. Линейчатые спектры возникают в случае, когда в источнике присутствуют химические элементы в чистом виде. Это характеристические спектры (рис. 2.3.2).

Существование линейчатых спектров классическая теория объяснить не могла, зато этот факт был хорошо согласован с квантовой гипотезой

Планка, выведенной по результатам исследований картины излучения абсолютно черного тела.

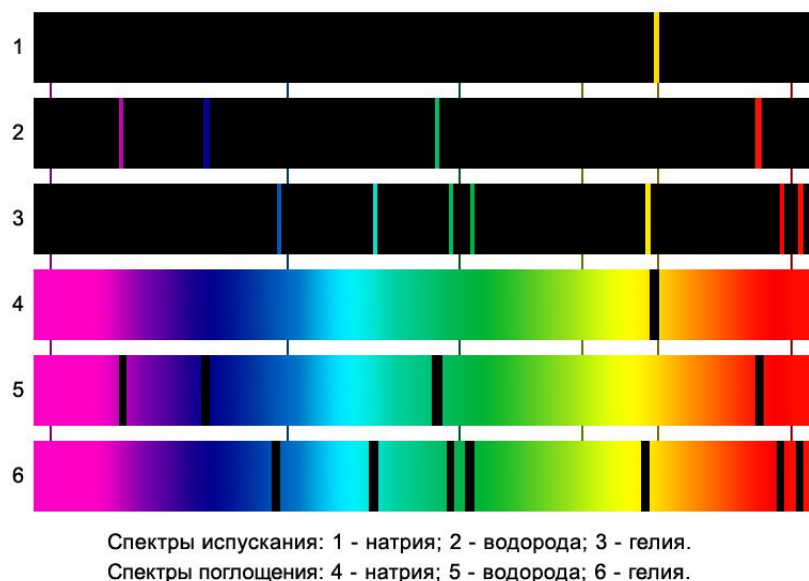


Рис. 2.3.2. Примеры линейчатых спектров

В конце 19-го столетия интенсивно изучались спектры атомов отдельных элементов, излучаемые при горении или при электрическом разряде в газе. Длины волн спектральных линий могут быть измерены с высокой точностью, и на поиск закономерностей в их распределении затрачивалось много усилий. Значительного успеха здесь добился в 1885 г. швейцарец Иоганн Бальмер, обнаруживший, что в видимой части спектра и вблизи УФ-границы линии спектра водорода описываются эмпирической формулой:

$$\lambda_m = 364,6(m^2/(m^2 - 4)) \text{ нм},$$

где  $m$  принимает целочисленные значения 3, 4, 5,... Бальмер высказал предположение, что его формула представляет собой частный случай более общего соотношения, описывающего спектры и других атомов. Такую формулу независимо друг от друга нашли Иоганнес Ридберг и Вальтер Ритц:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad n_2 > n_1.$$

$n_1$  и  $n_2$  – целые числа,  $R$  – постоянная Ридберга, которая имеет одно и то же значение для всех спектральных линий одного элемента, но может слегка отличаться у разных. Для водорода величина  $R_H = 1,096776 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ . Для очень тяжелых элементов  $R = 1,097373 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ .

Бор работал в Кавендишской лаборатории в то время, когда Гейгер и Марсден ставили там эксперименты. Он выдвинул гипотезу, согласно ко-

торой электрон в атоме водорода связан с ядром электростатически и совершает вокруг него орбитальное движение. Согласно классической механике, в такой системе могут существовать круговые и эллиптические орбиты. Для простоты Бор остановился на круговых.

Данная система механически стабильна, поскольку кулоновский потенциал  $V = -kZe^2/r$  приводит к возникновению центростремительной силы

$$F = kZe^2/r = mv^2/r,$$

обеспечивающей движение электрона по круговой орбите радиусом  $r$  со скоростью  $v$  ( $Z$  – атомный номер,  $k$  – электростатическая постоянная). Вместе с тем, данная система электрически нестабильна в силу того, что электрон движется ускоренно к геометрическому центру орбиты. В соответствии с законами электродинамики движущийся таким образом заряд должен излучать свет с частотой обращения по орбите.

Таким образом, в соответствии с законами классической электродинамики вращающийся вокруг ядра электрон должен был непрерывно испускать электромагнитное излучение, теряя энергию. Вследствие этого радиус орбиты электрона должен был быстро уменьшаться (электрон «падает» на ядро), и рассчитанное из этих представлений время жизни атома оказывалось ничтожно малым (рис. 2.3.3).

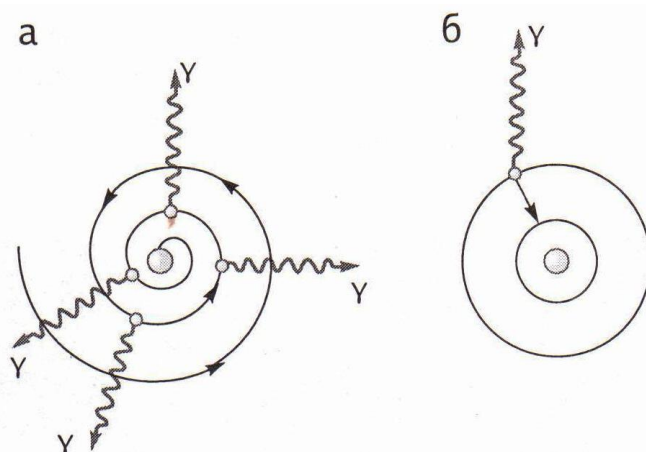


Рис. 2.3.3. Различие моделей атома Резерфорда и Бора:

- (а) классическая орбитальная модель – электрон «падает» на ядро по спиральной орбите из-за потерь энергии на непрерывное излучение;
- (б) в модели Бора электрон на орбите не излучает до тех пор, пока не переходит на другую разрешенную орбиту с меньшим радиусом – излучение испускается в момент перехода

Более того, если атом Резерфорда излучает энергию непрерывно, он должен иметь непрерывный спектр частот излучаемых волн, а это совершенно не соответствовало действительности.

Бор разрешил эту проблему, предложив собственную теорию строения атома.

Основные положения своей теории Бор сформулировал в виде следующих постулатов:

1) электрон может вращаться вокруг ядра только по некоторым определенным круговым орбитам (стационарным орбитам); электрону на каждой орбите соответствует свой, строго определенный постоянный запас энергии; стационарное состояние атома с наименьшей энергией называется основным (в случае атома водорода единственный электрон при этом находится на максимально близкой к ядру орбите); состояния с большей энергией называются возбужденными (время нахождения электрона в возбужденном состоянии:  $\tau \sim 10^{-8}$  с);

2) двигаясь по стационарной орбите, электрон не излучает электромагнитной энергии и находится в стационарном состоянии;

3) излучение или поглощение кванта энергии (фотона определенной частоты) происходит при скачкообразном переходе электрона с одной стационарной орбиты на другую (правило частот).

$$E_2 - E_1 = h\nu.$$

Чтобы определить энергии разрешенных орбит, на которых не испускается излучение, Бор сделал третье допущение, известное как принцип соответствия: в пределе больших орбит и больших энергий результаты квантовых расчетов должны совпадать с классическими. После всех вычислений Бор пришел к следующему уравнению, описывающему радиус орбиты в атоме:

$$r_n = n^2 \hbar^2 / (mkZe^2) = n^2 a_0 / Z \quad (\hbar = h/2\pi),$$

где  $a_0 = \hbar^2 / mke^2 = 0,529 \text{ \AA}$  называется боровским радиусом. Таким образом, радиус стационарных орбит из первого постулата квантуется. Боровский радиус для водорода совпадает с радиусом первой стационарной орбиты. Поскольку  $r_n \sim Z^{-1}$ , то боровские орбиты у одноэлектронных атомов при  $Z > 1$  расположены ближе к ядру, чем соответствующие орбиты у водорода.

Полная энергия электрона на стационарной орбите описывается уравнением:

$$E_n = -mk^2 Z^2 e^4 / (2\hbar^2 n^2) = -E_0 Z^2 / n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Здесь  $E_0 = mk^2 e^4 / (2\hbar^2) = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ Дж} = 13,6 \text{ эВ}$ . Эта энергия необходима для удаления электрона из атома, она называется энергией ионизации или энергией связи электрона.

Таким образом, энергия электрона тоже квантуется. При переводе соотношения в частоты и, затем, длины волн, оно превращается в формулу Ридберга-Ритца, где постоянная Ридберга оказывается равной  $R = E_0 / hc = mk^2 e^4 / (4\pi \hbar^3)$ . Следует помнить, что постоянная Ридберга здесь вычисляется в предположении, что ядро неподвижно, которое аналогично предположению, что ядро имеет бесконечную массу.

Из всех серий спектра, только серия Бальмера расположена в видимой части спектра (рис. 2.3.4). Серия Лаймана находится в ультрафиолетовой части, остальные – в ИК (сравнительно недавно были обнаружены гигантские атомы размером 20 мкм в поперечнике, полученные при многократном возбуждении атома перестраиваемыми лазерами на красителях).

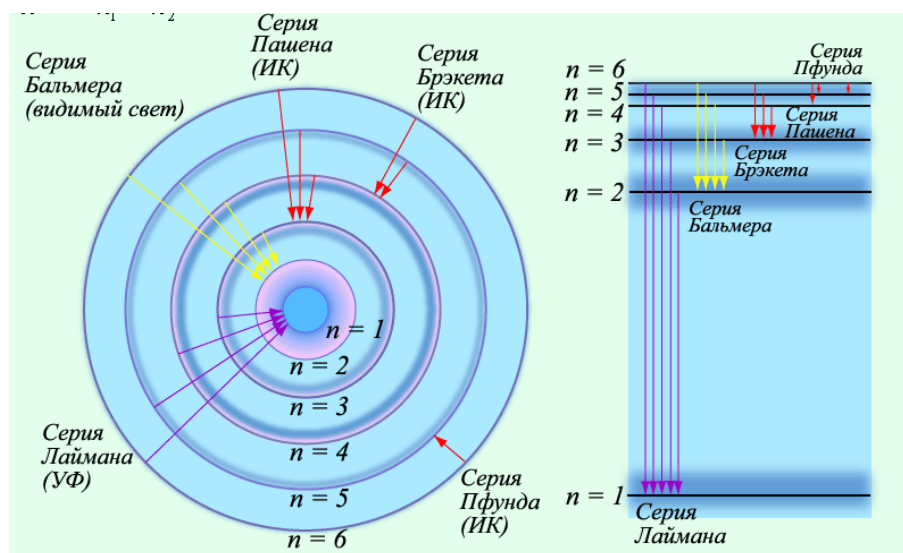


Рис. 2.3.4. Спектральные переходы в атоме водорода и их связь с моделью атома Бора

Энергии разрешенных состояний удобно изображать графически, такой рисунок называется схемой энергетических уровней. Соответствие электронных переходов положению спектральных линий показано на рис. 2.3.5.

Бор объяснил устойчивость планетарной модели атома и одновременно спектральные данные с позиций квантовой теории, сформулировав свои постулаты, накладывающие на переходы электрона по орбитам квантовые ограничения. Однако и его теория при всех ее несомненных достоинствах объясняла не все экспериментальные данные, а значит, нуждалась в уточнении. По теории Бора не рассчитывались реальные спектры многоэлектронных атомов, она не могла объяснить явление мультиплетности спектральных линий (даже для водорода) и эффект Зеемана-Штарка.

Мультиплетность обусловлена изначальным сложным строением электронных оболочек атомов (разделением уровня на подуровни с различной энергией), первоначально она не была обнаружена из-за низкой разрешающей способности первых спектроскопов.

Эффект Зеемана-Штарка – это явление расщепления линий атомных спектров в электромагнитном поле. Назван в честь Питера Зеемана, открывшего эффект для случая наложения магнитного поля в 1896 году, и Йоханнеса Штарка, открывшего похожий эффект для случая возбуждения атома электрическим полем в 1913 году.



Эффект обусловлен тем, что в присутствии магнитного поля электрон, обладающий собственным магнитным моментом приобретает дополнительную энергию. Приобретённая энергия приводит к снятию вырождения атомных состояний по магнитному квантовому числу  $m_l$  и расщеплению атомных спектральных линий.

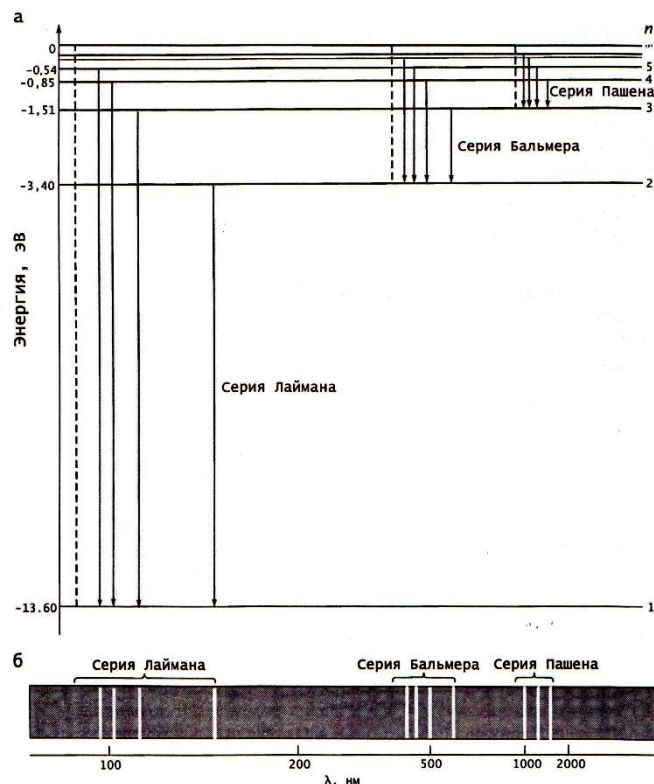


Рис. 2.3.5. Соответствие электронных переходов и линий спектра в случае водорода.

- (а) Схема энергетических уровней с первыми семью низшими стационарными состояниями. Существует бесконечное число уровней. Штриховой линией показана граница каждой серии, отвечающая энергии, которая излучается электроном, совершающим переход из состояния покоя на большом удалении от ядра ( $n \rightarrow \infty$ ) в состояние с  $n = n$  этой серии. Горизонтальное расстояние между переходами в каждой серии пропорционально расстоянию между линиями спектра в длинах волн.
- (б) Спектральные линии, отвечающие показанным переходам в трех сериях. Существует коротковолновая граница, постепенно уменьшается расстояние между линиями по мере приближения к этой границе. Шкала длин волн на этой диаграмме нелинейная

## 2.4. Модель атома Бора-Зоммерфельда



В 1916 г. немецкий физик Арнольд Иоганн Вильгельм Зоммерфельд уточнил модель Бора. Пытаясь объяснить тонкую структуру спектров, Зоммерфельд высказал предположение, что кроме круговых, электрон может двигаться и по эллиптическим орбитам.



Для каждого разрешенного значения радиуса  $r_n$  круговой орбиты и соответствующей энергии  $E_n$ , существует  $n$  разрешенных эллиптических орбит с одинаковыми главными осями, но различными эксцентриситетами. Поскольку скорость частицы на эллиптической орбите зависит от эксцентриситета, то от него зависят также масса частицы и ее импульс, следовательно, различным эллипсам при заданном  $n$  будут соответствовать различающиеся энергии.

Из этого следовало, что в пределах одного энергетического уровня-орбитали Бора существуют подуровни, несколько различные по энергии в заселенном состоянии.

Число возможных подуровней в пределах одного уровня оказалось равным номеру энергетического уровня.

Усовершенствование Зоммерфельда объяснило явление мультиплетности спектральных линий при снятии спектров в большем разрешении, но не эффект Зеемана-Штарка. Линии, обусловленные переходами между подуровнями, испытывают дальнейшее расщепление, если атомы элементов помещены во внешнее электромагнитное поле. Экспериментально было установлено, что  $s$ -линия не расщепляется,  $p$ -линия расщепляется на три,  $d$ -линия – на пять,  $f$ -линия – на семь.

Применение теории Бора к другим атомам (кроме водорода) оказалось непростым. Модель не позволяла выполнить расчеты для атомов, имеющих более одного электрона. Однако эксперименты английского физика Генри Мозли (1913) и немецких физиков Джеймса Франка и Густава Герца свидетельствовали в пользу боровской модели.

**Эксперимент Мозли.** Рентгеновские спектры материалов получают при бомбардировании мишени потоком электронов, ускоренных разностью потенциалов  $V$ . Это зависимость интенсивности полученного рентгеновского излучения от длины волны (рис. 2.4.1).

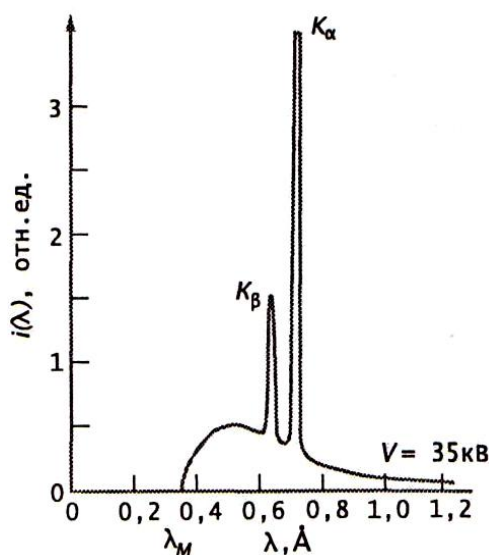


Рис. 2.4.1. Рентгеновский спектр молибдена

Узкие высокие линии представляют собой характеристическую часть спектра, которая налагается на горообразный непрерывный спектр рентгеновского излучения. Характеристический спектр зависит от материала мишени. Тормозной (непрерывный) имеет резкую границу  $\lambda_m$ , положение которой не зависит от материала мишени и определяется энергией бомбардирующих электронов. Сплошной спектр возникает в результате торможения электронов в сильном электрическом поле атомов мишени.

Используя методы рентгеновской спектроскопии Мозли измерил длины волн характеристических рентгеновских спектров для более чем сорока элементов.

Он отметил, что линейчатые спектры меняются от элемента к элементу закономерно. Он объяснил это тем, что рентгеновские спектры возникают в результате переходов электронов на внутренних орбитах атомов (рис. 2.4.2).

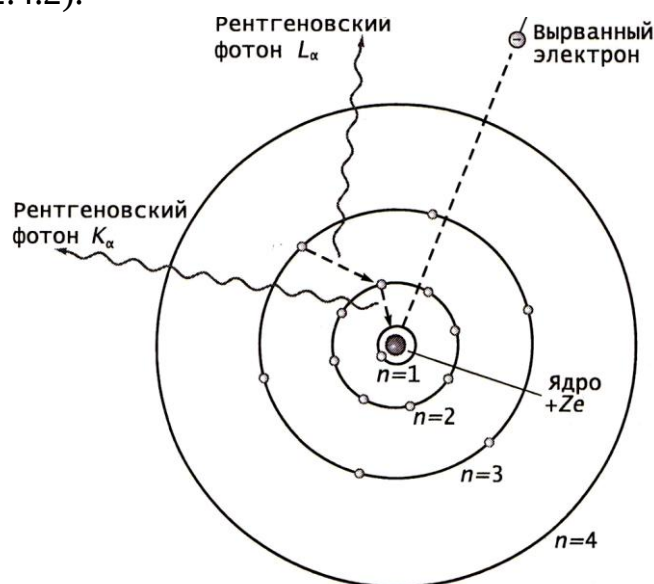


Рис. 2.4.2. Схема, поясняющая возникновение рентгеновского излучения атомов в результате бомбардировки мишени электронами

Если электрон выбивается из атома с 1-й орбиты, например, в результате бомбардировки высокоэнергетичными электронами, то образовавшееся в итоге вакантное место заполняется электроном с более высокой орбиты (со 2-й или следующих). В соответствии с правилом частот, разность энергий этих орбит излучается в виде фотона, длина волны которого при достаточно боль-

ших  $Z$  будет лежать в рентгеновской области.

Поскольку внутренние электроны экранированы от

внешних промежуточными, их энергии не зависят от сложных взаимодействий внешних электронов, что делает рентгеновские спектры материалов одним из самых точных инструментов анализа атомного состава.

Мозли обнаружил, что линии характеристического рентгеновского спектра собираются в серии, разница в энергии между которыми гораздо более значительна, чем внутри серий. Электроны верхних орбит, падающие на 1-ю, ближайшую к ядру орбиту, образуют  $K$ -серию ( $K_\alpha$  соответствует переходу  $2 \rightarrow 1$ ,  $K_\beta$  – переходу  $3 \rightarrow 1$  и так далее), падающие на 2-ю орбиту образуют  $L$ -серию, далее следуют  $M$ ,  $N$ ,  $O$ ,  $P$  и так далее.

**Эксперимент Франка-Герца.** Изучая неупругое рассеяние электронов, испущенных нагретым катодом на атомах парообразной ртути, ученые обнаружили, что сила тока в системе, где замыкающим цепь элементом являются катодные лучи, меняется немонотонно в зависимости от ускоряющего напряжения. Если представить, что рабочим материалом в установке был водород вместо ртути, на его примере легко объяснить результат эксперимента.

Электрон, ускоренный разностью потенциалов катода и анода в установке, не сможет передать свою энергию атому водорода, пока его энергия

не окажется равной  $E_2 - E_1$ , поскольку промежуточных орбит в атоме не существует. Это упругое столкновение, то есть электрон без потерь продолжает свой путь и вливается в общий поток. Если же энергия электрона  $\geq E_2 - E_1$ , налетающий электрон может передать эту порцию энергии электрону водорода в основном состоянии, при этом последний переводится на 2-ю орбиту. Это неупругое рассеяние, приводящее к снижению общего потока электронов из-за снижения их энергии при рассеянии и неспособности замкнуть цепь. Для атомов ртути картина сложнее, но принципиально не отличается.

Теория Бора, при всех ее заслугах, многого не договаривала, например, о скорости переходов электронов в атоме, то есть не объясняла интенсивности спектральных линий, теория почти не объясняла оптические спектры более сложных атомов, да и сами постулаты выросли на пустом месте. В 20-х годах XX-го века усилиями целой группы ученых была создана более последовательная, но и более абстрактная теория – квантовая или волновая механика.

## 2.5. Современная квантовая теория строения атома

Согласно современным представлениям (проявившимся сначала в теории де Бройля и развившимся в 1926 году до теории Шредингера), электрон обладает одновременно свойствами волны и частицы, поэтому для описания его поведения нельзя пользоваться привычными характеристиками, такими как скорость и траектория движения. Вместо этого используют полную энергию электрона (сумма потенциальной и кинетической энергии) и вероятность обнаружения электрона в заданной области пространства.



Корпускулярно-волновая природа электрона проявляется ярче всего в **принципе неопределенностей Гейзенберга** (1927): а) невозможно одновременно точно определить координату электрона в атоме и его импульс (для координаты  $X$  он записывается так:  $\Delta x \Delta p_x \geq h$ );

б) невозможно одновременно точно определить энергию электрона в атоме и время, в момент которого он изменил свою энергию  $\Delta E \Delta t \geq h$ . Точно определить энергию системы можно только при ее измерении в течение

бесконечного времени.

Эти соотношения справедливы для любых материальных объектов, но чем больше масса объектов, тем более совместно определены координаты

объекта и его импульс, энергия и время возникновения энергетического состояния.

Из принципа неопределенности Гейзенберга вытекают три важных следствия.

■ Движение электрона в атоме – движение без траектории. Вместо траектории в квантовой механике введено другое понятие – вероятность пребывания электрона в определенной части объема атома.

■ Электрон не может упасть на ядро. Увеличение степени определенности координат электрона при его падении на ядро вызвало бы резкое возрастание энергии электрона до  $10^{11}$  кДж/моль и больше. Электрон с такой энергией вместо падения на ядро должен будет покинуть атом. Отсюда следует, что усилие необходимо не для того, чтобы удержать электрон от падения на ядро, а для того, чтобы «заставить» электрон находиться в пределах атома.

■ Частица, заключенная в конечном объеме, каким является пространство атома, не может иметь нулевую кинетическую энергию. Минимальная энергия частицы называется нулевой энергией.

В волновой (квантовой) механике состояние электрона в атоме характеризуется стационарным волновым уравнением Шредингера.



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

Здесь  $m$  – масса электрона;  $h$  – постоянная Планка;  $E$  – полная энергия электрона;  $U$  – потенциальная энергия взаимодействия электрона с ядром;  $\psi$  – волновая функция пространственных координат электрона.

Уравнение содержит **математический оператор** – математический способ воздействия на  $\psi$ -функцию с целью получения собственного значения. Краткая форма уравнения:

$$\hat{H}\psi = E\psi.$$

$\hat{H}$  – оператор полной энергии, гамильтониан.

$\hat{H}$  = оператор кинетической энергии + оператор потенциальной энергии.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + U.$$

Обоснование этого уравнения, как и любого другого фундаментального уравнения, основано на его согласии с экспериментом.

Для демонстрации потенциальных решений волнового уравнения Шредингера, рассмотрим поведение электрона в «потенциальном ящике», где волновая функция прямо связывается с амплитудой стоячей электронной

волны (рис. 2.5.1). Решение уравнения Шредингера в данном случае имеет вид  $\psi = B\sin(n\pi x/a)$ , а полная энергия  $E = n^2 h^2 / (8ma)$ , где  $B$  и  $a$  – константы.

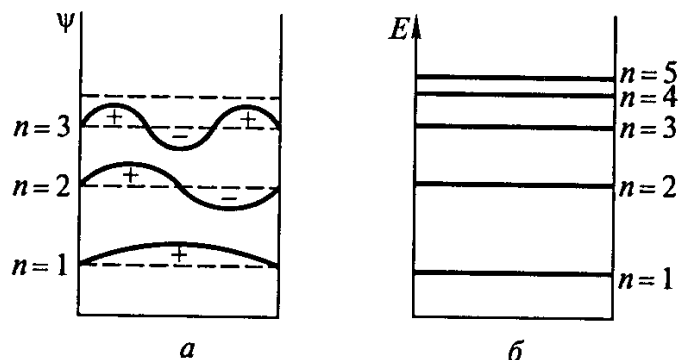


Рис. 2.5.1. Поведение электрона в одномерном «потенциальном ящике»:  
(а) – зависимость волновой функции электрона от расстояния до ядра (внизу);  
(б) – энергия электронной волны при разных  $n$

Для водородоподобных атомов решение дает еще два квантовых числа кроме  $n$ . Таким образом, из математического анализа уравнения вытекает дискретность значений энергии электрона, момента количества орбитального движения и проекции этого момента на выделенное в пространстве направление. Дискретность выражается **квантовыми числами** – безразмерными целочисленными коэффициентами уравнения: главным –  $n$ , орбитальным –  $l$ , магнитным –  $m_l$ . Четвёртое квантовое число –  $m_s$ , называют спиновым, оно независимо от свойств орбитали и не выводится из уравнения Шредингера. Волновая функция при определённых значениях трех квантовых чисел ( $n, l, m_l$ ) описывает состояние электрона, характеризующееся так называемой атомной орбиталью (АО). Волновая функция – это что-то вроде амплитуды волнового движения электрона в атоме (+/–). Волновая функция имеет области условных положительных и отрицательных амплитуд, имеющих действительные и мнимые части. Знак волновой функции не имеет физического смысла. Физический смысл имеет ее квадрат –  $\psi^2$ , вернее,  $\psi^* \psi$ , – вероятность нахождения электрона в определенной точке пространства атома ( $\psi^*$  – комплексно сопряженная величина), это интерпретация немецкого физика Макса Борна. Поскольку электрон обязан где-то находиться в пространстве, сумма вероятностей его пребывания во всевозможных точках ( $x, y, z$ ) должна быть равна 1.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi dx dy dz = 1.$$

Это соотношение называется условием нормировки, оно налагает определенные ограничения на возможные решения уравнения: например, волновая функция электрона должна стремиться к нулю при  $x, y, z \rightarrow \pm\infty$ , чтобы интеграл оставался конечным и именно условие нормировки приводит к появлению дискретных энергетических уровней для связанных частиц.

Опишем подробнее квантовые числа.

**Главное квантовое число  $n$**  определяет энергию атомной орбитали и номер энергетического уровня, на котором находится электрон (то есть допустимые уровни энергии электрона) и может принимать значения от единицы до бесконечности ( $n = 1(K), 2(L), 3(M), \dots, 7(\infty)$ ).

Максимальное число электронов на уровне можно рассчитать по следующему соотношению:  $2n^2$ .

Поскольку энергия электрона пропорциональна обратной величине квадрата главного квантового числа, самые большие разницы в энергиях существуют между первыми четырьмя уровнями, чем больше  $n$ , тем ближе друг к другу уровни по энергии.

**Орбитальное квантовое число  $l$**  определяет форму атомной орбитали и характеристики энергетического подуровня и может принимать значения от 0 до  $n-1$  ( $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ ). Электронные подоболочки (табл. 2.5.1) обозначают по типам соответствующих им линий в атомных спектрах:  $s$ -подоболочка названа по «резкой»  $s$ -линии – *sharp*;  $p$ -подоболочка названа по «главной»  $p$ -линии – *principal*;  $d$ -подоболочка названа по «диффузной»  $d$ -линии – *diffuse*;  $f$ -подоболочка названа по «фундаментальной»  $f$ -линии – *fundamental*.

Таблица 2.5.1

Обозначения энергетических подуровней

| $l$         | 0   | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   |
|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| обозначение | $s$ | $p$ | $d$ | $f$ | $g$ | $h$ |

Максимальное число электронов в пределах подуровня можно рассчитать по соотношению:  $2(2l+1)$

При одном и том же  $n$ , заселенные орбитали различаются по энергии, так как различно  $l$ .

$$E_s < E_p < E_d \dots$$

**Магнитное квантовое число  $m_l$**  определяет пространственную ориентацию данной АО и отчасти её форму (то есть ориентацию электронных облаков в пространстве) и может принимать значения от  $-l \dots 0 \dots +l$  ( $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ ). Это, фактически, проекция орбитального момента движения электрона на выбранную ось симметрии в пространстве. В отсутствие внешнего магнитного поля электроны на орбиталях с одинаковым значением орбитального квантового числа  $l$  энергетически равноценны (то есть их энергетические уровни вырождены). Однако в электромагнитном поле (эффект Зеемана-Штарка) некоторые спектральные линии расщепляются. Это означает, что электроны становятся энергетически неравноценными. Например,  $p$ -состояния в магнитном поле принимают три значения вместо одного ( $p$ -орбитали можно расположить в пространстве тремя различными способами),  $d$ -состояния – пять значений и так далее.



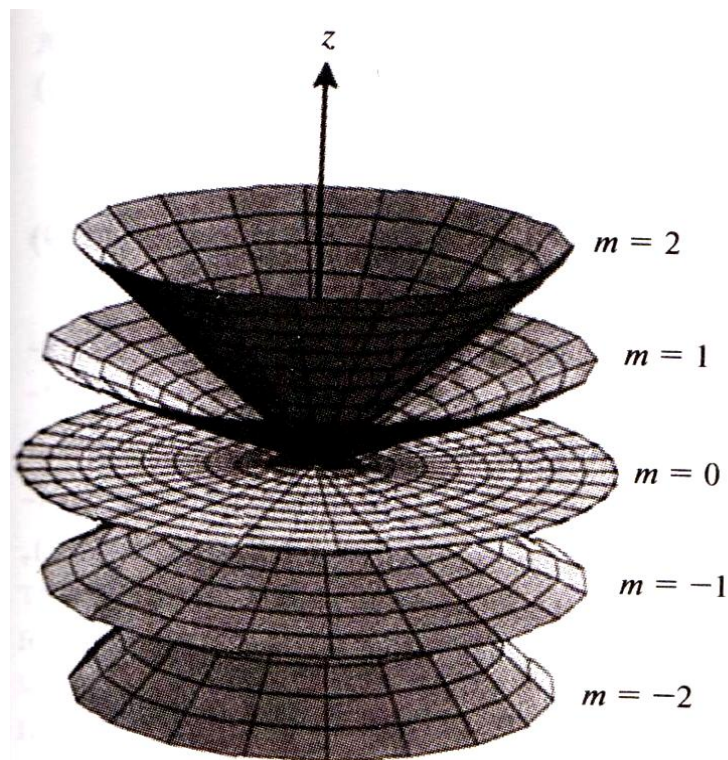


Рис. 2.5.2. Возможные ориентации вектора углового момента электрона в атоме водорода для значения  $l=2$

Разрешенные электронные переходы между уровнями и подуровнями подчиняются правилам отбора:

$$\Delta m_l = 0; \pm 1, \Delta l = \pm 1.$$

Изменение квантового числа  $l$  на  $\pm 1$  при излучении или поглощении фотона связано с сохранением углового момента электрона, поскольку фотон обладает собственным угловым моментом. На изменение главного квантового числа ограничения не налагаются.

**Спиновое квантовое число  $m_s$**  характеризует собственный момент импульса электрона и связанный с ним магнитный момент (грубая и неправильная аналогия: вращение электрона вокруг собственной оси), и может принимать значения  $m_s = \pm 1/2$ .

Эта характеристика не следует непосредственно из уравнения Шредингера, но ее наличие вытекает из исследований тонкой структуры спектров и эксперимента Штерна-Герлаха по расщеплению пучка атомов серебра на две «струи» в неоднородном магнитном поле.

Таким образом, квантовые числа определяют энергию, форму, ориентацию атомной орбитали в пространстве.

Каждой АО соответствует область пространства определённого размера, формы и ориентации, равноценная понятию электронного облака. Электронное облако не имеет чётких границ, в связи с этим введено понятие граничная поверхность, то есть поверхность с равной электронной плотностью, ограничивающая объём, который включает 95% заряда и мас-

сы электрона. Форма и размер граничной поверхности считается формой и размером электронного облака. Заметьте, что разницу в амплитуде волновой функции показывают либо разницей в цвете составляющих орбиталей (рис. 2.5.3), либо проставлением знаков  $+/-$ .

Следует учитывать, что изображаемые в учебниках «орбитали» – графики математической функции для решения уравнения Шредингера в одноэлектронном приближении, но ни в коем случае не физический (материальный) объект. Орбитали – математический уровень описания микрообъектов.

В отличие от модели Бора, где электрон остается на четко определенной орбите с радиусом  $r$ , квантовая теория утверждает, что электрон можно обнаружить где угодно в атоме и за его пределами, но наиболее вероятное расстояние совпадает с  $r$ .

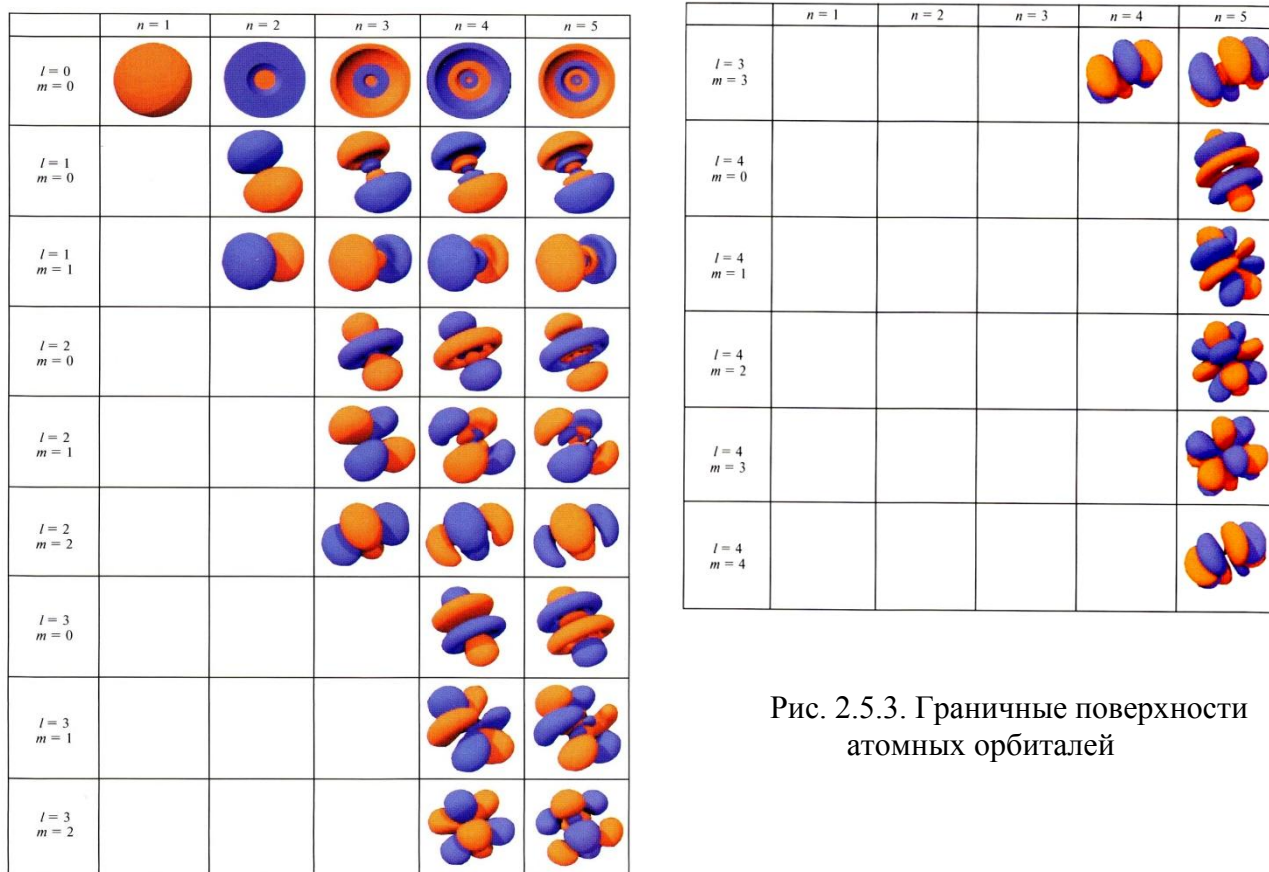


Рис. 2.5.3. Граничные поверхности атомных орбиталей

Уравнение Шредингера точно решается только для атома водорода и водородоподобных атомов. И поскольку такие системы имеют сферическую симметрию, то решение дается легче в сферической системе координат (рис. 2.5.4), где можно легко разделить переменные в уравнении. Связь между координатами точки  $A$  в двух системах выражается уравнениями:  $x = r \sin\theta \cos\varphi$ ;  $y = r \sin\theta \sin\varphi$ ;  $z = r \cos\theta$ .

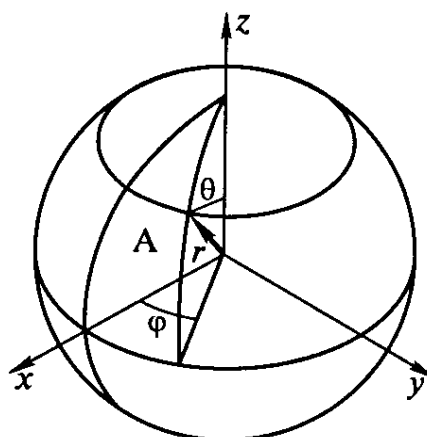


Рис. 2.5.4. Взаимосвязь декартовой и сферической системы координат

При этом волновая функция записывается следующим образом:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi).$$

Здесь  $R(r)$  – радиальная составляющая волновой функции, отвечающая за характер изменения электронной плотности по мере удаления от ядра;  $Y(\theta, \varphi)$  – угловая составляющая, определяющая форму и ориентацию электронного облака.

Графики зависимости квадрата радиальной составляющей волновой функции электрона от расстояния от ядра атома наглядно показывают вероятность нахождения электрона в определенных областях пространства атома (рис. 2.5.5).

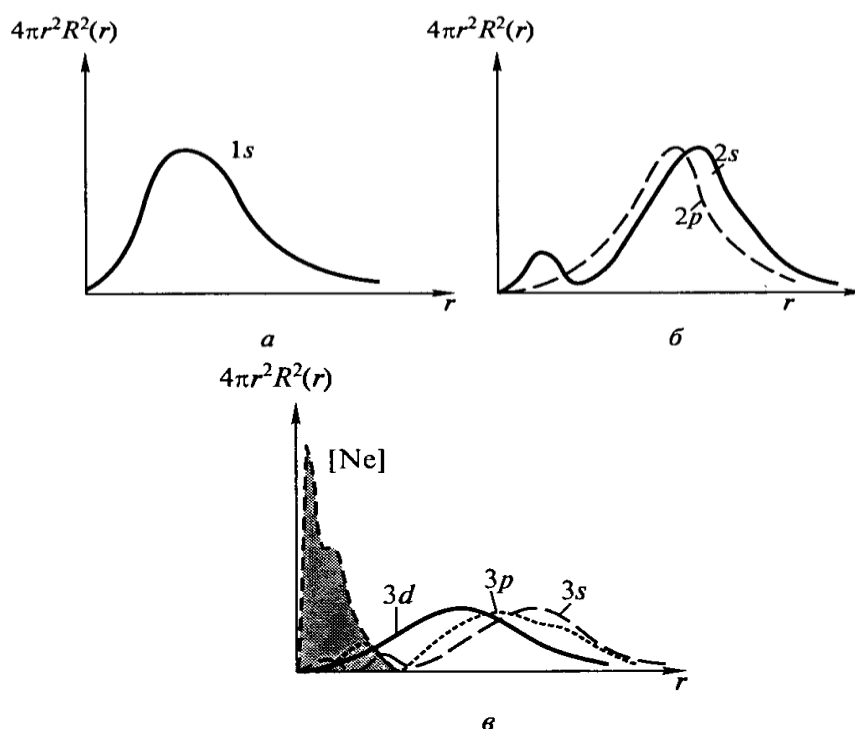


Рис. 2.5.5. Вероятность распределения электронной плотности для 1s- (а), 2s- и 2p-орбиталей (б), для орбиталей атома натрия (в)

Количество максимумов возрастает с увеличением главного квантового числа.  $3s$ -орбиталь, например, имеет три максимума, то есть существует вероятность нахождения электрона ближе к ядру, чем на расстоянии, соответствующем радиусу третьей боровской орбиты. Точки, в которых радиальная составляющая волновой функции обращается в ноль, называются радиальными узлами (рис. 2.5.6). Поверхности, на которых угловые части волновых функций проходят через ноль, называются узловыми поверхностями. Электрон в таких точках пространства атома теоретически обнаружить нельзя.

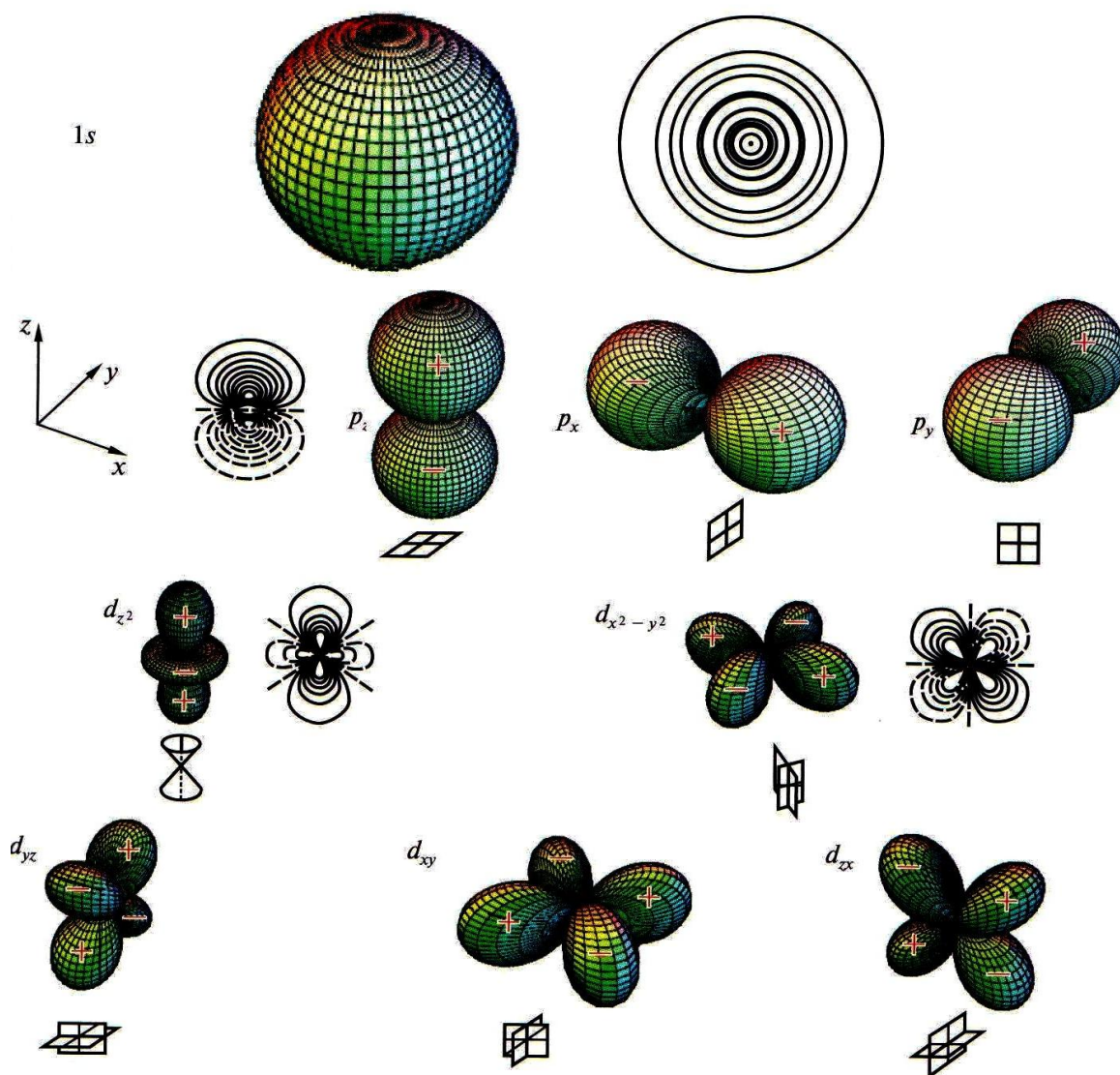


Рис. 2.5.6. Узлы и узловые поверхности атомных орбиталей

Энергии орбиталей водородоподобного атома сменяются сложным образом. Наблюдающиеся начиная с  $4s$ -/ $3d$ -орбиталей «ужимки и прыжки» (рис. 2.5.7) обусловлены электрон-электронным взаимодействием внутри реальных многоэлектронных атомов. При этом вводится понятие *эффективного заряда ядра*: на электрон внешнего уровня действует заряд,

меньший истинного заряда ядра, так как внутренние электроны экранируют внешние. Это приводит к понижению энергии соответствующих орбиталей с увеличением заряда ядра.

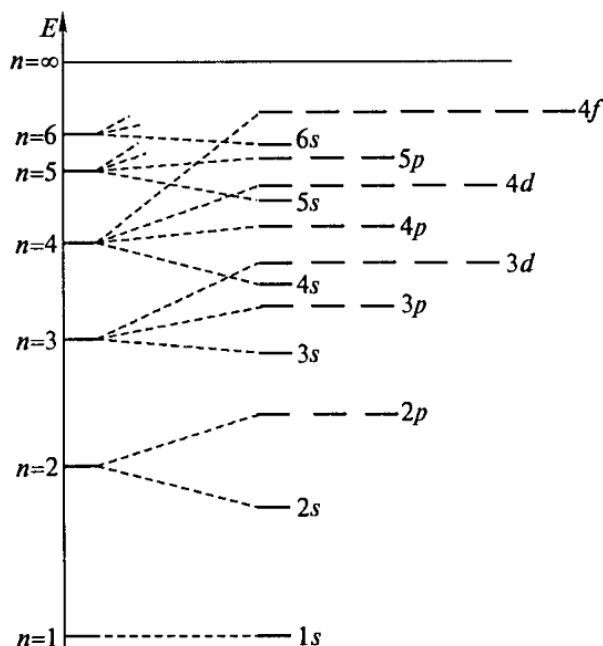


Рис. 2.5.7. Энергетические уровни водородоподобного атома

$E = 0$  приписывается электрону, не связанному с ядром, что соответствует  $n = \infty$ . Чем ближе к ядру расположена орбиталь, тем более отрицательно значение энергии электрона на ней. По мере возрастания  $n$  разница в энергии уровней уменьшается.

Как уже отмечалось, уравнение Шредингера точно решается только в случае водорода и водородоподобных атомов. Для более сложных случаев необходимо учитывать взаимодействие электронов друг с другом и использовать различные приближенные методы. Волновую функцию сложного атома можно выразить через одночастичные волновые функции. Если пренебречь энергией взаимодействия электронов, то запись упрощается до произведения волновых функций отдельных частиц, которые подобны волновым функциям атома водорода и характеризуются подобными квантовыми функциями. Набор значений  $n$  и  $l$  для всех электронов атома называют его **электронной конфигурацией**.

При заселении атома электронами (построении электронной конфигурации) кроме квантовых чисел используется ряд важных положений квантовой физики.

В 1924 г. Вольфганг Паули сформулировал один из важнейших постулатов теоретической физики – **принцип запрета**: на одной орбитали (в одном энергетическом состоянии) не может одновременно находиться более двух электронов, да и то только в том случае, если их спины противополо-



ложно направлены. Другие формулировки: две тождественные частицы не могут находиться в одном квантовом состоянии; в одном атоме не может быть двух электронов с совпадающими значениями всех четырех квантовых чисел. Это правило можно рассматривать, как дополнительный ограничитель решений уравнения Шредингера. Связано строгое выполнение принципа запрета с тем, что электроны в мире частиц принадлежат к группе фермионов – частиц материи, обладающих половинчатым спином и антисимметричностью волновой функции.

Еще одним важным принципом является **принцип заполнения (наименьшей энергии)**, выражаемый в **правилах  $n + l$  (Клечковского)**. Электроны в основном состоянии заполняют орбитали в последовательности повышения их энергии. Энергия электронов (атомных орбиталей) растет с увеличением суммы  $n + l$ , в случае одинаковой суммы  $n + l$ , энергия электрона (атомных орбиталей) растет с увеличением  $n$ . У этого правила есть исключения –  $f$ -элементы.

При заполнении электронами подуровней также используется **правило Гунда**: в пределах одного подуровня электроны распределяются так, чтобы суммарный спин был максимален, или, вырожденные (с одинаковой энергией) орбитали заполняются одиночными электронами с одинаково направленными спинами, лишь после этого идет заполнение электронами с противоположно направленными спинами согласно принципу Паули. Это значит, что для спаривания электронов требуется дополнительная энергия, что вполне объяснимо, учитывая их одинаковый заряд.

Разберем детально на примере третьего энергетического уровня заполнение его электронами (рис. 2.5.8).

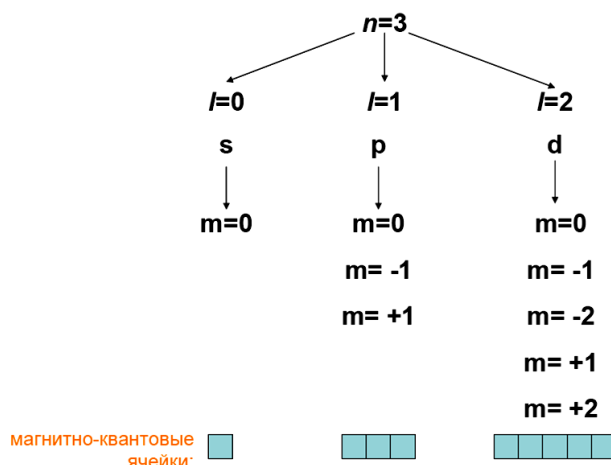


Рис. 2.5.8. Строение третьего энергетического уровня

К 1927 г. была в целом построена электронная структура всех известных к тому времени 92 элементов. Создание учения о строении электронных оболочек атомов позволило разработать теорию периодической сис-



темы, объяснившую причины периодичности свойств элементов и их соединений, а также создать первые теории химической связи.

## 2.6. Атомное ядро

Атом является сложной, в целом электронейтральной частицей (рис. 2.6.1).

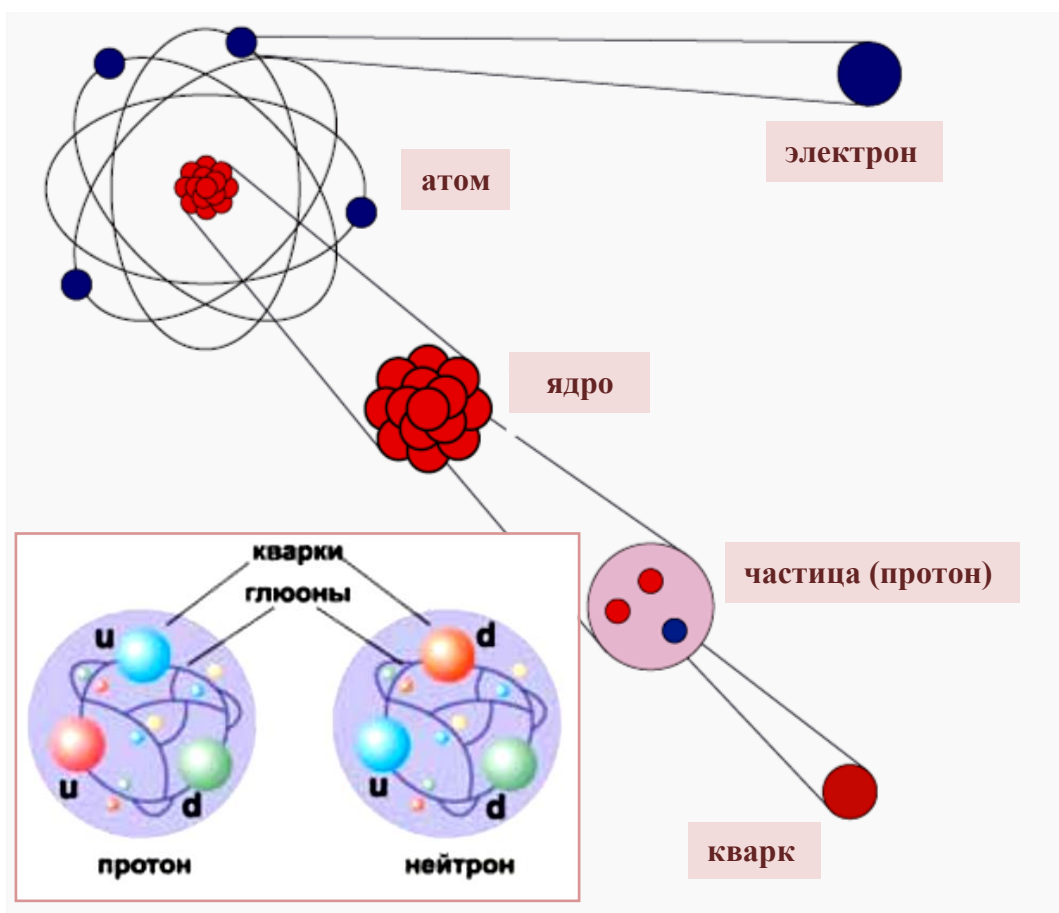


Рис. 2.6.1. Общая схема строения атома:

атом состоит из ядра и движущихся вокруг электронов.

Ядро состоит из протонов и нейтронов (нуклонов).

Каждый нуклон состоит из трех кварков ( $uud$  для протона и  $udd$  для нейтрона).

Кварк  $u$  имеет заряд  $+2/3$  заряда электрона, кварк  $d$  имеет заряд  $-1/3$ .

Кварки связаны в одну систему сильным ядерным взаимодействием, переносчиками которого являются глюоны

Атомное ядро состоит из нуклонов: протонов и нейтронов, которые занимают объем от 1 до 10 фм. Заряд ядра, равный порядковому номеру элемента в таблице Д.И. Менделеева, совпадает с числом протонов (и электронов): массовое число ядра равно суммарному количеству протонов и нейтронов.

За связь нуклонов в ядре, как и за связь кварков в нуклонах отвечает сильное ядерное взаимодействие – одно из фундаментальных взаимодействий, переносчиками которого являются глюоны.

Основные свойства ядерных сил:

- 1) являются силами притяжения;
- 2) являются короткодействующими: проявляются, когда расстояние между нуклонами не более  $10^{-15}$  м;
- 3) обладают зарядовой независимостью (не являются электрическими): одинаковы между парами протон-протон, протон-нейтрон и нейтрон-нейтрон;
- 4) имеют способность к насыщению: каждый нуклон взаимодействует только с несколькими соседями;
- 5) зависят от взаимной ориентации спинов взаимодействующих нуклонов: протон и нейтрон, например, образуют ядро дейтерия только при условии параллельности их спинов;
- 6) не являются центральными силами: их нельзя представить в виде сил, действующих от одного центра.

Как было выяснено экспериментально, протон и нейтрон, имеющие сложную структуру, «невозможно» разделить на составляющие, так как при попытке «вынуть» какой либо кварк, из протона вылетает не он, а кварк-антикварковая пара ( $\pi$ -мезон), сам же протон превращается в нейтрон. Механизм этого процесса сложен (рис. 2.6.2), изучается до сих пор и связан тесно с кварками и порождаемым ими глюонным полем.

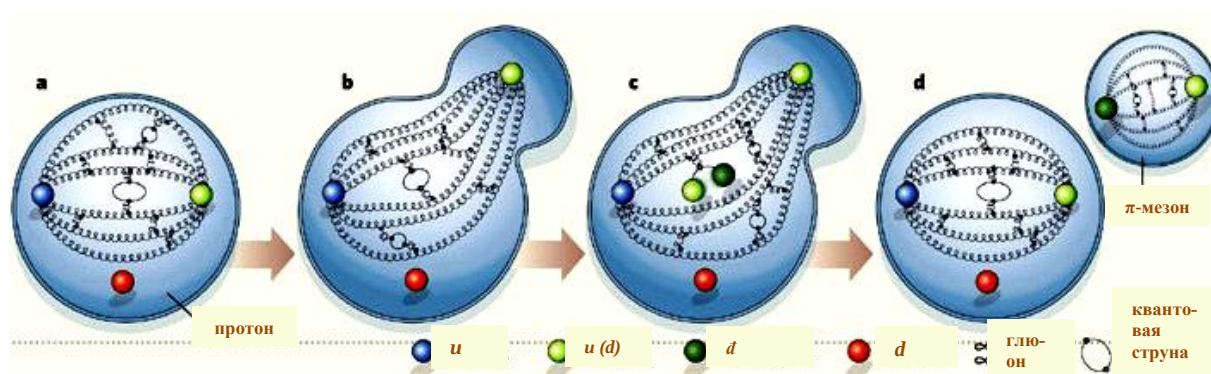


Рис. 2.6.2. Механизм рождения  $\pi$ -мезона при попытке разделения протона на составляющие

При попытке кварка отдалиться, глюонное поле натягивается в виде струны и стремится его удержать. Если «убегающий» кварк имеет невысокую энергию, то эта струна возвращает его обратно в протон. Если же импульс кварка относительно протона большой, то струна лопается, и на месте разрыва возникает кварк-антикварковая пара. В результате кварку всё же удается «сбежать» из протона, но не в свободном виде, а в паре с ан-

тикварком, то есть в виде мезона. Энергия убегающего кварка частично тратится на рождение кварк-антикварковой пары.

Сравнительные характеристики элементарных частиц и, отдельно, протона с нейтроном, приведены в табл. 2.6.1 и 2.6.2.

В физике создана теория, прекрасно описывающая систему элементарных частиц и фундаментальных сил взаимодействия между ними – **стандартная модель**. Теория постулирует, что существуют два класса неделимых частиц материи: кварки и лептоны. Кварки различных типов образуют протоны, нейтроны и их тяжелые аналоги, а самый известный их лептонов – электрон.

Таблица 2.6.1

Простейшая классификация элементарных частиц

| Кварки                 |                     | Лептоны              |             |                     |
|------------------------|---------------------|----------------------|-------------|---------------------|
| обозначение            | электрический заряд | название             | обозначение | электрический заряд |
| <i>u</i> (верхний)     | $+2/3e$             | электрон             | <i>e</i>    | $-e$                |
| <i>c</i> (очарованный) | $+2/3e$             | мюон                 | $\mu$       | $-e$                |
| <i>t</i> (истинный)    | $+2/3e$             | таон                 | $\tau$      | $-e$                |
| <i>d</i> (нижний)      | $-1/3e$             | электронное нейтрино | $\nu_e$     | 0                   |
| <i>s</i> (странный)    | $-1/3e$             | мюонное нейтрино     | $\nu_\mu$   | 0                   |
| <i>b</i> (прелестный)  | $-1/3e$             | таонное нейтрино     | $\nu_\tau$  | 0                   |

Таблица 2.6.2

Свойства микрочастиц, составляющих атом

| Составные части атома | Заряд                 |                  | Масса                 |                   |
|-----------------------|-----------------------|------------------|-----------------------|-------------------|
|                       | Кл                    | условные единицы | г                     | а.е.м.            |
| электрон              | $-1,6 \cdot 10^{-19}$ | -1               | $9,1 \cdot 10^{-28}$  | $5 \cdot 10^{-4}$ |
| протон                | $1,6 \cdot 10^{-19}$  | +1               | $1,67 \cdot 10^{-24}$ | 1,00728           |
| нейтрон               | 0                     | 0                | $1,67 \cdot 10^{-24}$ | 1,00866           |

Правильно подобрав кварки и лептоны, можно собрать любой вид материи (кроме темной) (рис. 2.6.3).

Все составляющие материи объединяются вместе с помощью сил четырех типов: гравитации, электромагнетизма, сильного и слабого ядерных взаимодействий. Переносчики взаимодействий (бозоны) обнаружены экспериментально для последних трех сил, но квантовая теория гравитации пока не разработана и гравитон не найден.

Удивительно, но есть основания полагать, что кварки и лептоны состоят из еще более мелких компонентов – преонов.

Таблица кварков и лептонов рисунка 2.6.3 выстроена в три колонки, получившие названия «поколения». Поколение I состоит из верхнего и нижнего кварка, а также электрона и электронного нейтрино – все, что необходимо, чтобы объяснить знакомую всем Вселенную. Поколение II состоит из несколько более массивных версий таких же частиц; поколение III – из частиц самой большой массы. Кварки и мезоны тяжелых поколений нестабильны.

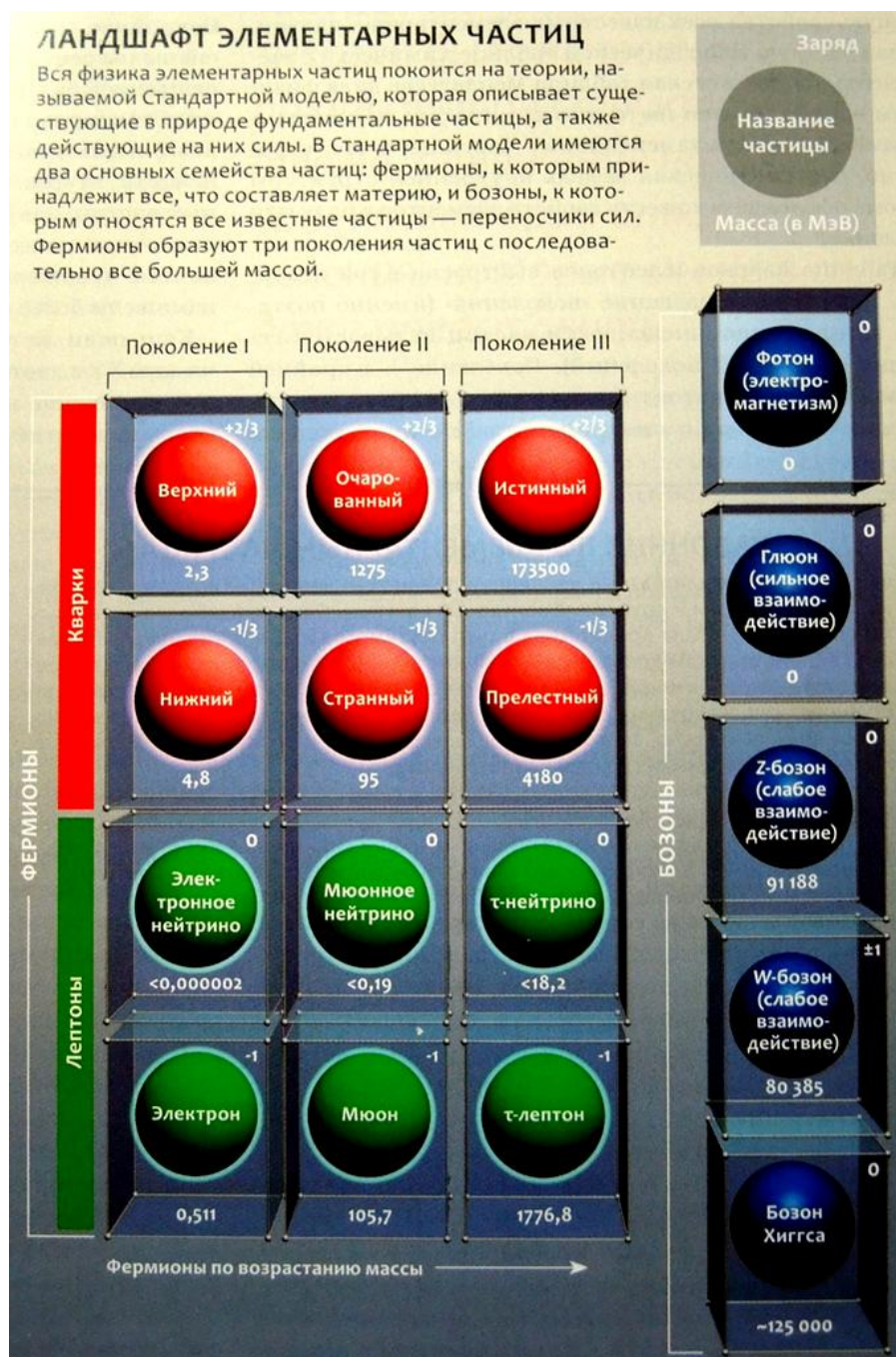


Рис. 2.6.3. Стандартная модель



Стандартная модель постулирует существование поля Хиггса как необходимого условия наличия массы у элементарных частиц. Частицы, обладающие массой, испытывают нечто вроде сопротивления, когда движутся в вездесущем поле Хиггса. Если преоны, образующие частицы тяжелых поколений те же, что и в легком, значит нечто в них заставляет их взаимодействовать с полем Хиггса сильнее (масса становится больше). Пока все попытки «нащупать» преоны в кварках оказались тщетными. Возможно, тяжелые поколения на самом деле являются возбужденными состояниями легкого поколения.

## 2.7. Открытие протона и нейтрона

В 1913 г. Э. Резерфорд выдвинул гипотезу, что одной из частиц, входящих в ядро атома любого химического элемента должно быть ядро атома водорода, так как было известно, что массы атомов химических элементов превышают массу атома водорода в целое число раз. Резерфорд поставил опыт по исследованию взаимодействия альфа-частиц с ядрами атома азота. В результате взаимодействия из ядра атома азота вылетала частица, которую Резерфорд назвал протоном и предположил, что это ядро атома водорода. Позднее с помощью камеры Вильсона было доказано, что эта частица действительно является ядром атома водорода.

В 1920 г. Резерфорд высказал предположение, что должна существовать частица массой, равной массе протона, но не имеющая электрического заряда. Однако, обнаружить такую частицу Резерфорду не удалось.

В 1930 г. Виктор Амазаспович Амбарцумян и Дмитрий Дмитриевич Иваненко показали, что ядро не может, как считалось в то время, состоять из протонов и электронов, что электроны, вылетающие из ядра при бета-распаде, рождаются в момент распада, и что кроме протонов, в ядре должны присутствовать некие нейтральные частицы.

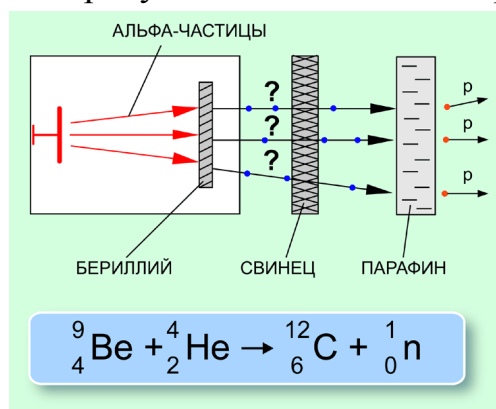


Рис. 2.7.1. Эксперимент по обнаружению нейтрона

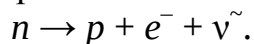
Открытие нейтрона (1932) принадлежит англ. физику Джеймсу Чедвику, за которое он получил Нобелевскую премию по физике в 1935 году.

В 1930 г. Вальтер Боте и его студент Герберт Бекер, работавшие в Германии, обнаружили, что если высокоэнергетичные  $\alpha$ -частицы, испускаемые  ${}^{210}\text{Po}$ , попадают на некоторые лёгкие элементы, в особенности на Be или Li, образуется излучение с необычно большой проникающей способностью (рис. 2.7.1). Сначала считалось, что это —  $\gamma$ -излучение, но выяснилось, что оно обладает гораздо большей про-

никающей способностью, чем все известные  $\gamma$ -лучи. Важный вклад в открытие сделали в 1932 г. Ирен и Фредерик Жолио-Кюри. Они показали, что если это неизвестное излучение попадает на парафин или любое другое соединение, богатое водородом, образуются протоны высоких энергий. Само по себе это ничему не противоречило, но численные результаты приводили к нестыковкам в теории.

Позднее в том же 1932 г. английский физик Джеймс Чедвик провёл серию экспериментов, в которых он показал, что  $\gamma$ -лучевая гипотеза несостоятельна. Он предположил, что это излучение состоит из незаряженных частиц с массой, близкой к массе протона, и произвёл серию экспериментов, подтвердивших эту гипотезу. Эти незаряженные частицы были названы нейтронами от латинского корня *neutral* и обычного для частиц суффикса *-on*. В том же 1932 г. Д.Д. Иваненко и затем В. Гейзенберг предположили, что атомное ядро состоит из протонов и нейтронов.

В свободном состоянии нейтрон нестабилен –  $\tau_{1/2} = 12$  мин.



## 2.8. Изотопы, изобары, изотоны

В работе химиков с понятиями «атомное ядро» и «атом» используются следующие символы:

1)  $Z$  – зарядовое число атома, равное числу протонов в ядре и порядковому номеру элемента в Периодической таблице Д.И. Менделеева;

2)  $A$  – массовое число атома, равное суммарному числу протонов и нейтронов в ядре;

3)  $N$  – число нейтронов в ядре ( $N = A - Z$ ).

С учетом этих обозначений, конкретный атом элемента в записи представляется как  ${}^A_ZX$ , например,  ${}^{19}_9F$ .

Очень часто ядра атомов называют «нуклидами».

**Изотопы** – атомные ядра одного и того же элемента с различным числом нейтронов (рис. 2.8.1).

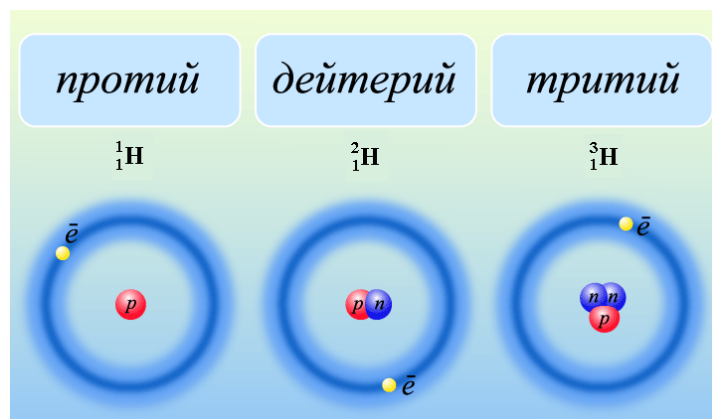


Рис. 2.8.1. Изотопы водорода

Изотопы имеют одинаковое зарядовое число  $Z$ , но различное количество нейтронов  $N$ , а следовательно и массовое число  $A$ .

Относительные атомные массы атомов, приведенные в таблице Менделеева, являются средневзвешенным относительных атомных масс известных изотопов:



$$A_r = \frac{\omega\%_1}{100} A_1 + \frac{\omega\%_2}{100} A_2 + \frac{\omega\%_3}{100} A_3.$$

Здесь  $\omega\%_n$  – массовый процент  $n$ -го изотопа элемента,  $A_n$  – относительная атомная масса  $n$ -го изотопа элемента.

**Изобары** – атомные ядра различных элементов с одинаковым массовым числом  $A$ , но разным  $Z$ . Например,  $^{10}_4\text{Be}$ ,  $^{10}_5\text{B}$ ,  $^{10}_6\text{C}$ .

**Изотонами** называют атомные ядра различных элементов с одинаковым числом нейтронов  $N$ , но различными  $Z$  и  $A$ . Например,  $^{14}_6\text{C}$ ,  $^{15}_7\text{N}$ ,  $^{16}_8\text{O}$ .

## 2.9. Характеристики ядра

Радиус ядра может быть выражен следующей эмпирической формулой:

$$R = R_0 A^{1/3},$$

где  $R_0 = 1,3 \dots 1,5$  фм. Следовательно, объем ядра пропорционален числу нуклонов в ядре. Поскольку масса ядра также пропорциональна числу нуклонов, все ядра имеют приблизительно одинаковую плотность ( $10^{17}$  кг/м<sup>3</sup>). Фантастически высокая плотность по сравнению с плотностью атомов  $10^3$  кг/м<sup>3</sup> является следствием того, что практически вся масса атома сконцентрирована в области, размеры которой составляют только приблизительно  $10^{-5}$  от размеров атома. Масса 1 мм<sup>3</sup> ядерного вещества составляет 200000 т, что примерно равно массе заполненного нефтью супертанкера.

Форму атомных ядер в первом приближении считают сферической. Большинство несферических (эллипсоидальных) ядер – у редкоземельных элементов ( $Z = 57 \dots 71$ ) (рис. 2.9.1). У этих нуклидов волновые функции внутренних электронов проникают в ядра, и отклонение формы ядра от сферической с соответствующим распределением плотности заряда ядра проявляются в небольших изменениях энергии электронных уровней атома.

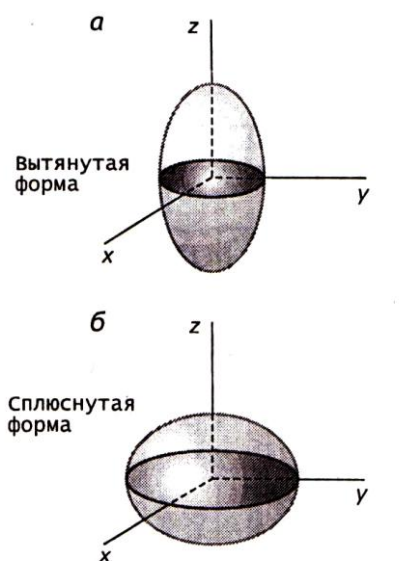


Рис. 2.9.1. Формы несферических ядер: (а) «дыни» и (б) «тыквы»

Атомное ядро обладает квантованным спином (комбинацией спинов нуклонов) и магнитным моментом (комбинацией магнитных моментов нуклонов), который почти в 2000 раз меньше магнитного момента электрона, вследствие чего магнитные свойства атома определяются в основном магнитными свойствами его электронов. Взаимодействие магнитного момента ядра с магнитным полем атомных электронов обуславливает дополнительное расщепление спектральных линий атомов – ***сверхтонкую структуру спектров***. Спины отдельных нуклонов равны  $\frac{1}{2}$ , то есть и протоны, и нейтроны являются фермионами.

Масса атомного ядра меньше суммы масс составляющих его нуклонов. Дефект массы обусловлен выделением энергии системой нуклонов при их связывании в ядро.

Энергия связи ядра из  $Z$  протонов и  $N$  нейтронов:

$$B_{\text{яд}} = Zm_p c^2 + Nm_n c^2 - M_A c^2 = \Delta m c^2,$$

где  $m_p$  – масса протона;  $m_n$  – масса нейтрона;  $M_A$  – масса атома и  $\Delta m$  – масса, эквивалентная энергии связи  $B_{\text{яд}}$ . Среднее значение энергии связи на один нуклон примерно равно 8,3 МэВ/нуклон при  $A > 16$ , что свидетельствует о насыщенности ядерных сил, их короткодействии.

## 2.10. Радиоактивность

Среди более чем 3000 известных нуклидов только 266 стабильны в основном состоянии. Все остальные нестабильны, подвергаются радиоактивному распаду и превращаются в ядра других элементов.

**Радиоактивность** – способность некоторых атомных ядер самопроизвольно превращаться в другие ядра с испусканием различных частиц. Различают естественную радиоактивность (для неустойчивых природных изотопов) и искусственную (для синтезированных изотопов).

Энергия связи нуклонов в ядре уменьшается из-за кулоновского отталкивания между протонами, которое является дальнодействующим в отличие от ограниченного сильного ядерного взаимодействия. Для тяжелых ядер это имеет драматические последствия (рис. 2.10.1). Ядерные связи между нуклонами наиболее прочны, когда числа протонов  $Z$  и нейтронов  $N$  одинаковы, что и наблюдается у легких элементов, когда силы Кулона в ядре еще не играют особой роли. У тяжелых ядер для обеспечения устойчивости увеличено число  $N$ , «разбавляющих» протоны с их кулоновским отталкиванием. Ядра тяжелее свинца содержат уже столько протонов, что их полная стабильность становится невозможной.

Наиболее устойчивы и распространены в природе ядра (нуклиды), у которых число протонов и нейтронов равно одному из «магических чисел»: 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126. Если «магичны» и число протонов и число нейтронов в ядре, оно является особенно устойчивым:  ${}^4_2\text{He}$ ,  ${}^{16}_8\text{O}$ ,  ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ ,  ${}^{208}_{82}\text{Pb}$ .

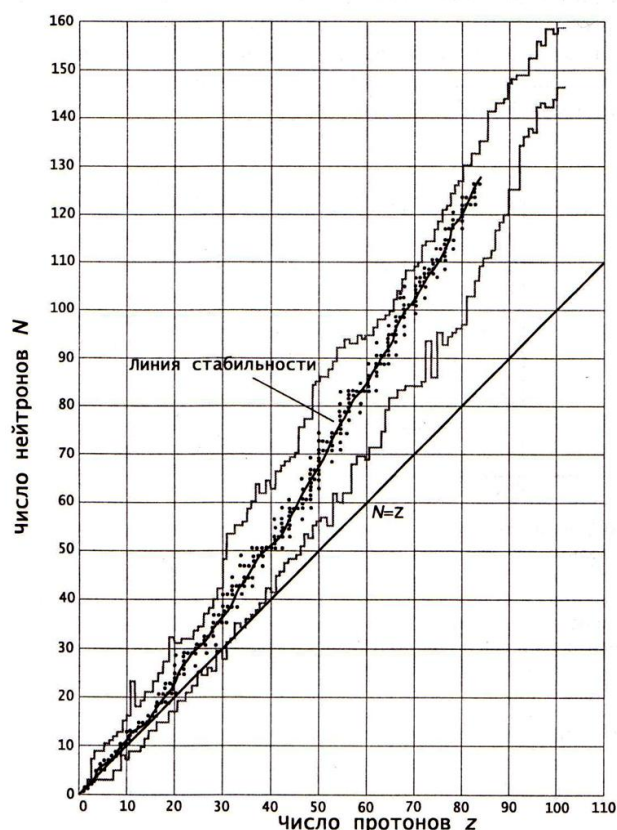


Рис. 2.10.1. Зависимость  $N = f(Z)$ .

Стабильные изотопы указаны черными точками.

На площади, ограниченной ломаными линиями, расположены радиоактивные нуклиды. Сплошная линия, проведенная через точки, соответствующие стабильным нуклидам, называется линией стабильности

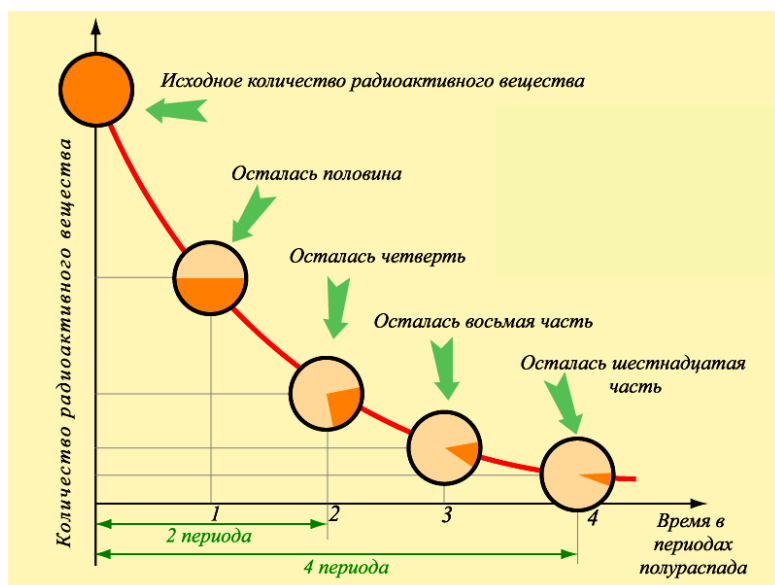


Рис. 2.10.2. Кинетика радиоактивного распада

Скорость испускания радиоактивным веществом частиц не остается постоянной, а экспоненциально убывает во времени, что указывает на случайную природу процесса (рис. 2.10.2).

При распаде любого ядра, происходящем случайно, количество ядер, распавшихся за небольшой промежуток времени  $dt$ , пропорционально этому промежутку времени и числу

имеющихся ядер. Если  $N(t)$  – число нераспавшихся ядер в момент времени  $t$  и  $-dN$  – число ядер, распадающихся за время  $dt$  (знак минус необходим, так как число ядер уменьшается), то

$$-dN = \lambda N dt,$$

где  $\lambda$  – константа, называемая **постоянной распада**.  $\lambda$  – вероятность распада любого ядра в единицу времени. Решение этого уравнения имеет вид:

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t},$$

где  $N_0$  – число ядер в начальный момент ( $t = 0$ ).

Число распадов в единицу времени называется **активностью**:

$$R = -dN/dt = \lambda N_0 e^{-\lambda t} = R_0 e^{-\lambda t}.$$

Число ядер и активность уменьшаются экспоненциально со временем. Среднее время жизни радиоактивного ядра обратно постоянной распада:

$$\tau = 1/\lambda$$

**Период полураспада**  $\tau_{1/2}$  определяется как время, за которое распадается половина первоначального количества ядер:

$$\tau_{1/2} = \ln 2 / \lambda = (\ln 2) \tau = 0,693 / \lambda = 0,693 \tau.$$

За время, равное периоду полураспада, количество нераспавшихся ядер в образце и его активность уменьшаются наполовину от первоначального значения.

Единицей активности в СИ является беккерель (Бк), равный одному распаду в секунду.

$$1 \text{ Бк} = 1 \text{ распад/с.}$$

Внесистемной, часто используемой единицей активности служит кюри (Ки) (число распадов в одном грамме радия в секунду):

$$1 \text{ Ки} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ распад/с} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Бк.}$$

Радиоактивные изотопы распадаются одним из девяти различных видов распада; но большинство из них – альфа, бета, гамма. Все распады подчиняются законам сохранения: 1) массы-энергии; 2) электрического заряда; 3) импульса; 4) углового момента; 5) числа нуклонов; 6) числа лептонов.

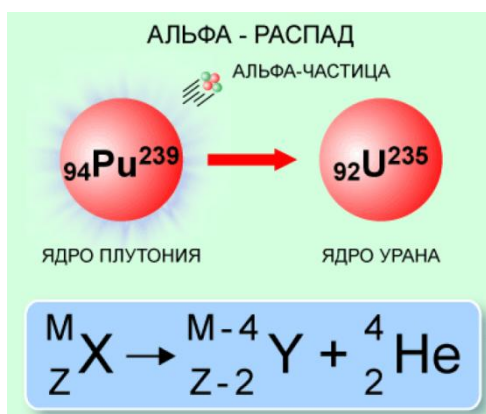


Рис. 2.10.3. Схема  $\alpha$ -распада

**Альфа-распад.** Наблюдается у многих ядер атомов тяжелых элементов (рис. 2.10.3). Все ядра с  $Z > 83$  теоретически нестабильны относительно  $\alpha$ -распада, поскольку масса материнского ядра больше суммы масс продуктов реакции – дочернего ядра и альфа-частицы. При испускании альфа-частицы величины  $Z$  и  $N$  уменьшаются на две единицы, а  $A$  – на четыре.

Возможны четыре цепочки альфа-распадов, образующие радиоактивные се-

мейства с массовым числом  $A$ , равным  $4n$ ,  $(4n + 1)$ ,  $(4n + 2)$ ,  $(4n + 3)$ , где  $n$  – целое число. За исключением одного, все семейства обнаружены в природе.

Семейства с  $A = 4n + 1$  не существует, поскольку самый долгоживущий представитель семейства  $^{237}\text{Np}$  имеет период полураспада  $2 \cdot 10^6$  лет, что много меньше возраста Земли; следовательно, все представители этого семейства давно распались до стабильного замыкающего изотопа  $^{209}\text{Bi}$ .

На рисунке 2.10.4 приведен пример радиоактивных превращений семейства тория  $A = 4n$ .

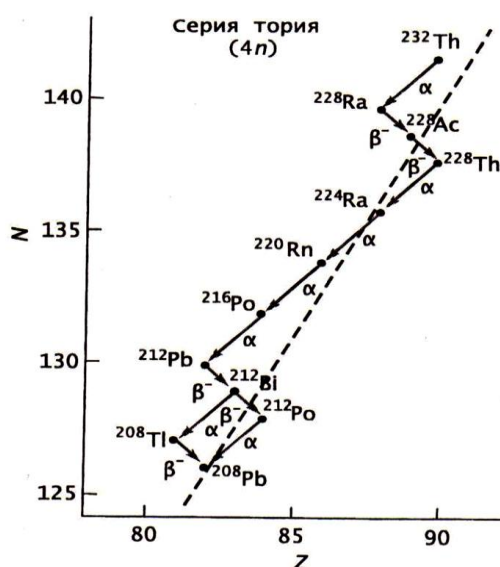


Рис. 2.10.4. Последовательность превращения радиоактивного семейства тория  $A = 4n$

Радиоактивное семейство  $(4n + 2)$  начинается с  $^{238}\text{U}$  и заканчивается  $^{206}\text{Pb}$ , а семейство  $(4n + 3)$  начинается с  $^{235}\text{U}$  и заканчивается  $^{209}\text{Pb}$ .

**Бета-распад.** Существуют три вида распада, при которых массовое число  $A$  остается неизменным, тогда как  $Z$  и  $N$  изменяются на  $\pm 1$ :

1)  $\beta^-$ -распад, при котором один из нейтронов ядра превращается в протон и ядро испускает электрон;

2)  $\beta^+$ -распад, при котором один из протонов ядра превращается в нейтрон, и ядро испускает позитрон;

3) электронный захват, при котором ядро поглощает один из атомных электронов, обычно  $1s$ -электрон, после чего один из протонов ядра превращается в нейтрон.

Обсудим каждый вид в отдельности.

■  $\beta^-$ -распад.

Простейший случай – превращение нейтрона в протон с испусканием электрона.  $\tau_{1/2} = 10,8$  мин.

Энергия распада  $Q$  равна:

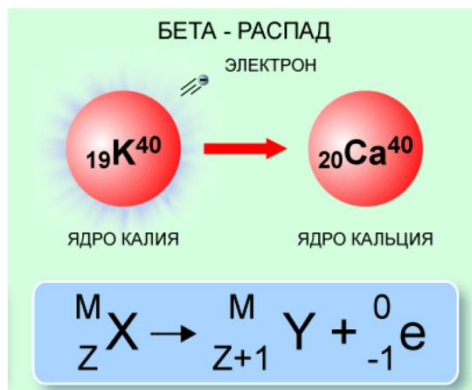


Рис. 2.10.5. Схема  $\beta^-$ -распада

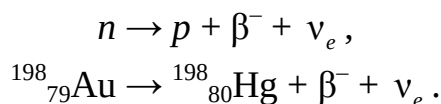
ганг Паули и Энрико Ферми: при распаде испускается незаряженная третья частица с ничтожной массой, которая уносит энергию, импульс и угловой момент – нейтрино. Ее существование было доказано только в 1956 г. Фредериком Рейнесом и Клайдом Коуэном. У всех типов нейтрино есть античастицы.

$$Q/c^2 = M_P - M_D.$$

Здесь  $c$  – скорость света, м/с;  $M_P$  – масса материнского ядра, а.е.м.;  $M_D$  – масса дочернего ядра.

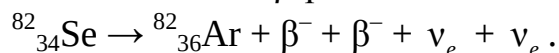
Суть распада в том, что электрон покидает атом, который становится ионом элемента, следующего в таблице Менделеева (рис. 2.10.5).

Было обнаружено, что электроны, испускаемые при бета-распаде, обладают разнообразной кинетической энергией, не сохраняется импульс и угловой момент ядер. Этот факт объяснили в 1930-33 гг. Вольф-



Закон сохранения лептонного заряда требует, чтобы испускалось электронное антинейтрино.

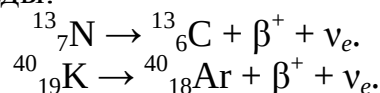
Иногда можно наблюдать двойной  $\beta$ -распад:



■  $\beta^+$ -распад.

$$A = \text{const}, Z' = Z - 1, N' = N + 1.$$

По сути, здесь протон превращается в нейтрон с испусканием нейтрона и нейтрино. Свободный протон так не распадается, в этом случае нарушился бы закон сохранения энергии, но в ядре, в связанном состоянии, это возможно. Типичные распады:



Энергия распада:

$$Q/c^2 = M_P - (M_D + 2m_e).$$

Получается отрицательный дочерний ион.

$\beta^+$ -распад не может происходить, если  $Q < 2m_e c^2 = 1,022 \text{ МэВ}$ .

Ни электроны, ни позитроны не существуют внутри ядра до его распада. Рождение нейтрино не связано ни с сильным ядерным, ни с электромагнитным взаимодействием. Для объяснения  $\beta$ -распада применяется новый тип взаимодействия – слабое ядерное, также являющееся короткодействующим.



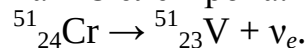
■ *Электронный захват.*

$$A = \text{const}, Z' = Z - 1, N' = N + 1.$$

Состоит в том, что протон ядра поглощает один из атомных электронов и превращается в нейтрон с испусканием нейтрино. Энергия процесса:

$$Q/c^2 = M_P - M_D.$$

Захват электрона возможен, если только масса атома с атомным номером  $Z$  больше массы дочернего атома с атомным номером  $(Z - 1)$ . Если разность масс превышает  $2m_e$ , возможен также  $\beta^+$ -распад, и эти процессы конкурируют. Вероятность захвата электрона ничтожна, если атомный электрон не находится в непосредственной близости от ядра, следовательно, чаще всего происходит захват  $1s$ -электрона.



■  *$\gamma$ -распад.*

При гамма-распаде ядро переходит из возбужденного состояния в состояние с более низкой энергией того же изотопа с испусканием фотона. Этот распад является аналогом испускания света атомами. Испускание гамма-лучей обычно происходит за альфа- и бета, распадом, когда радиоактивное материнское ядро превращается в возбужденное дочернее. Некоторые гамма-активные ядра живут достаточно долго (изомерное, метастабильное состояние), но в массе изотопы излучают лишнюю энергию быстро ( ${}^{93}_{41}\text{Nb}$  имеет период полураспада 13,6 лет).

■ *Внутренняя конверсия (околоядерный фотоэффект).*

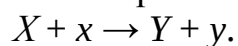
Наблюдается наряду с гамма-распадом. В этом процессе энергия возбужденного ядра передается одному из орбитальных электронов, который выбрасывается из атома, причем вероятность выброса конверсионного электрона больше вероятности гамма-распада. С наибольшей вероятностью процесс идет на ближайших к ядру  $K$ - и  $L$ -электронах.

Гамма-распад и внутренняя конверсия позволяют определять энергии возбужденных состояний многих атомов.

## 2.11. Ядерные реакции

При столкновении частицы с ядром могут происходить различные процессы (рис. 2.11.1). Частица может упруго или неупруго рассеяться (при неупругом рассеянии ядро либо остается в возбужденном состоянии, либо распадается с испусканием фотона или другой частицы) или поглотиться ядром.

Если налетающая частица взаимодействует только с одним нуклоном ядра, и в результате этот нуклон покидает полученное ядро, реакцию называют *прямой*. Такие реакции более вероятны при высоких энергиях.



Если нуклон не покидает ядро, а взаимодействует с другими нуклонами, может возникнуть сложное возбужденное состояние ядра.

Если энергия частицы распределяется по многим нуклонам, то возбужденное ядро называют **составным**. Составное ядро может распасться, испустив частицу, идентичную налетающей (с той же энергией – упругое рассеяние), или испустить одну или несколько других частиц, включая фотон. Такие реакции называют реакциями образования составного ядра (компаунд-ядра).

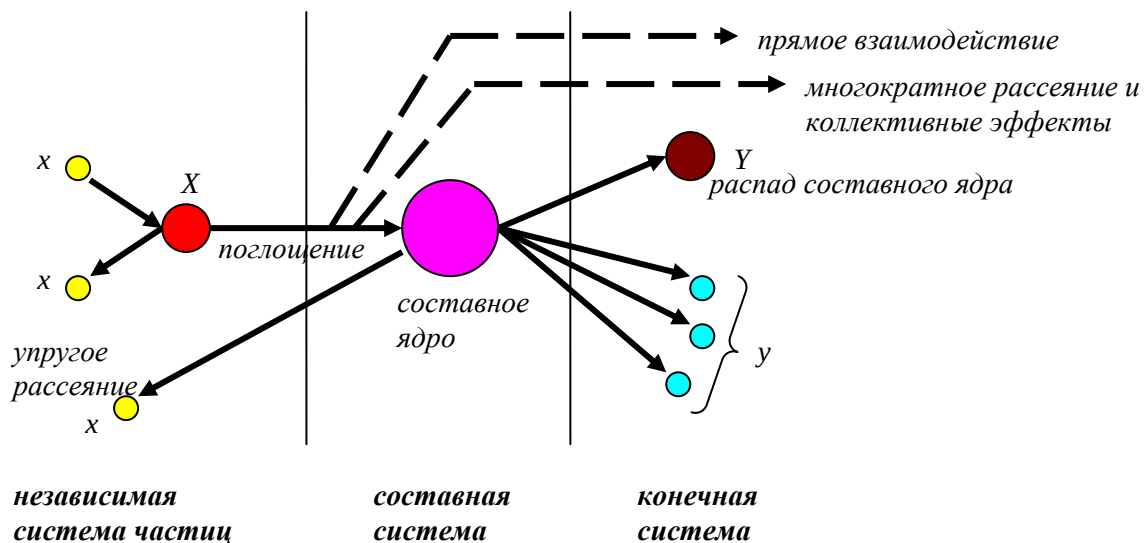
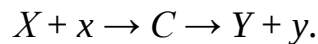
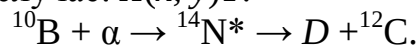
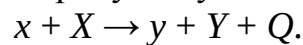


Рис. 2.11.1. Схема возможных механизмов ядерной реакции  $X(x, y)Y$  по теории В. Вайскопфа и Г. Фешбаха

Схема в том и другом случае:  $X(x, y)Y$ .

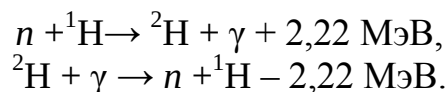


В полной записи уравнений присутствует тепловой эффект:



$$Q = (m_x + m_X - m_y - m_Y)c^2,$$

$Q$  – тепловой эффект данной реакции (экзотермическая, эндотермическая).



Ядерные реакции классифицируют по многим основаниям.

■ По роду участвующих в них ядер:

реакции под действием нейтронов;

реакции под действием заряженных частиц;

реакции под действием гамма-квантов (фотоядерные реакции расщепления).

- По энергии вызывающих их частиц:  
реакции при малых энергиях (несколько эВ), происходящие под действием, чаще всего, нейтронов;  
при средних энергиях (несколько МэВ) – с участием гамма-квантов и заряженных частиц;  
при высоких энергиях (до тысяч МэВ).

Характер ядерных реакций особенно зависит от энергии нейтронов: медленных или быстрых. Медленные нейтроны эффективнее.

- По роду участвующих в них ядер:  
на легких ( $A < 50$ );  
средних ( $50 < A < 100$ );  
тяжелых ядрах ( $A > 100$ ).
- По характеру происходящих ядерных превращений:  
деление ядра;  
синтез атомных ядер.

**Деление ядра.** Деление урана было открыто в 1938 г. Лизе Майтнер, Фрицем Штрассманом и Отто Ганном.

Ядро  $^{235}\text{U}$  возбуждается в результате захвата нейтрона и делится на два ядра, каждое из которых обладает примерно половиной массы исходного ядра (рис. 2.11.2).

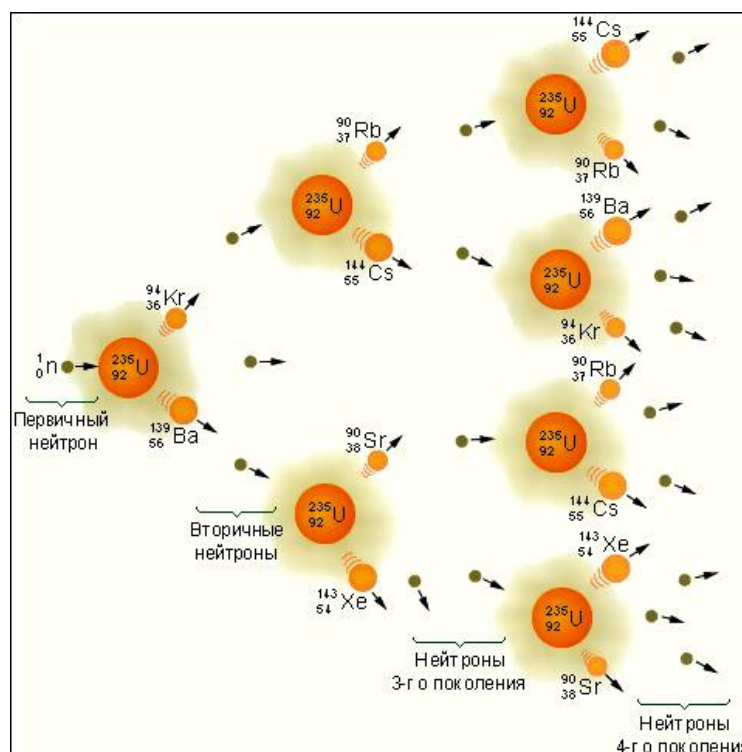
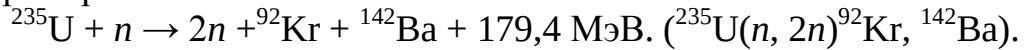


Рис. 2.11.2. Схема цепной реакции деления урана

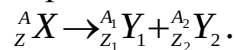
Например:



Кулоновские силы отталкивания сообщают осколкам большую кинетическую энергию, которая превращается в тепловую энергию окружающей среды (200 МэВ/атом, 1 г урана дает столько энергии, сколько потребляет средняя семья в течение 15 месяцев).

Если  $^{235}\text{U}$  поглощает тепловой нейтрон, возникающее при этом ядро  $^{236}\text{U}$  в 85% случаев испытывает деление, в 15% – испускает гамма-кванты и оказывается в основном состоянии. Чтобы разделиться, промежуточное ядро должно обладать для этого достаточной критической энергией, ядро  $^{239}\text{U}$ , полученное при поглощении  $^{238}\text{U}$  нейтрона такой энергией не обладает. Нуклиды, которые могут делиться под действием тепловых нейтронов, называют **делящимися**.

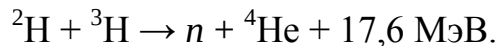
Среди возможных способов распада ядер элементов, начиная с 90-го, присутствует **спонтанное деление** – такие ядра делятся без первоначального поглощения чужого нейтрона. Но вероятность такого распада меньше, чем других. Среднее число вторичных нейтронов равно 2,5.



Вероятность спонтанного деления обычно мала, но с ростом  $Z^2/A$  она возрастает.

Цепная реакция деления характеризуется **коэффициентом размножения  $k$**  нейтронов, который равен отношению числа нейтронов в данном поколении к их числу в предыдущем поколении. Необходимым условием для развития реакции является условие  $k \geq 1$ .

**Ядерный синтез.** В реакции синтеза сливаются два легких ядра в одно, более крупное. Такие реакции характеризуются большими запасами топлива и меньшей опасностью, поэтому когда-нибудь заменят реакции деления ядра в энергетике полностью.



Энергия на 1 нуклон (3,52 МэВ) примерно в 3,5 раза больше, чем для реакции деления. Но законченной технологии соответствующего реактора пока нет.

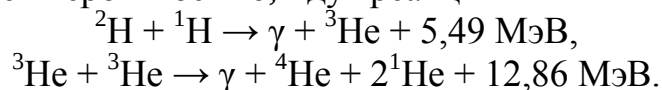
Одна из основных проблем – сообщение топливу достаточной энергии для начала реакции, связанного с преодолением кулоновского отталкивания электронных оболочек атомов ( $10^8$  К). Даже если удастся получить плазму, ее необходимо удерживать в компактном состоянии достаточное время, чтобы реакция осуществилась.

Источником энергии Солнца служат реакции протон-протонного синтеза.



Вероятность такой реакции мала, что ограничивает скорость выделения на Солнце и предопределяет его долгую жизнь.

Далее, с большей вероятностью, идут реакции



## 2.12. Модели ядра

Существует множество моделей атомного ядра, из которых наиболее известны две.

**Капельная модель.** Создана в 1936 г. Н. Бором и Яковом Ильичом Френкелем. Базируется на аналогии в поведении нуклонов в ядре и молекул в капле жидкости. Ядро считается каплей электрически заряженной несжимаемой жидкости, которая подчиняется квантовым законам.

Модель позволила рассчитать энергию связи нуклонов в ядре, объяснила механизм ядерных реакций, но не наличие магических ядер.

**Оболочечная модель.** Создана в 1940-1950 гг. польским физиком Марией Гепперт-Майер и немецким физиком Хансом Йенсеном.

По этой модели отдельные нуклоны движутся в усредненном поле окружающих нуклонов (самосогласованное поле). Состояние отдельного нуклона описывается квантовыми числами. Главному ядерному квантовому числу соответствует определенная оболочка ядра. Нуклоны распределены по ядерным уровням согласно принципу Паули и ядра с заполненными оболочками считаются наиболее устойчивыми (магические ядра).

Эта модель объяснила спины и магнитные моменты ядер, устойчивость магических ядер и другие факты, но не все, поэтому в нее до сих пор вносятся коррективы.

## 2.13. Периодическое изменение свойств химических элементов и их соединений

Периодичность свойств элементов нашла отражение в *периодическом законе и периодической системе Д.И. Менделеева* (1869 г.): химические свойства элементов и их соединений находятся в периодической зависимости от заряда их ядер (в современной формулировке).

Существует несколько вариантов периодической системы: полудлиннопериодный (рис. 2.13.1), длиннопериодный и короткопериодный вариант (рис. 2.13.2). Распределение по группам производится в соответствии с количеством валентных электронов. По рекомендации ИЮПАК группы нумеруются арабскими цифрами от 1 до 18. В короткопериодном варианте группы делятся на главные и побочные.

Горизонтально элементы делятся на периоды (большие и малые) и ряды (четные и нечетные). Все элементы таблицы Менделеева входят в одно из 4-х семейств. Принадлежность химического элемента к тому или иному семейству определяется по местоположению последнего электрона в атоме



| Period | Group 1 | Group 2 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8  | 9  | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|--------|---------|---------|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 1      | 1       | 2       | 1 | 2 |   |   |   |   |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 2      | 1       | 2       | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |    |    |
| 3      | 1       | 2       | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |    |    |
| 4      | 1       | 2       | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |    |    |
| 5      | 1       | 2       | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |    |    |
| 6      | 1       | 2       | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |    |    |
| 7      | 1       | 2       | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |    |    |
| 8      | 1       | 2       | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |    |    |
| 9      | 1       | 2       | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |    |    |
| 10     | 1       | 2       | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |    |    |
| 11     | 1       | 2       | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |    |    |
| 12     | 1       | 2       | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |    |    |
| 13     | 1       | 2       | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |    |    |
| 14     | 1       | 2       | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |    |    |
| 15     | 1       | 2       | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |    |    |
| 16     | 1       | 2       | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |    |    |
| 17     | 1       | 2       | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |    |    |
| 18     | 1       | 2       | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |    |    |
| 19     | 1       | 2       | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |    |    |
| 20     | 1       | 2       | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |    |    |
| 21     | 1       | 2       | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |    |    |
| 22     | 1       | 2       | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |    |    |
| 23     | 1       | 2       | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |    |    |
| 24     | 1       | 2       | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |    |    |
| 25     | 1       | 2       | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |    |    |
| 26     | 1       | 2       | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |    |    |
| 27     | 1       | 2       | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |    |    |
| 28     | 1       | 2       | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |    |    |
| 29     | 1       | 2       | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |    |    |    |    |    |

Термины «лантаноиды» и «актиноиды» предпочтительнее «лантанидов» и «актинидов». Некоторые подгруппы элементов из короткопериодного варианта имеют свои устоявшиеся названия: подгруппа лития – щелочные металлы; подгруппа магния – щелочно-земельные металлы; подгруппа азота – пниктогены; подгруппа кислорода – халькогены; подгруппа фтора – галогены; подгруппа гелия – благородные газы.

63



ли в основном, наименее по энергии состоянию. При этом **валентными электронами** называют те, что расположены на внешних квантовых уровнях, именно они обуславливают химические свойства элементов. У s-элементов валентными считаются электроны с конфигурацией (без учета провалов электронов!)  $ns^{1-2}$  (внешний уровень). У p-элементов –  $ns^2np^{1-6}$  (внешний уровень). У d-элементов –  $(n-1)d^{1-10}ns^2$  (предвнешний и внешний уровень). У f-элементов –  $(n-2)f^{1-14}(n-1)d^1ns^2$  (затронуты предпредвнешний, предвнешний, внешний уровень).

|        |     | Г Р У П П Ы   Э Л Е М Е Н Т О В |                                  |                                 |                                   |                                  |                                  |                                  |                                |                                 |                                   |    |  |                             |  |                      |  |               |  |
|--------|-----|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|----|--|-----------------------------|--|----------------------|--|---------------|--|
| Период | Ряд | I                               |                                  | II                              |                                   | III                              |                                  | IV                               |                                | V                               |                                   | VI |  | VII                         |  | VIII                 |  |               |  |
| 1      | 1   | (H)                             |                                  |                                 |                                   |                                  |                                  |                                  |                                |                                 |                                   |    |  |                             |  | Обозначение элемента |  | Атомный номер |  |
| 2      | 2   | Li<br>Литий<br>3<br>6,939       | Be<br>Бериллий<br>4<br>9,0122    | B<br>Бор<br>5<br>10,811         | C<br>Углерод<br>6<br>12,01115     | N<br>Азот<br>7<br>14,0067        | O<br>Кислород<br>8<br>15,9994    | F<br>Фтор<br>9<br>18,9984        | Ne<br>Неон<br>10<br>20,179     |                                 |                                   |    |  | Li<br>Литий<br>3<br>6,939   |  |                      |  |               |  |
| 3      | 3   | Na<br>Натрий<br>11<br>22,9898   | Mg<br>Магний<br>12<br>24,305     | Al<br>Алюминий<br>13<br>26,9815 | Si<br>Кремний<br>14<br>28,086     | P<br>Фосфор<br>15<br>30,9738     | S<br>Сера<br>16<br>32,064        | Cl<br>Хлор<br>17<br>35,453       | Ar<br>Аргон<br>18<br>39,948    |                                 |                                   |    |  | Относительная атомная масса |  |                      |  |               |  |
| 4      | 4   | K<br>Калий<br>19<br>39,102      | Ca<br>Кальций<br>20<br>40,08     | Sc<br>Скандий<br>21<br>44,956   | Ti<br>Титан<br>22<br>47,90        | V<br>Ванадий<br>23<br>50,942     | Cr<br>Хром<br>24<br>51,996       | Mn<br>Марганец<br>25<br>54,938   | Fe<br>Железо<br>26<br>55,847   | Co<br>Кобальт<br>27<br>58,933   | Ni<br>Никель<br>28<br>58,71       |    |  |                             |  |                      |  |               |  |
|        | 5   | Cu<br>Медь<br>29<br>63,546      | Zn<br>Цинк<br>30<br>65,37        | Ga<br>Галлий<br>31<br>69,72     | Ge<br>Германий<br>32<br>72,59     | As<br>Мышьяк<br>33<br>74,9216    | Se<br>Селен<br>34<br>78,96       | Br<br>Бром<br>35<br>79,904       | Kr<br>Криптон<br>36<br>83,80   |                                 |                                   |    |  |                             |  |                      |  |               |  |
| 5      | 6   | Rb<br>Рубидий<br>37<br>85,47    | Sr<br>Стронций<br>38<br>87,62    | Y<br>Иттрий<br>39<br>88,905     | Zr<br>Цирконий<br>40<br>91,22     | Nb<br>Ниобий<br>41<br>92,906     | Mo<br>Молибден<br>42<br>95,94    | Tc<br>Технеций<br>43<br>[99]     | Ru<br>Рутений<br>44<br>101,07  | Rh<br>Родий<br>45<br>102,905    | Pd<br>Палладий<br>46<br>106,4     |    |  |                             |  |                      |  |               |  |
|        | 7   | Ag<br>Серебро<br>47<br>107,868  | Cd<br>Кадмий<br>48<br>112,40     | In<br>Индий<br>49<br>114,82     | Sn<br>Олово<br>50<br>118,69       | Sb<br>Сурьма<br>51<br>121,75     | Te<br>Теллур<br>52<br>127,60     | I<br>Иод<br>53<br>126,9044       | Xe<br>Ксенон<br>54<br>131,30   |                                 |                                   |    |  |                             |  |                      |  |               |  |
| 6      | 8   | Cs<br>Цезий<br>55<br>132,905    | Ba<br>Барий<br>56<br>137,34      | La*<br>Лантан<br>57<br>138,91   | Hf<br>Гафний<br>72<br>178,49      | Ta<br>Тантал<br>73<br>180,948    | W<br>Вольфрам<br>74<br>183,85    | Re<br>Рений<br>75<br>186,2       | Os<br>Осний<br>76<br>190,2     | Ir<br>Иридий<br>77<br>192,2     | Pt<br>Платина<br>78<br>195,09     |    |  |                             |  |                      |  |               |  |
|        | 9   | Au<br>Золото<br>79<br>196,967   | Hg<br>Ртуть<br>80<br>200,59      | Tl<br>Таллий<br>81<br>204,37    | Pb<br>Свинец<br>82<br>207,19      | Bi<br>Висмут<br>83<br>208,980    | Po<br>Полоний<br>84<br>[210]*    | At<br>Астат<br>85<br>[210]       | Rn<br>Радон<br>86<br>[222]     |                                 |                                   |    |  |                             |  |                      |  |               |  |
| 7      | 10  | Fr<br>Франций<br>87<br>[223]    | Ra<br>Радий<br>88<br>[226]       | Ac**<br>Актиний<br>89<br>[227]  | Rf<br>Резерфордий<br>104<br>[261] | Db<br>Дубний<br>105<br>[262]     | Sg<br>Сибгрий<br>106<br>[263]    | Bh<br>Борий<br>107<br>[262]      | Hs<br>Хассий<br>108<br>[265]   | Mt<br>Майтнерий<br>109<br>[266] | Ds<br>Дармштадтий<br>110<br>[271] |    |  |                             |  |                      |  |               |  |
|        | 11  | Rg<br>Рентгений<br>111<br>[272] | Cn<br>Коперниций<br>112<br>[285] | Nh<br>Нихоний<br>113<br>[286]   | Fl<br>Флеровий<br>114<br>[289]    | Mc<br>Московский<br>115<br>[289] | Lv<br>Ливерморий<br>116<br>[293] | Ts<br>Теннессиин<br>117<br>[294] | Og<br>Оганесон<br>118<br>[294] |                                 |                                   |    |  |                             |  |                      |  |               |  |

|                              |                                  |                              |                                |                               |                               |                                 |                               |                                  |                                 |                              |                                 |                                |                                 |
|------------------------------|----------------------------------|------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| 58<br>Ce<br>Церий<br>140,12  | 59<br>Pr<br>Прометий<br>140,907  | 60<br>Nd<br>Неодим<br>144,24 | 61<br>Pm<br>Прометий<br>[147]* | 62<br>Sm<br>Самарий<br>150,35 | 63<br>Eu<br>Европий<br>151,96 | 64<br>Gd<br>Гадолиний<br>157,25 | 65<br>Tb<br>Тербий<br>158,924 | 66<br>Dy<br>Диспрозий<br>162,50  | 67<br>Ho<br>Гольмий<br>164,930  | 68<br>Er<br>Эрбий<br>167,26  | 69<br>Tm<br>Тулий<br>168,934    | 70<br>Yb<br>Иттербий<br>173,04 | 71<br>Lu<br>Лютеций<br>174,97   |
| 90<br>Th<br>Торий<br>232,038 | 91<br>Pa<br>Протактиний<br>[231] | 92<br>U<br>Уран<br>238,03    | 93<br>Np<br>Нептуний<br>[237]  | 94<br>Pu<br>Плутоний<br>[244] | 95<br>Am<br>Америций<br>[243] | 96<br>Cm<br>Кюрий<br>[247]      | 97<br>Bk<br>Берклий<br>[247]  | 98<br>Cf<br>Калифорний<br>[251]* | 99<br>Es<br>Эйнштейний<br>[254] | 100<br>Fm<br>Фермий<br>[257] | 101<br>Md<br>Менделеев<br>[258] | 102<br>No<br>Нобелий<br>[259]  | 103<br>Lr<br>Лоуренсий<br>[262] |

Рис. 2.13.2. Короткопериодный вариант ПС

Существуют правила, которые облегчают написание электронных формул атомов из первых принципов.

1. Число энергетических уровней или значение главного квантового числа  $n$  равно номеру периода, в котором находится данный элемент.

2. На внешнем энергетическом уровне не может быть более 8 электронов, на предвнешнем – более 18.

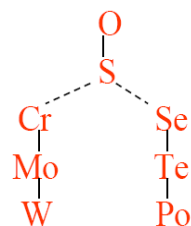
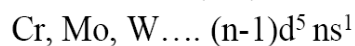
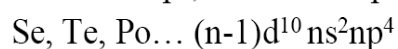
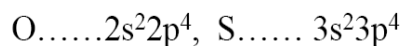
3. У всех элементов 1 и 2 групп число электронов на внешнем энергетическом уровне равно номеру группы.

4. В малых периодах (1, 2, 3), а также в нечетных рядах больших периодов, сумма электронов, находящихся на подуровнях s- и p- внешнего энергетического уровня равна номеру группы.

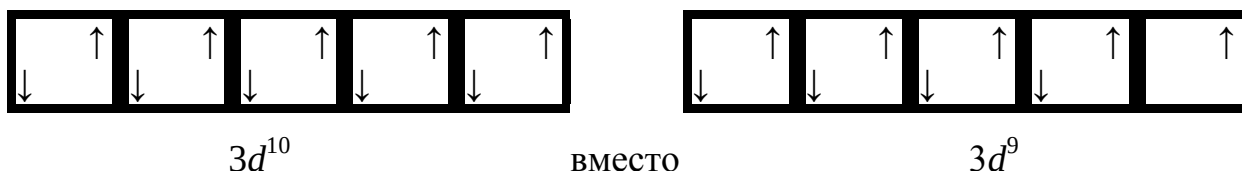
5. В четных рядах больших периодов (начиная с 3 группы) сумма электронов, находящихся на s-подуровне внешнего энергетического уровня и d-подуровне предвнешнего энергетического уровня, равна номеру группы.

Итак, периодичность свойств целиком и полностью объясняется периодичностью заселения электронных уровней. Существуют объединения элементов, называемые полными электронными аналогами – они проявля-

ют сходство химических свойств во всех степенях окисления. Неполные электронные аналоги так же проявляют сходство свойств, но не во всех известных степенях окисления



Такое явление как провал электрона наблюдается у: Cr, Mo, Cu, Ag, Au, Nb, Ru, Rh, Pd, Pt. Например, для меди по правилам Клечковского должна наблюдаться электронная формула  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^2$ , однако в реальности один из электронов с орбитали  $4s$  проваливается на  $3d$ -подуровень и становится более справедливой формула  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ . Причиной этого явления является образование более энергетически выгодной конфигурации в момент провала:



По числу электронов на внешнем энергетическом уровне все элементы в виде простых веществ условно разделяют на металлы, неметаллы и благородные газы.

У металлов на внешнем уровне 1-3 электрона (исключения: H, B, He). Для них характерна положительная степень окисления, не образуют отрицательных ионов. Это  $s$ -,  $d$ -,  $f$ - и некоторые  $p$ -элементы (Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi, Po). У неметаллов 4-7 электронов. Сюда же относятся H и B. Способны образовывать отрицательные ионы. Кроме H, все относятся к  $p$ -элементам. Благородные газы имеют внешнюю конфигурацию  $ns^2 np^6$ , кроме He ( $1s^2$ ). Это,  $p$ -элементы ( $s$ -элемент He).

Рассмотрим, как меняются в зависимости от положения в ПС основные характеристики химических элементов: радиус атомов и ионов, энергия ионизации, энергия сродства к электрону, относительная электроотрицательность и степени окисления элементов.

**Радиусы атомов и ионов.** Атомы и ионы не имеют точного размера вследствие волновой природы электрона. Определяют условные (эффективные) радиусы атомов.

Различают ковалентные, металлические, ван-дер-ваальсовы и ионные радиусы (рис. 2.13.3).

Радиус свободного атома (расстояние от ядра до максимальной электронной плотности внешних орбиталей) можно рассчитать по формуле:

$$r = k(n^2/Z^*).$$

$r$  – радиус атома, пм;  $k$  – эмпирическая постоянная;  $n$  – количество энергетических уровней в атоме;  $Z^*$  – эффективный заряд ядра (кажущийся заряд, действующий на рассматриваемый электрон).

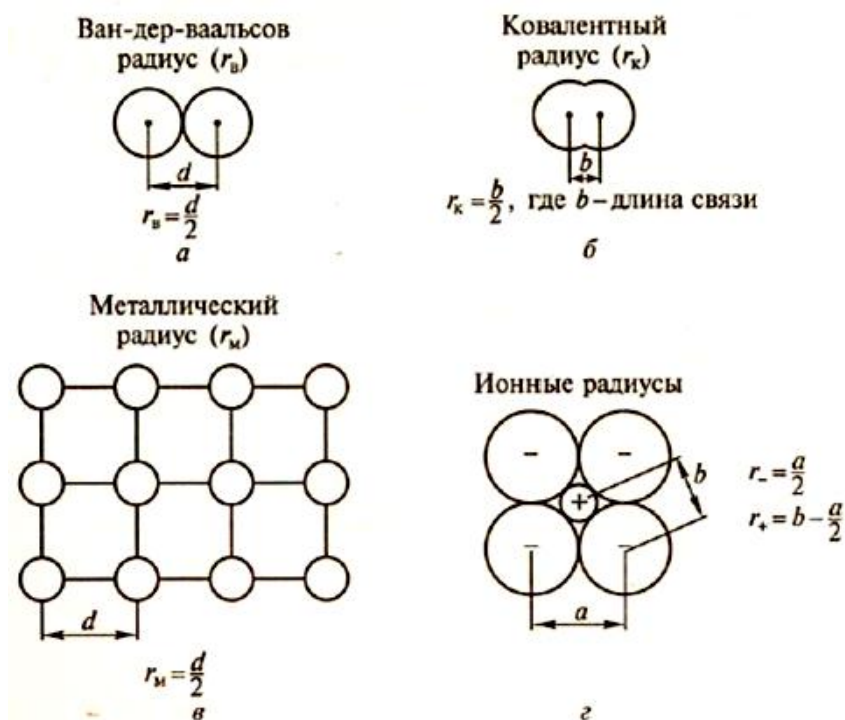


Рис. 2.13.3. Виды радиусов атомов и ионов

Величина  $Z^*$  меньше величины заряда ядра  $Z$ , так как каждый внешний электрон частично экранируется от действия ядра внутренними электронами.

Эффективный заряд ядра определяется путем расчета полного электронного заряда внутри сферы с радиусом, равным расстоянию электрона от ядра. Вообще говоря, эффективный заряд ядра зависит от значений  $n$  и  $l$  интересующего электрона, так как электрон на разных уровнях и подуровнях имеет разные функции радиального распределения, показывающие степень проникновения внешнего электрона под щит внутренних электронов атома (повышение связывания с ядром) и экранирования его же внутренними электронами от ядра (уменьшение связывания с ядром). Именно вследствие этих эффектов перед  $3d$ -орбиталью атома сначала проходит заполнение  $4s$ -орбиталь.

На рис. 2.13.4 для атомов металлов приведены металлические радиусы, для неметаллов – ковалентные. Изменение радиусов носит периодический характер.

В периоде  $r$  уменьшается, так как при одинаковом значении  $n$  эффективный заряд ядра возрастает, силы кулоновского притяжения электронных оболочек к ядру растут.

Резко меняется радиус у *s*- и *p*-элементов, из-за того что у них заполняется внешний уровень.

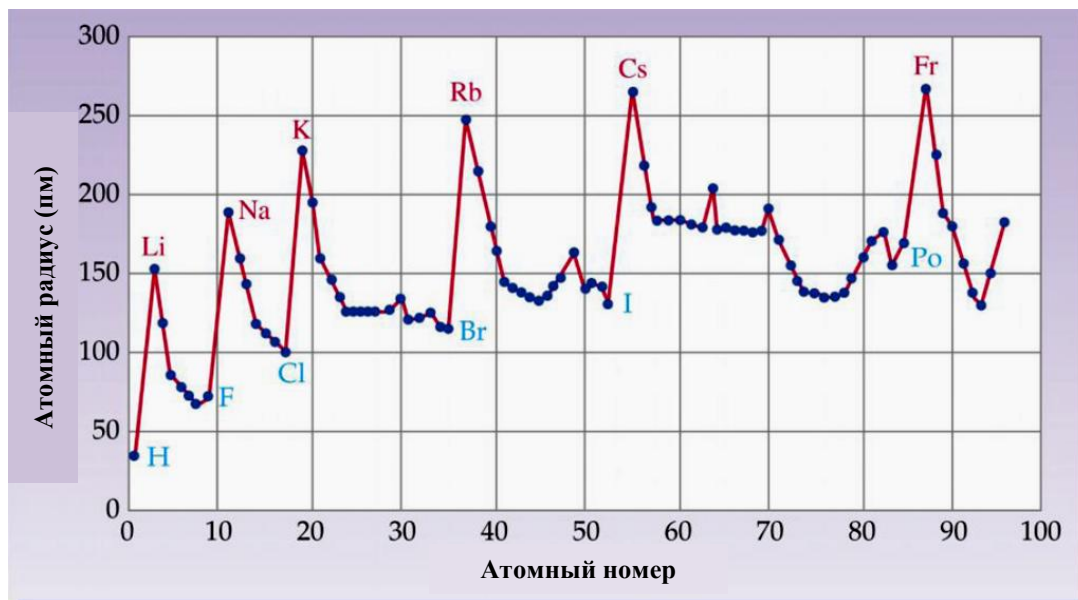
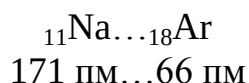
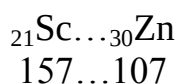


Рис. 2.13.4. Зависимость атомного радиуса от заряда ядра

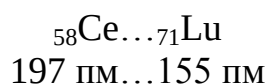
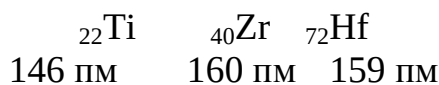
У *d*- и *f*-элементов радиус уменьшается плавно, так как заполняются электронами внутренние оболочки.



Каждый дополнительный законченный внутренний слой электронов экранирует внешние электроны от действия ядра и атом «раздувается», то есть каждый новый период начинается с глобального максимума (He → Li, Ne → Na, Ar → K и так далее). Начало и середина заполнения каждого нового подуровня дают изломы (локальные экстремумы) на графике (Be → B, Ca → Sc, Zn → Ga, As → Se и так далее).

В главной подгруппе *r* увеличивается сверху вниз, так как увеличивается число энергетических уровней в атоме, а эффективный заряд ядра почти не изменяется. Аналогично себя ведут элементы побочной подгруппы 3 группы.

В побочной подгруппе начиная с 4 группы радиус меняется сложным образом, так как у элементов, стоящих после лантана наблюдается *f*-сжатие.



Радиусы ионов отличны от радиусов атомов: для катионов они меньше, для анионов – больше. Чем выше заряд, тем больше различие в радиусе.

|                      |                         |                         |
|----------------------|-------------------------|-------------------------|
| ${}_{11}\text{Na}^0$ | ${}_{11}\text{Na}^+$    |                         |
| 189 пм               | 98 пм                   |                         |
| ${}_{24}\text{Cr}^0$ | ${}_{24}\text{Cr}^{2+}$ | ${}_{24}\text{Cr}^{3+}$ |
| 125 пм               | 84 пм                   | 64 пм                   |

**Энергия ионизации атомов.** Определяется как энергия, требуемая для отрыва и удаления на бесконечное расстояние электрона из нейтрального атома в газообразном состоянии ( $A_{(г)} \rightarrow A^+_{(г)} + e_{(г)}$ ). Можно рассчитать по формуле:

$$I = I_{(H)} \cdot (Z^*/r).$$

$$I_{(H)} = 1312,4 \text{ кДж/моль.}$$

Для многоэлектронных атомов  $I_{(1)} < I_{(2)} < I_{(3)} < \dots$ , так как с увеличением числа отрываемых электронов растет эффективный заряд образующегося иона, который сильнее притягивает оставшиеся электроны.

Энергия ионизации характеризует восстановительную активность нейтрального атома: чем  $I$  ниже, тем легче атом теряет электрон, тем выше его восстановительные свойства.

Эта характеристика также носит периодический характер (рис. 2.13.5).



Рис. 2.13.5. Зависимость энергии ионизации от заряда ядра

В периоде энергия ионизации растет, так как уменьшается радиус и растет эффективный заряд ядра. Локальные минимумы связаны с особенностями электронной конфигурации атомов. Например, первая энергия ионизации уменьшается при начале заполнения  $p$ -орбиталей (В, Al, Ga) и при появлении первой пары электронов на внешних  $p$ -орбиталях (О, S, Se).

Для  $s$ - и  $p$ -элементов величина первой энергии ионизации уменьшается, а для  $d$ -элементов изменяется немонотонно из-за увеличения эффективно-



го заряда ядра при незначительном изменении радиуса, а также степени экранирования внешних электронов внутренними (эффект инертной s-пары).

В подгруппах наблюдается сложная зависимость, определяемая электронным строением и радиусом атомов.

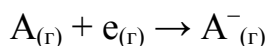
|       |        |        |       |        |
|-------|--------|--------|-------|--------|
| Li    | Na     | K      | Rb    | Cs     |
| 521,1 | 492,15 | 414,95 | 405,3 | 376,35 |

Радиус растет, эффективный заряд ядра падает из-за экранирования внешних электронов внутренними.

|        |       |        |
|--------|-------|--------|
| Cu     | Ag    | Au     |
| 744,98 | 730,5 | 889,73 |

Радиус атома серебра почти равен радиусу атома золота из-за проявления эффекта f-сжатия.

**Энергия сродства к электрону атомов.** Определяется как энергия, которая выделяется или поглощается при присоединении к нейтральному газообразному атому электрона.



Сродство к электрону определяется более всего энергией самой низкой незаполненной (или частично заполненной) орбитали атома в основном состоянии. Атом имеет высокое сродство к электрону, если чужой электрон может разместиться на такой оболочке, где он испытывает воздействие высокого эффективного заряда ядра (элементы в правом верхнем углу периодической таблицы) (рис 2.13.6).

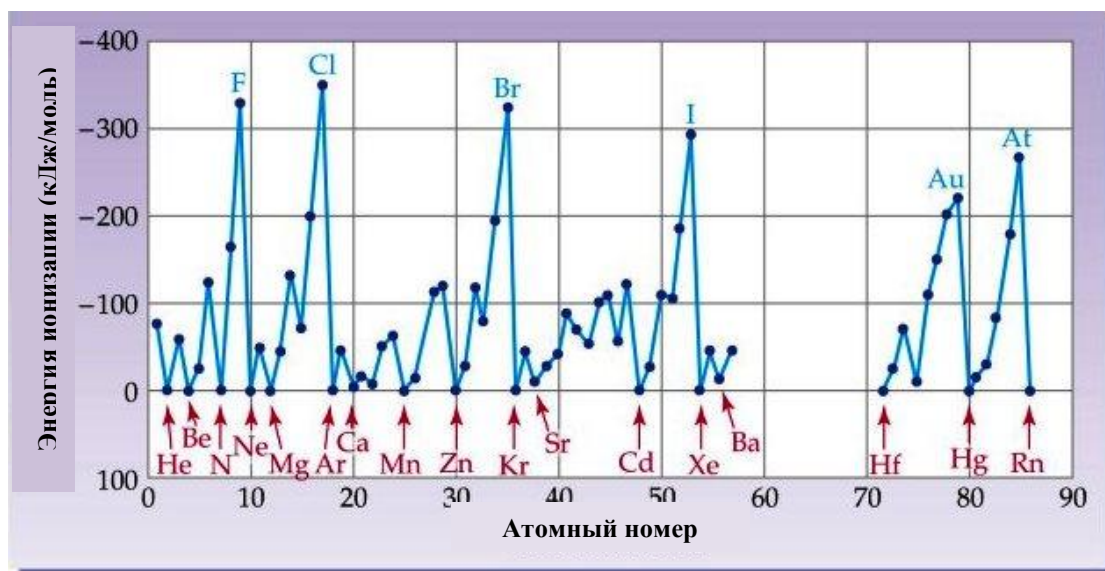


Рис. 2.13.6. Зависимость энергии сродства к электрону от заряда ядра

Вторая энергия сродства к электрону всегда положительна, так как второй электрон испытывает на себе отталкивание первого дополнительного, которое не полностью компенсирует его притяжение к ядру.



В периоде сродство к электрону, как правило, увеличивается (кроме случая атомов с устойчивой конфигурацией электронов ( $4\text{Be } 2s^2$ )). По подгруппам в целом уменьшается, но есть исключения.

Чем легче атом принимает электрон, тем более у него выражены окислительные свойства.

**Относительная электроотрицательность атомов (ЭО).** Американский химик Лайнус Полинг ввел термин электроотрицательность ( $\chi^{\text{П}}$ ) и определил его как способность атома в молекуле оттягивать электроны на себя. Его подход рассматривает ЭО как свойство атома, а не связи, но это свойство атома в молекуле, а не фундаментальное свойство отдельного атома.

ЭО по Полингу рассчитывается следующим образом. Берем два атома – X и Y. Вычисляем для них

$$\Delta D = D(X-Y)_{\text{эксп}} - 0,5[D(X-X) + D(Y-Y)],$$

где  $\Delta D$  – мера ионности связи X–Y;  $D(X-Y)_{\text{эксп}}$ ,  $D(X-X)$ ,  $D(Y-Y)$  – тепловые эффекты реакций диссоциации гетероядерной и соответствующих гомоядерных связей. Далее для попарно составляемых пар атомов различных химических элементов решается уравнение  $\chi^{\text{П}}(Y) - \chi^{\text{П}}(X) = (\Delta D)^{1/2}$ . В результате получается набор самосогласованных величин электроотрицательностей атомов.

Помимо шкалы ЭО Полинга часто используются еще две шкалы: по Малликену и Оллреду-Рохову.

Американский химик Роберт Сандерсон Малликен воспользовался идеей о том, что каждый атом имеет предпочтение иметь в соединении отрицательный или положительный заряд. То есть, ЭО может быть вычислена, исходя из свойств атома, связанных с образованием катионов и анионов – первого потенциала ионизации и сродства к электрону.

$$\chi^{\text{М}} = (I_1 + E_{\text{A1}})/2,$$

где  $I_1$  – первая энергия ионизации атома, эВ;  $E_{\text{A1}}$  – первая энергия сродства к электрону, эВ ( $1\text{эВ} = 96,5 \text{ кДж/моль}$ ). Электроотрицательности атомов по Полингу и Малликену несопоставимы.

Оллред и Рохов разработали шкалу ЭО, основанную на эффективном ядерном заряде атома  $Z^*$ . Соответствующие ЭО, сопоставимые с ЭО по Полингу, вычисляются по уравнению  $\chi^{\text{ОР}} = 3590 \cdot (Z^*/r_{\text{ков}})^2 + 0,744$ , где  $r_{\text{ков}}$  (ковалентные радиусы атомов) даются в пм (рис. 2.13.7).

В периоде ЭО имеет тенденцию увеличиваться, вниз по группам, в целом, она уменьшается.

Чем выше ЭО атома, тем в меньшей степени у него выражены восстановительные способности, и тем в большей – окислительные.

Пользуясь периодической таблицей можно приблизительно определить основные возможные степени окисления элементов. Максимальная степень окисления, в большинстве случаев, равна номеру группы в коротко-

периодном варианте таблицы Менделеева. Исключение – восьмая группа, кислород и фтор, для которых максимальная степень окисления меньше номера группы, а также элементы побочной подгруппы 1-й группы, для которых максимальная СО больше номера группы. Соединения с максимальной СО элементов одной группы, но разных подгрупп (Mn и Cl, например) проявляют сходные химические свойства.

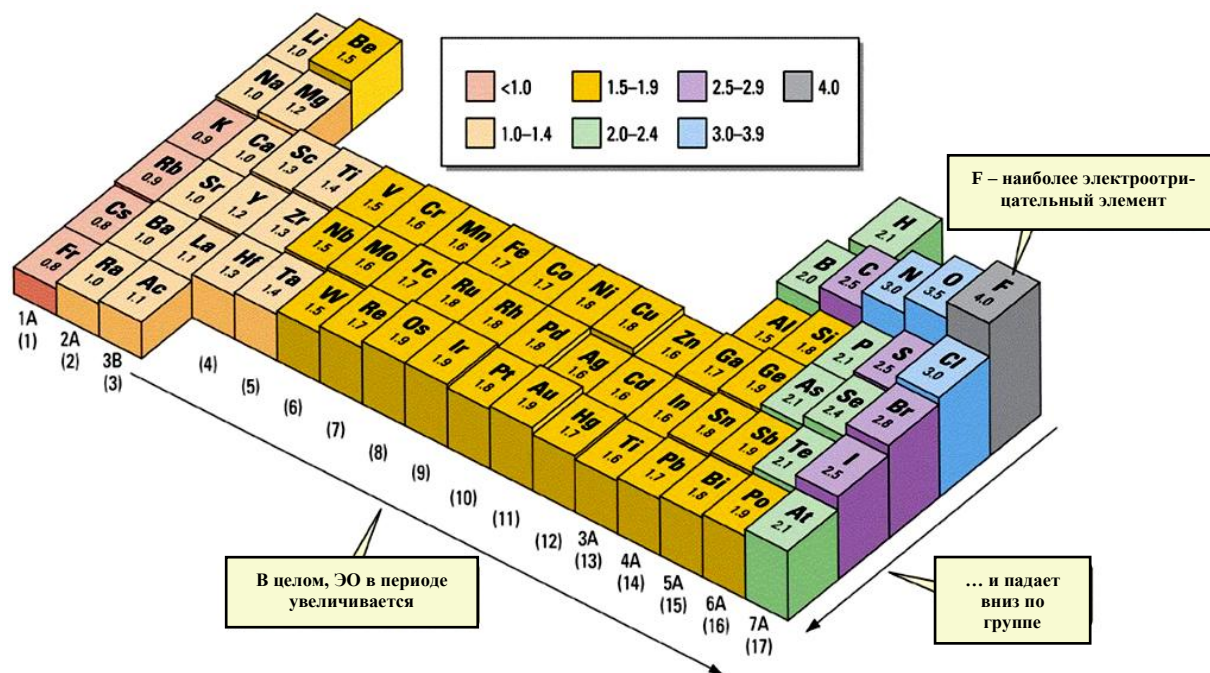


Рис. 2.13.7. Относительная электроотрицательность атома по Полингу

Минимальная отрицательная СО для элементов 4...7 групп главных подгрупп может быть определена как  $8 - N$ , где  $N$  – номер группы.

Кратко рассмотрим два примера исследования химических свойств элементов некоторых групп периодической системы.

**Благородные газы.** Все элементы от He до Rn обладают полностью заполненной валентной конфигурацией  $ns^2$  (He),  $ns^2np^6$  (остальные).

Физические и химические свойства благородных газов обусловлены тем, что это самодостаточные стабильные частицы без неспаренных электронов. Однако для Xe и Kr наличие октета электронов не означало полной потери химической активности. На их внешнем уровне наличествуют неподеленные электронные пары и вакантные орбитали, которые могут участвовать в образовании комплексных соединений и электронизбыточных соединений с фтором. В этом им помогает то, что радиус атомов этих элементов и экранирование валентных электронов от действия ядра внутренними электронами достаточны для ослабления электростатической связи внешних электронов с ядром.

Химическая инертность этих элементов, наличие между атомами только слабых ван-дер-ваальсовых связей обусловили их агрегатное состояние при обычных условиях.

**Щелочные и щелочноземельные металлы.** Для них характерна конфигурация  $ns^1$  или  $ns^2$  на осто́ве инертного газа. При комнатной температуре все вещества являются твердыми, но их температуры плавления низки (примерно, 300...450 °C), так как межмолекулярная металлическая связь в данном случае слаба.

Щелочные и щелочноземельные металлы имеют низкие энергии ионизации, что обусловлено получением в результате ионизации ионов со структурой инертных газов и, далее, выгодных энергетически ионных соединений. Таким образом, эти группы элементов являются лучшими восстановителями в периодической системе.

Радиус увеличивается от лития до цезия (1-я группа) и от магния до бария (2-я группа). Радиусы соответствующих элементов 7-го периода меньше ожидаемых из-за лантаноидного сжатия.

Энергии ионизации и энергии сродства к электрону уменьшаются (рост восстановительной активности и уменьшение окислительной активности) вниз по группам. Соответственно, в том же направлении падает электроотрицательность. Таким образом, лучшим восстановителем в ПС является цезий.

### 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

**Химическая связь** – это вид межатомных взаимодействий в молекулах, ионах, кристаллах, приводящий к понижению общей энергии системы. При всем многообразии химических связей их природа едина и носит электростатический характер.

Основные виды химической связи (по распределению электронной плотности между взаимодействующими атомами):

- ковалентная – внутримолекулярная связь между атомами, осуществляемая за счет общих пар электронов;
- ионная – связь между ионами, образовавшимися при переходе электрона от одного атома к другому;
- металлическая – связь между атомами металлов в твердой фазе;
- водородная – межмолекулярная связь между положительно заряженным атомом водорода одной молекулы и отрицательно заряженным атомом неметалла другой молекулы;
- ван-дер-ваальсова – межмолекулярная связь, притяжение дипольных моментов молекул (постоянных или индуцированных).

Ковалентная и ионная связи являются базовыми типами связи.

#### 3.1. Параметры химической связи

**Энергия и длина связи.** При сближении двух атомов Н (один стоит в позиции «0», другой движется к нему по оси расстояний между ядрами) на некотором расстоянии начинается взаимодействие электрона первого атома с ядром второго, и взаимодействие электрона второго атома с ядром первого. Это взаимодействие растет и понижает энергию системы до некоторого предела  $D_e$ , при дальнейшем сближении атомов энергия системы резко увеличивается из-за взаимного отталкивания ядер (рис. 3.1.1).

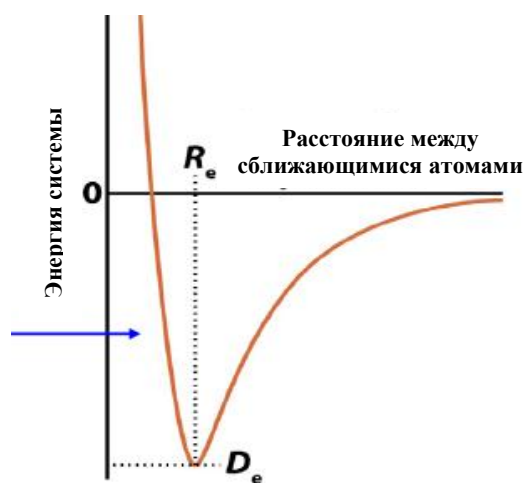


Рис. 3.1.1. Энергетическая диаграмма системы двух атомов

Расстояние  $R_e$ , при котором система имеет наименьшую энергию, соответствует **длине химической связи**, а соответствующая ему энергия  $E_{св} = -D_e$  называется **энергией связи**.

Энергия связи молекулы характеризует прочность молекулы. Например, в молекуле воды для разрыва связей с образованием атомов ( $H_2O = 2H + O$ ) необходима энергия, равная 928 кДж/моль. Учитывая наличие двух связей О–Н, энергию каждой из них можно считать равной 464 кДж/моль.

Длина химической связи является одной из геометрических характеристик молекул. Кроме этого молекула характеризуется энергией ионизации, определяющей прочность связи электрона, магнитным моментом, указывающим на количество неспаренных электронов в молекуле и дипольным моментом, определяющим полярность молекулы.

**Валентный угол.** Это угол между прямыми, проходящими через ядра атомов, связанных химической связью.



При простом сближении молекул также возникают особые физико-химические связи – межмолекулярные, которые гораздо менее прочны. При их разрыве изменяются не сами вещества, а их агрегатное состояние.

### 3.2. Методы описания ковалентной химической связи.

#### Особенности ковалентной связи

Механизм образования химической связи может быть смоделирован различными способами.

**Структуры Льюиса и метод Гиллеспи.** Наиболее простое описание ковалентной химической связи было дано американцем Гильбертом Нильтоном Льюисом в 1916 г. Он предположил, что ковалентная связь образуется тогда, когда два соседних атома образуют общую поделенную электронную пару (ПЭП), иногда таких пар образуется несколько, и тогда связь является кратной. Пары валентных электронов, не принимающие участия в образовании связи, он назвал неподеленными (НЭП), такие пары влияют на форму молекулы и ее химические свойства.

Существование молекул Льюис объяснил на основе **правила октета**: каждый атом делит электроны с соседним атомом для достижения полной валентной оболочки с 8-мью электронами.

#### Построение структуры Льюиса:

- рассчитайте число электронов, которые нужно включить в структуру путем сложения всех валентных электронов атомов;
- напишите химические символы элементов так, чтобы их расположение показывало, как они связаны между собой;
- распределите электроны по парам так, чтобы по одной паре электронов располагалось между связанными атомами, а затем добавляйте электронные пары, пока каждый атом не получит октет валентных электронов.

На рис. 3.2.1 представлены структуры Льюиса некоторых простых молекул и ионов.

Льюисовские структуры, кроме самых простых случаев, не отражают форму молекулы, а дают только схему связей и расположение неподеленных электронных пар.

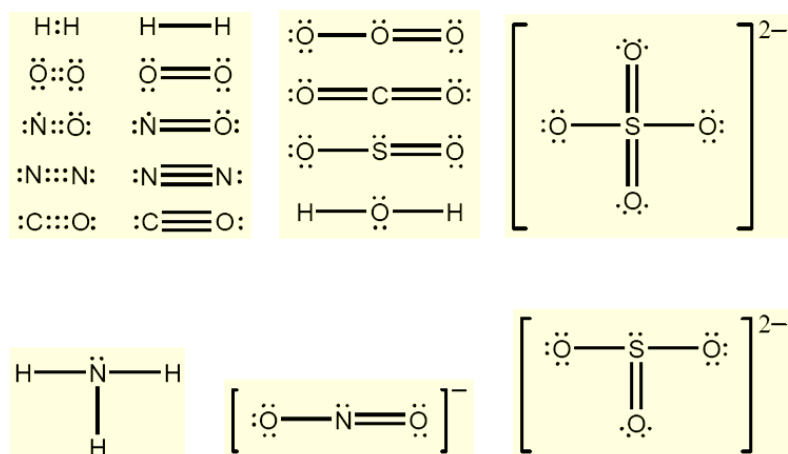


Рис. 3.2.1. Льюисовские структуры некоторых частиц

Единственная структура Льюиса часто неадекватно описывает молекулу, например, льюисовская структура  $\text{O}_3$  предполагает, что две связи здесь различны, тогда как они в реальности одинаковы. Это противоречие преодолевает **концепция резонанса**, в которой реальная структура молекулы рассматривается как суперпозиция всех возможных структур для данного расположения атомов (рис. 3.2.2).

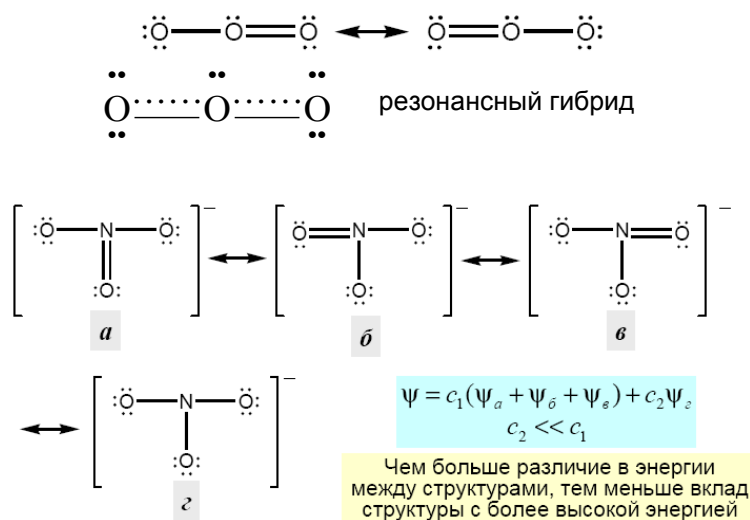


Рис. 3.2.2. Приложение концепции резонанса

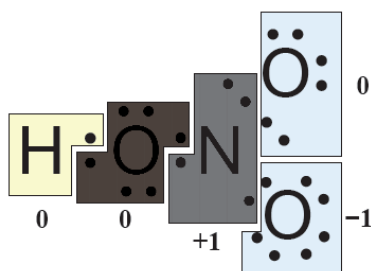
Следствия резонанса:

- усреднение характеристик связей в молекуле;
- энергия гибрида меньше, чем у любой из льюисовских структур.

Структуры с различной энергией тоже вносят вклад в резонансную форму, но чем больше различие в энергии форм, тем меньше вклад структуры с более высокой энергией в гибрид.

Значимость каждой резонансной структуры можно определить, рассчитав формальные заряды ее атомов.





**Формальный заряд** – заряд, который имел бы атом в предположении строго ковалентного связывания, при условии, что электроны каждой обобществленной пары поделены поровну между атомами. При этом каждая НЭП целиком относится к собственному атому.

$$f = V - L - 1/2P,$$

где  $V$  – число валентных электронов исходного атома;  $L$  – число неподеленных электронов атома;  $P$  – число обобществленных электронов у атома в молекуле. Суммарный формальный заряд в льюисовской структуре должен быть равен полному заряду частицы (0 для молекулы).

Наименьшей энергией обладает та льюисовская структура, у которой:

- формальные заряды атомов минимальны;
- на самом электроотрицательном атоме сосредоточен наиболее отрицательный заряд, а на наименее электроотрицательном – наиболее положительный заряд.

Элементы второго периода подчиняются правилу октета в большинстве случаев, но элементы следующих периодов отклоняются от него. Например, в молекуле  $\text{SF}_6$  атом серы должен иметь в окружении двенадцать электронов, если каждый атом фтора образует с центральным атомом серы электронную пару.

Такие частицы были названы гипервалентными, они во всех резонансных структурах требуют расширенного октета электронов (рис. 3.2.3). Существование таких частиц можно объяснить задействованием для образования ковалентных связей незанятых  $d$ -орбиталей внешнего уровня атома. Но более вероятной причиной могут быть геометрические затруднения при расположении более четырех атомов вокруг маленького центрального атома какого-либо из элементов второго периода.

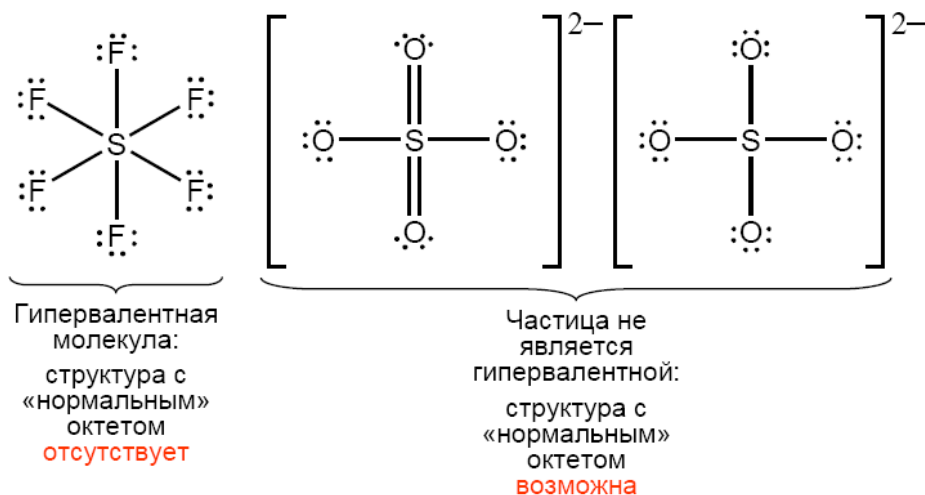


Рис. 3.2.3. Гипервалентные и «псевдогипервалентные» частицы

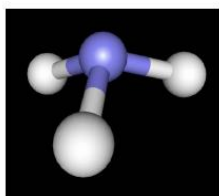
В некоторых соединениях атом может находиться в окружении такого количества атомов, которое превышает его нормальное координационное число, но при этом связывание не требует непременно образования поделенных электронных пар, например, в случае восьмикоординированного углерода в  $\text{Be}_2\text{C}$ . Такие частицы принято называть гиперкоординационными. Это соединения каркасного типа и кластеры, металлические бориды и карбиды.

Идеи Льюиса успешно применяются в различных моделях, предсказывающих пространственное строение молекул.

**Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО).** Это расширение идей Льюиса несколькими исследователями, в частности канадцем Рональдом Гиллеспи.

Основное предположение модели: области повышенной электронной плотности (ПЭП, НЭП, кратные связи) располагаются максимально далеко друг от друга, чтобы электростатическое отталкивание было минимальным.

При этом следует иметь в виду, что в ряду  $\text{НЭП/НЭП} \rightarrow \text{НЭП/ПЭП} \rightarrow \text{ПЭП/ПЭП}$  сила отталкивания уменьшается. Наличие двух таких областей дает линейную форму электронной плотности; трех областей – плоскую треугольную форму электронной плотности; четырех областей – тетраэдрическую форму электронной плотности; пяти областей – тригонально-бипирамидальную форму электронной плотности; шести областей – октаэдрическую форму электронной плотности.



$$\angle \text{H}-\text{N}-\text{H} = 107.3^\circ$$

Следует помнить о том, что название реальной формы молекулы определяется расположением атомов, а не областей с повышенной электронной плотностью. К примеру, для молекулы аммиака форма электронной плотности – тетраэдр (областями заняты и центр, и вершины фигуры), а форма молекулы – тригональная пирамида (реальные атомы занимают три вершины тетраэдра из четырех и центр).

При выборе между экваториальным и аксиальным положением НЭП в тригональной пирамиде, она занимает экваториальное положение, так как при этом она меньше отталкивается поделенными электронными парами.

Конфигурации молекул, определяемые по Гиллеспи указаны на рисунке 3.2.4.

У метода Гиллеспи существуют ограничения:

- неприменимость к большинству соединений  $s$ - и  $d$ -элементов;
- неприменимость к соединениям с существенной долей ионности связи;
- невозможность предсказания стереохимической инертности электронной пары.

Некоторые основные геометрические формы молекул характеризуются ненамного меньшим отталкиванием, чем возможное альтернативное расположение атомов и молекула может иметь альтернативную форму, если существуют другие факторы, говорящие в пользу такой формы. Например, квадратная пирамида не намного выше по энергии, чем тригональная пирамида.

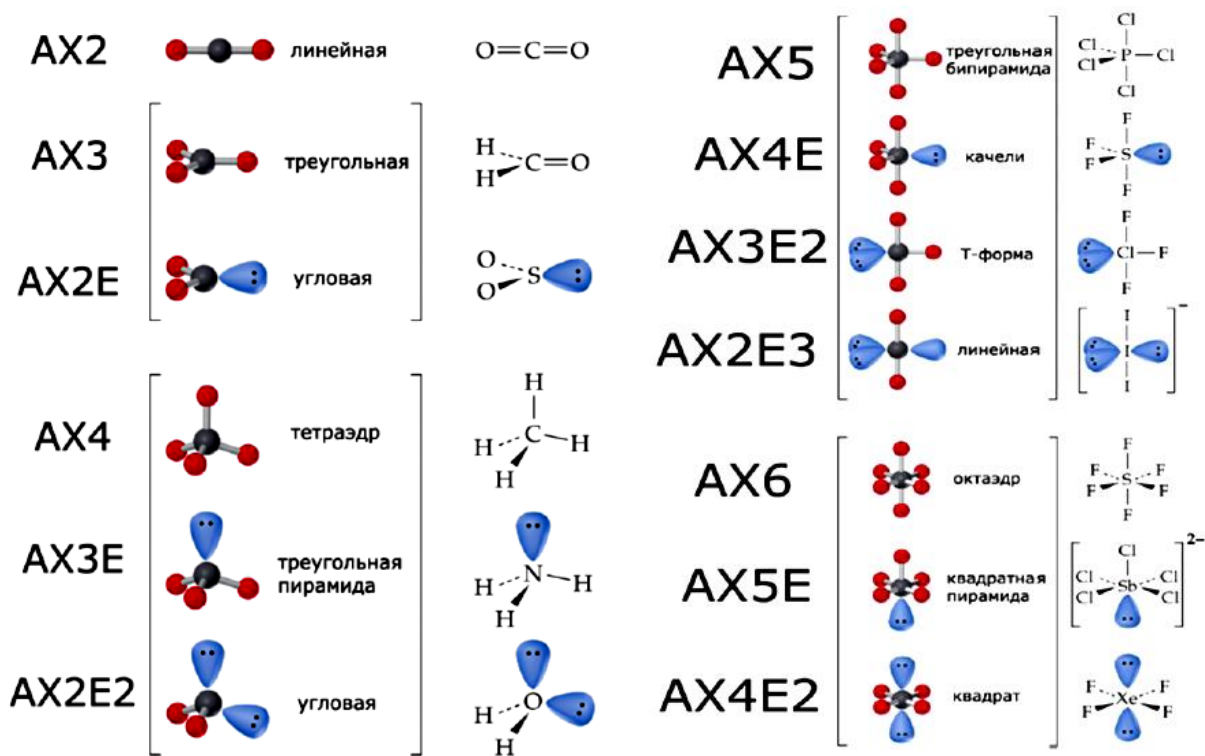


Рис. 3.2.4. Конфигурации молекул согласно методу ОЭПВО

Основная форма для семи областей с повышенной электронной плотностью предсказывается плохо, так как подходящие конформации близки по энергии.

Кроме того, НЭП тяжелых элементов *p*-блока в меньшей степени влияют на форму молекулы. Например, ионы  $\text{SeF}_6^{2-}$  и  $\text{TeF}_6^{2-}$  имеют октаэдрическое строение, несмотря на присутствие НЭП на атомах селена и теллура. Такие НЭП называются стереохимически инертными.

**Метод валентных связей (ВС).** Это первая квантово-механическая теория ковалентной связи. Постепенно вытесняется методом молекулярных орбиталей, но многие ее идеи применяются до сих пор.

Разрабатывали метод ВС многие исследователи, но самый большой вклад был сделан американцем Лайнусом Полингом.

Метод валентных связей рассматривает химическую связь как результат притяжения ядер двух соседних атомов к одной или нескольким общим для них электронным парам, между электронами которых дополнительно

осуществляется обменное взаимодействие при условии их антипараллельности (возникает двухэлектронная, двухцентровая связь –  $2e$ ,  $2c$ ). Наглядно можно представить образование связи по методу ВС, как повышение вероятности нахождения электронов в пространстве между атомами.

Существуют два механизма образования ковалентной связи: обменный и донорно-акцепторный, разберем первый из них.

*Обменный механизм образования ковалентной связи.* 1927 г. уравнение Шрёдингера было решено для молекулы водорода немецкими физиками Вальтером Гейтлером и Фрицем Лондоном. Это была первая удачная попытка применения квантовой механики к решению проблем химической связи. Их работа заложила основы метода валентных связей (ВС).

Результаты расчета можно представить графически в виде зависимостей сил взаимодействия между атомами (рис. 3.2.5 *а*) и энергии системы (рис. 3.2.5 *б*) от расстояния между ядрами атомов водорода. Результирующая (для случая антипараллельных спинов электронов) сил притяжения (см. рис. *а*, кривая I) и отталкивания (кривая II) представлена кривой III. Сначала преобладают силы притяжения, затем – отталкивания. Когда расстояние между ядрами становится равным  $r_0$ , сила притяжения уравновешивается силой отталкивания. Равновесию сил соответствует минимальная энергия системы (см. рис. 1, *б*, кривая IV) и, следовательно, наиболее устойчивое состояние. Глубина «потенциальной ямы» представляет энергию связи  $E_{\text{H-H}}^0$  в молекуле  $\text{H}_2$  при абсолютном нуле. Однако при реальных температурах на разрыв связи требуется несколько меньшая энергия  $E_{\text{H-H}}$ . Разность этих энергий в молекуле  $\text{H}_2$  является энергией колебаний атомов водорода ( $E_{\text{кол}} = E_{\text{H-H}}^0 - E_{\text{H-H}}$ ).

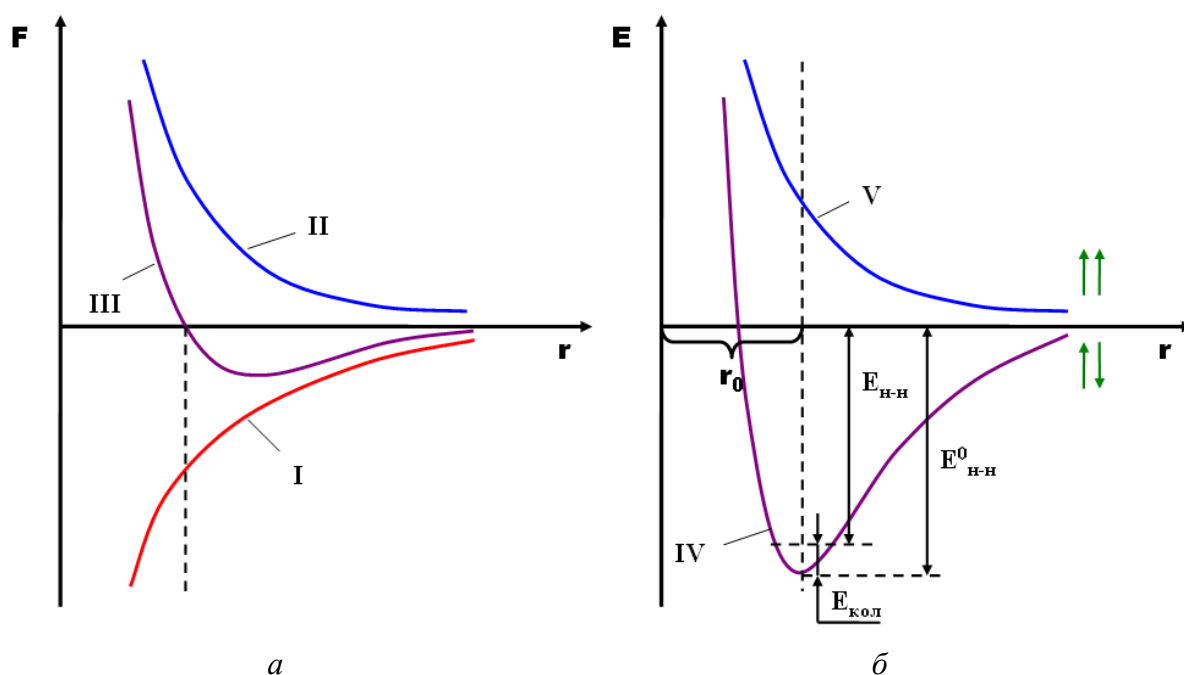


Рис. 3.2.5. Обменный механизм образования ковалентной связи

При сближении двух атомов водорода, содержащих электроны с параллельными спинами, энергия системы постоянно увеличивается (см. рис. 3.2.5, б, кривая V) и связь не образуется.

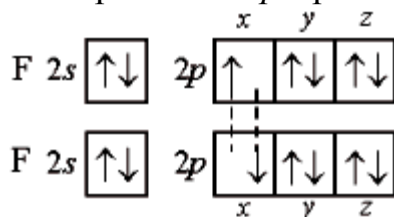
Таким образом, между ядрами появляется область с высокой плотностью электронного облака – избыточного отрицательного заряда, который стягивает положительно заряженные ядра.

Одним из важнейших понятий метода ВС является валентность. Численное значение валентности в методе ВС определяется числом ковалентных связей, которые атом образует с другими атомами. Если учитывать только обменный механизм, валентность атома определяется числом его неспаренных электронов.

Для молекул более сложных, чем  $H_2$ , принципы расчета остаются неизменными. К образованию связи приводит взаимодействие пары электронов с противоположными спинами, но с волновыми функциями одинакового знака, которые суммируются. Результатом этого является увеличение электронной плотности в области перекрывания электронных облаков и стягивание ядер.

Основными отличиями ковалентной связи являются направленность и насыщаемость. Рассмотрим примеры, поясняющие эти понятия.

В молекуле фтора  $F_2$  связь образована  $2p$ -орбиталями атомов фтора:



Наибольшая плотность электронного облака у  $2p$ -орбитали в направлении оси симметрии. Если неспаренные электроны атомов фтора находятся на  $2p_x$ -орбиталях, связь осуществляется в направлении оси  $x$  (рис. 3.2.6). На  $2p_y$ - и  $2p_z$ -орбиталях находятся неподделенные электронные пары, не участвующие в образовании связей (на рисунке заштрихованы).

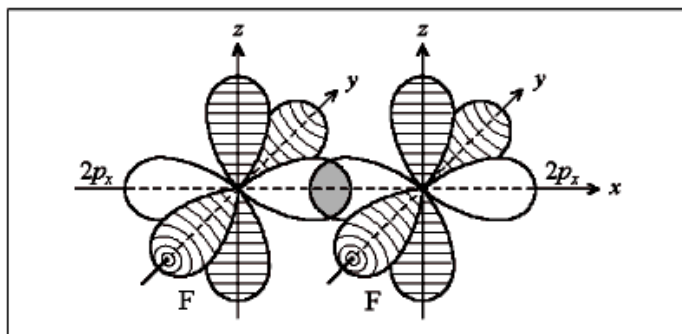
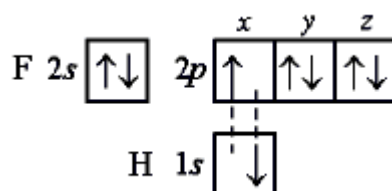


Рис. 3.2.6. Образование молекулы  $F_2$

В молекуле фтороводорода  $HF$  связь образована  $1s$ -орбиталью атома водорода и  $2p_x$ -орбиталью атома фтора:



Направленность связи в этой молекуле определяется ориентацией  $2p_x$ -орбитали атома фтора (рис. 3.2.7). Перекрывание происходит в направлении оси симметрии  $x$ . Любой другой вариант перекрывания энергетически менее выгоден.

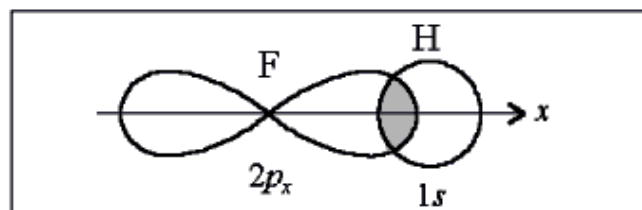
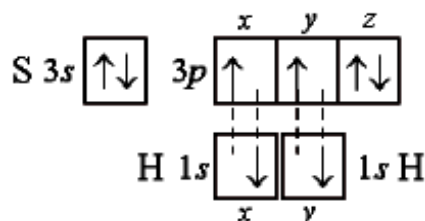


Рис. 3.2.7. Образование молекулы HF

Более сложные  $d$ - и  $f$ -орбитали также характеризуются направлениями максимальной электронной плотности вдоль осей их симметрии.

Направленность связи также хорошо иллюстрирует пример молекулы сероводорода  $\text{H}_2\text{S}$ :



Поскольку оси симметрии валентных  $3p$ -орбиталей атома серы взаимно перпендикулярны, то следует ожидать, что молекула  $\text{H}_2\text{S}$  должна иметь уголковую структуру с углом между связями S–H  $90^\circ$  (рис. 3.2.8). Действительно, угол близок к расчетному и равен  $92^\circ$ .

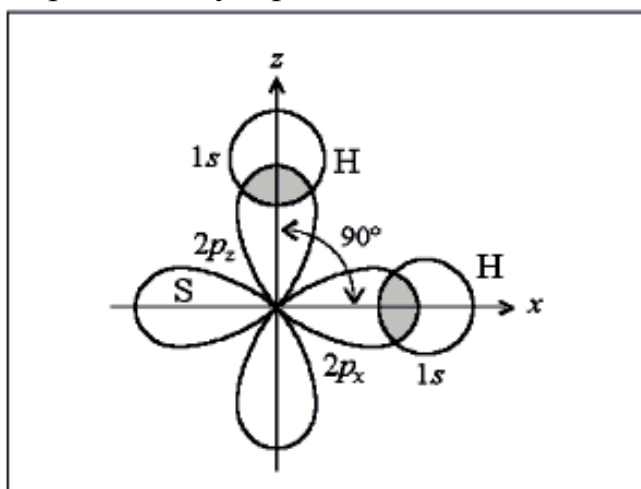


Рис. 3.2.8. Образование молекулы  $\text{H}_2\text{S}$



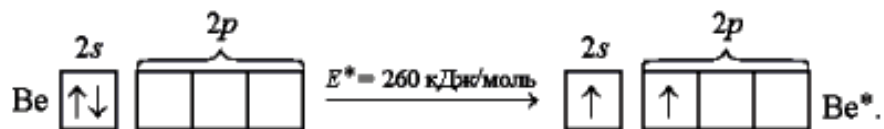
Таким образом, направленность – одно из основных свойств ковалентной связи.

Очевидно, что число ковалентных связей не может превышать числа образующих связи электронных пар, с этим связано свойство насыщаемости ковалентной связи. Однако насыщенность означает также, что если атом имеет некоторое количество неспаренных электронов, то все они должны участвовать в образовании ковалентных связей. При образовании каждой дополнительной связи выделяется дополнительная энергия. Поэтому все валентные возможности, как правило, реализуются полностью.

Поэтому устойчива молекула  $\text{H}_2\text{S}$ , а не частица  $\text{HS}\cdot$ , где имеется нереализованная связь (неспаренный электрон обозначают точкой). Частицы, содержащие неспаренные электроны, называют **свободными радикалами**. Они чрезвычайно реакционноспособны и вступают в реакции с образованием соединений, содержащих насыщенные связи.

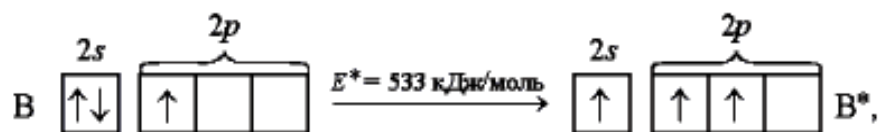
*Возбуждение атомов (рост ковалентности).* Рассмотрим валентные возможности по обменному механизму некоторых элементов 2-го и 3-го периодов периодической системы.

Атом бериллия на внешнем квантовом уровне содержит два спаренных 2s-электрона. Неспаренных электронов нет, поэтому бериллий должен иметь нулевую валентность. Однако в соединениях он двухвалентен. Это можно объяснить возбуждением атома, заключающимся в переходе одного из двух 2s-электронов на 2p-подуровень:

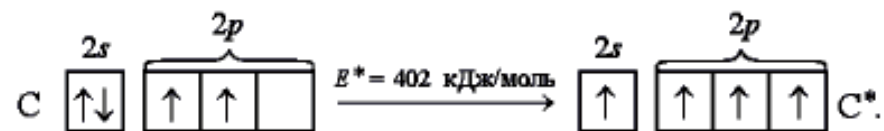


При этом затрачивается энергия возбуждения  $E^*$ , соответствующая разности энергий 2p- и 2s-подуровней.

При возбуждении атома бора его валентность увеличивается от 1 до 3:



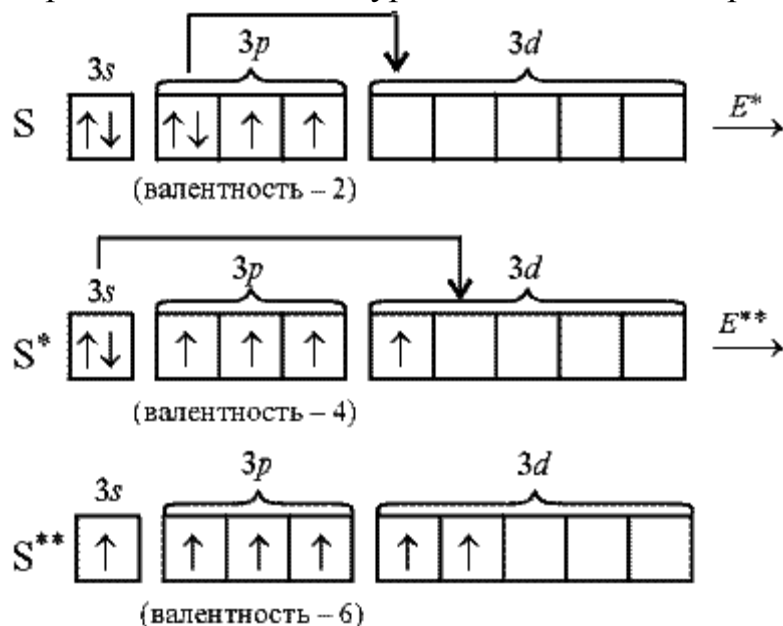
а у атома углерода – от 2 до 4:



На первый взгляд может показаться, что возбуждение противоречит принципу наименьшей энергии. Однако в результате возбуждения возникают новые, дополнительные связи, за счет чего энергия выделяется.

Если принцип наименьшей энергии не соблюдается, то есть если  $E_{дон.св} < E^*$ , то возбуждение не происходит. Так, энергетически невыгодным оказывается возбуждение атомов элементов 2-го периода за счет перехода электронов со второго на третий квантовый уровень.

Например, кислород по этой причине только двухвалентен. Однако электронный аналог кислорода – сера – имеет большие валентные возможности, поскольку на третьем квантовом уровне есть  $3d$ -подуровень, а разность энергии между  $3s$ -,  $3p$ - и  $3d$ -подуровнями несравненно меньше, чем между вторым и третьим квантовыми уровнями атома кислорода:



По этой же причине элементы 3-го периода – фосфор и хлор – проявляют переменную валентность в отличие от их электронных аналогов во 2-м периоде – азота и фтора.

У гелия и неона (1-й и 2-й периоды), имеющих заверченный внешний квантовый уровень, химических соединений не обнаружено, и только они являются истинно инертными газами.

*Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи.* Пара электронов с антипараллельными спинами, образующая связь, может быть получена не только по обменному механизму, предусматривающему участие электронов обоих атомов, но и по иному механизму, называемому донорно-акцепторным: один атом (донор) предоставляет для образования связи неподеленную пару электронов, а другой (акцептор) – вакантную квантовую ячейку (рис. 3.2.9).

Результат по обоим механизмам получается одинаковый.

Образование химической связи по донорно-акцепторному механизму расширяет валентные возможности атомов: валентность определяется не только числом неспаренных электронов, но и числом неподеленных элек-

тронных пар и вакантных квантовых ячеек, участвующих в образовании связей. Так, в приведенном примере валентность азота равна четырем.

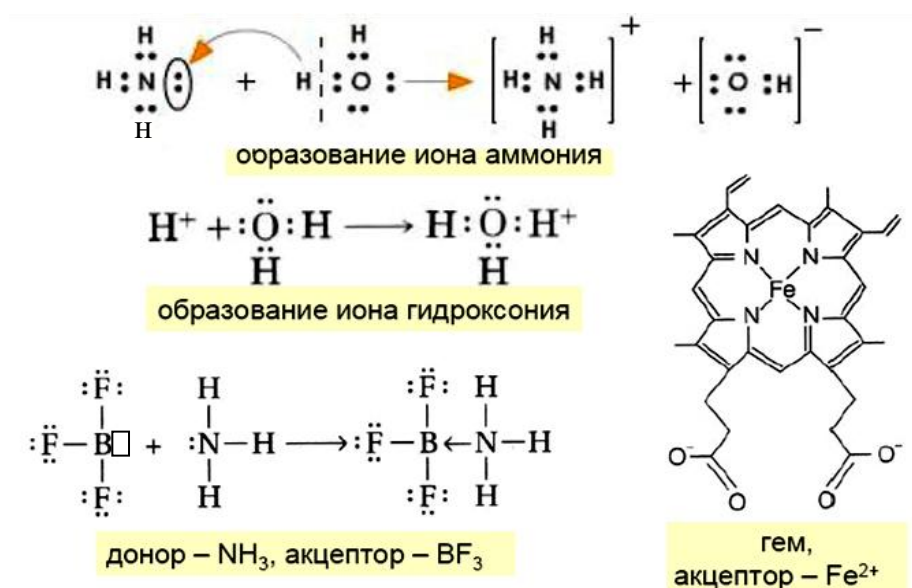


Рис. 3.2.9. Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи

**Кратность связи.  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи.** Связь между двумя атомами может осуществляться не только одной, но и несколькими электронными парами. Именно числом этих электронных пар и определяется в методе ВС кратность – одно из свойств ковалентной связи. Например, в молекуле этана  $\text{C}_2\text{H}_6$  связь между атомами углерода одинарная (однократная), в молекуле этилена  $\text{C}_2\text{H}_4$  – двойная, а в молекуле ацетилена  $\text{C}_2\text{H}_2$  – тройная. Некоторые характеристики этих молекул приведены в табл. 3.2.1.

Таблица 3.2.1

Параметры различных по кратности связей

| Молекула                         | Характеристики связи |                   |           |
|----------------------------------|----------------------|-------------------|-----------|
|                                  | Кратность            | Энергия, кДж/моль | Длина, нм |
| $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ | 1                    | 264               | 0,154     |
| $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ | 2                    | 423               | 0,135     |
| $\text{HC}\equiv\text{CH}$       | 3                    | 536               | 0,120     |

С увеличением кратности связи, как и следовало ожидать, уменьшается ее длина. Кратность связи увеличивается дискретно, то есть в целое число раз, поэтому, если бы все связи были одинаковы, энергия также увеличилась бы в соответствующее число раз. Однако, как видно из таблицы, энергия связи растет менее интенсивно, чем кратность. Следовательно, связи неравноценны. Это можно объяснить различием геометрических способов перекрывания орбиталей (рис. 3.2.10).

Связь, образованная перекрыванием электронных облаков по оси, проходящей через ядра атомов, называется  **$\sigma$ -связью**.

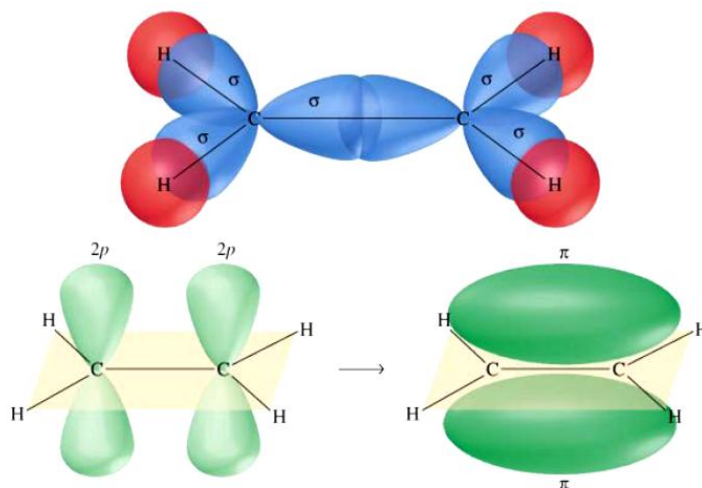


Рис. 3.2.10. Схемы образования  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей

Если в образовании связи участвует  $s$ -орбиталь, то может образоваться только  $\sigma$ -связь. При участии в образовании связи  $p$ -орбитали и  $d$ -орбитали перекрывание по  $\sigma$ -типу осуществляется только в направлении наибольшей плотности электронных облаков. Поэтому при образовании связи такой способ всегда реализуется в первую очередь (рис. 3.2.11). Следовательно, если связь одинарная, то это обязательно  $\sigma$ -связь, если кратная, то одна из связей непременно  $\sigma$ -связь.

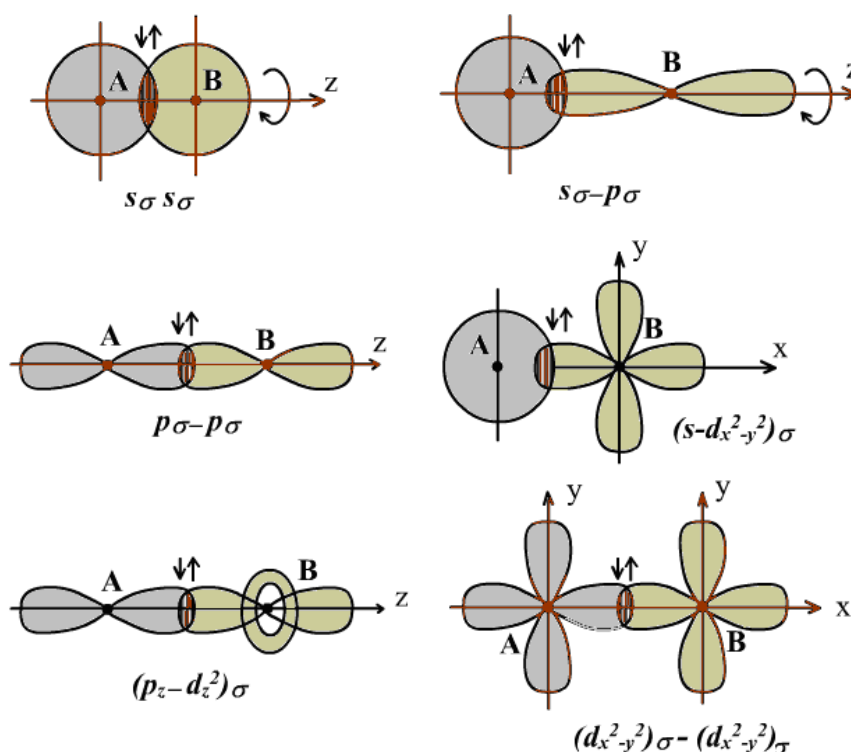


Рис. 3.2.11. Примеры образования  $\sigma$ -связей

В кратных связях вторая и третья связи должны быть образованы другим геометрическим способом перекрывания электронных облаков.

Связь, образованная перекрыванием электронных облаков по обе стороны от оси, проходящей через ядра атомов, называется  **$\pi$ -связью** (рис. 3.2.12). Такое перекрывание энергетически менее выгодно, чем по  $\sigma$ -типу. Оно осуществляется периферийными частями электронных облаков с меньшей электронной плотностью. В этом и заключена причина нелинейного увеличения энергии связи в сравнении с увеличением кратности.

Наиболее слабые связи образуются при плоскостном перекрывании  $d$ -орбиталей атомов в 4-х областях. Они называются  **$\delta$ -связями** (рис. 3.2.13).

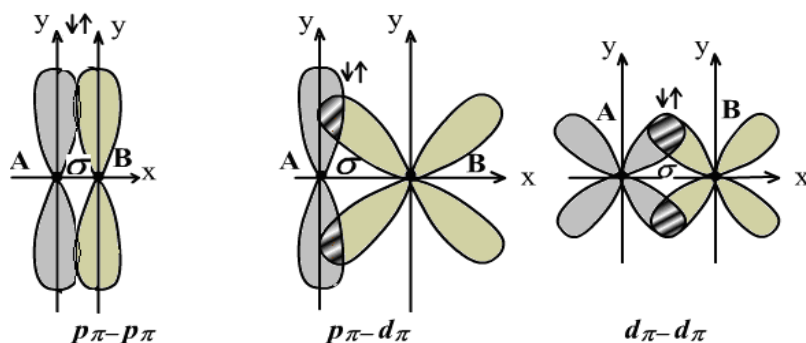


Рис. 3.2.12. Примеры образования  $\pi$ -связей

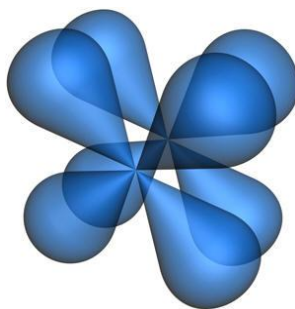


Рис. 3.2.13. Образование  $\delta$ -связи

Обычно такая связь возникает после образования атомами  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей при наличии у атомов  $d$ - и  $f$ -орбиталей путем перекрывания их «лепестков» сразу в четырех местах. Например, в октахлородиренат-(III)-ионе  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ .

**Гибридизация орбиталей.** Связи, образованные атомом за счёт орбиталей с различным значением орбитального квантового числа, должны быть энергетически неравноценными, но это не подтверждается экспериментом. В подобных случаях пользуются представлением о **гибридизации орбиталей**, согласно которому при образовании связи орбитали разной симметрии смешиваются и превращаются в гибридные орбитали одинаковой формы и усредненной энергии, что обеспечивает равноценность образуемых ими связей (рис. 3.2.14). В гибридизации могут участвовать не только одноэлектронные, но так же двухэлектронные атомные орбитали (НЭП), что и приписывают молекуле воды.

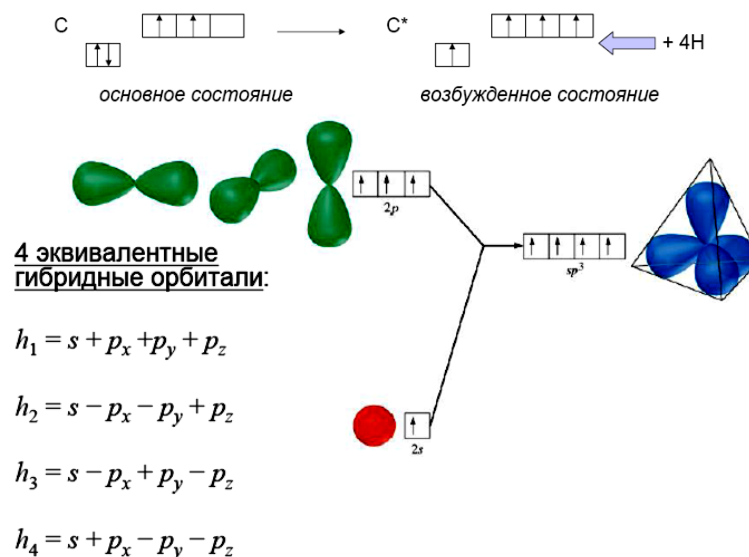


Рис. 3.2.14. Гибридизация атомных орбиталей на примере образования молекулы метана

Геометрическая конфигурация молекул в методе ВС полностью определяется типом гибридизации орбиталей центрального атома (табл. 3.2.2).

Таблица 3.2.2.

Гибридизация и пространственное строение частиц

| Тип гибридизации | Число электронных пар атома |              | Тип молекулы                 | Валентный угол    | Пространственная конфигурация |                      | Примеры                                              |
|------------------|-----------------------------|--------------|------------------------------|-------------------|-------------------------------|----------------------|------------------------------------------------------|
|                  | связывающих                 | неподеленных |                              |                   |                               |                      |                                                      |
| $sp$             | 2                           | 0            | $AB_2$                       | $180^\circ$       |                               | Линейная             | $BeF_2$ , $CO_2$ , $N_2O$ , $HCN$ , $CS_2$           |
| $sp^2$           | 3                           | 0            | $AB_3$                       | $120^\circ$       |                               | Треугольная          | $AlF_3$ , $BCl_3$ , $CO_3^{2-}$ , $NO_3^-$           |
|                  | 2                           | 1            | $\bullet\bullet AB_2$        | $< 120^\circ$     |                               | Угловая              | $NOF$ , $SO_2$ , $NO_2$                              |
| $sp^3$           | 4                           | 0            | $AB_4$                       | $109^\circ 28'$   |                               | Тетраэдр             | $CH_4$ , $CCl_4$ , $NH_4^+$ , $SO_4^{2-}$ , $POCl_3$ |
|                  | 3                           | 1            | $\bullet\bullet AB_3$        | $< 109^\circ 28'$ |                               | Треугольная пирамида | $PCl_3$ , $NH_3$ , $SO_3^{2-}$ , $NF_3$              |
|                  | 2                           | 2            | $\bullet\bullet\bullet AB_2$ | $< 109^\circ 28'$ |                               | Угловая              | $OF_2$ , $ClO_2^-$ , $H_2O$                          |



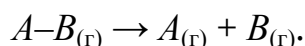
Гибридизация как метод объяснения геометрии молекулы не всегда имеет отношение к реальности, так как понятие о гибридизации предусматривает представление химической связи как локализованной между двумя взаимодействующими атомами, но только в двухатомных молекулах связь полностью локализована.

Реально гибридизация проявляется только у элементов второго периода, так как их атомы достаточно компактны для смешения атомных орбиталей.

Концепцию гибридизации можно использовать для нахождения аналогии в структуре явно неродственных молекул. Например, можно рассматривать  $N(CH_3)_3$ , как производное от  $NH_3$ , полученное путем замещения каждого атома H на  $CH_3$ . Такие структурно идентичные фрагменты называют **изолобальными**. Два фрагмента изолобальны, если их самые высокие орбитали имеют одинаковую симметрию, близкие энергии и одинаковую заполненность электронами.

**Прочность связи.** Определяется степенью перекрывания орбиталей,  $\sigma$ -связь всегда прочнее  $\pi$ -связи, а кратная всегда прочнее одинарной. Прочность, как правило, уменьшается с ростом радиуса атома.

Удобной термодинамической характеристикой прочности связи является **энтальпия диссоциации**  $\Delta H^\circ_{(A-B)}$ , то есть стандартная энтальпия реакции



**Средняя энтальпия связи  $B$**  – это средняя величина энтальпий диссоциации, взятых из серии значений для связи  $A-B$  в различных молекулах.

**Полярность связи.** Метод валентных связей позволяет объяснить полярность ковалентной связи. Если электроотрицательность атомов, образующих молекулу, одинакова или очень близка, то общая электронная пара располагается симметрично по отношению к обоим ядрам. Такая ковалентная связь называется **неполярной**. Например, в молекуле  $H_2$  связь ковалентная неполярная (рис. 3.2.15).

Если электроотрицательность атомов различная, то электронная пара смещается в сторону более электроотрицательного атома. В этом случае центры (+) и (–) зарядов не совпадают, и возникает система (электрический диполь) из двух равных по величине, но противоположных по знаку зарядов ( $\delta+$  и  $\delta-$ ), расстояние между которыми ( $l$ ) называют **длиной диполя**. Такие связи называют **полярными**. Степень полярности такой связи оценивается значением электрического момента диполя –  $\mu$ , равного произведению эффективного заряда на длину диполя

$$\mu = \delta \cdot l \text{ (Кл} \cdot \text{м; Д (дебай)); } 1 \text{ Д} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}.$$

Величина зарядов на атомах является в реальности дробной, такие заряды называют **эффективными**. Степени окисления соответствуют услов-

ным, округленным зарядам, которые хотя и не соответствуют реальности, более удобны в обращении.

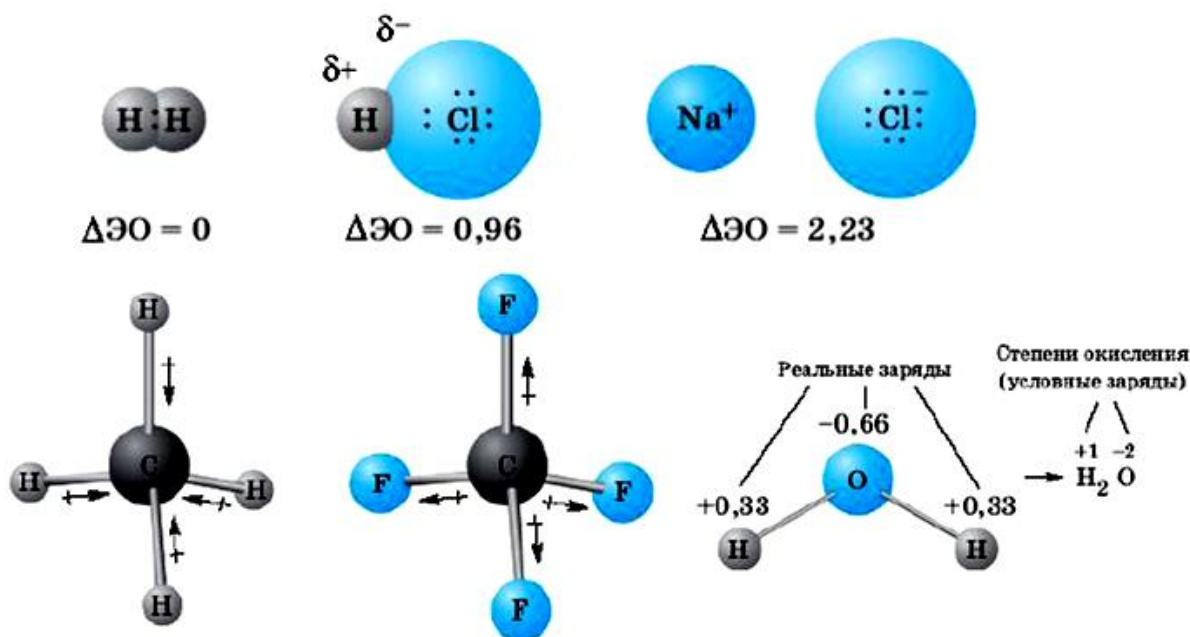


Рис. 3.2.15. Полярные и неполярные молекулы, реальные и условные заряды

Принято, что если разница электроотрицательностей ( $\Delta E O$ ) превышает 1,9, то образуется ионная связь – предельный случай ковалентной полярной связи.

Метод валентных связей имеет серьезные недостатки:

- не объясняются магнитные свойства многих частиц, например, парамагнитность молекулы кислорода;
- не учитывается делокализованность электронной плотности в соответствии с квантовой природой связанных электронов в молекуле;
- неправильно интерпретируются гипервалентные соединения типа  $SF_6$ .

Основным недостатком является предположение наличия в многоатомных частицах двухэлектронной, двухцентровой связи.

**Метод молекулярных орбиталей.** Вторым способом объяснения и расчетов ковалентной химической связи является метод молекулярных орбиталей.

В этом методе принимается, что волновая функция  $N$  электронов в молекуле разделяется на произведение  $N$  сомножителей – одноэлектронных волновых функций:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi(r_1) \cdot \psi(r_2) \cdot \dots \cdot \psi(r_N)$$

Это выражение нужно понимать так, что электрон 1 описывается волновой функцией  $\psi(r_1)$ , электрон 2 –  $\psi(r_2)$  и так далее. Эти одноэлектронные волновые функции и представляют собой молекулярные орбитали (МО)

электронов. Как в поле одного атомного ядра существуют различные электронные состояния, называемые атомными орбиталями, точно также в рамках такого приближения и в поле нескольких атомных ядер, составляющих молекулу, существуют электронные состояния, которые называются молекулярными орбиталями. Каждая молекулярная орбиталь характеризуется своим набором квантовых чисел, отражающих свойства электрона в данном энергетическом состоянии.

Так же принимается, что можно получить хорошее приближение МО наложением (аналогичным интерференции волн) атомных орбиталей (АО) каждого атома. Такое приближение называется МО ЛКАО: молекулярные орбитали как линейная комбинация атомных орбиталей.

$$\Psi = c_1 \cdot \psi_1 \pm c_2 \cdot \psi_2$$

Чем больше вклад какой-либо из величин волновых функций исходных атомов, тем больше соответствующий коэффициент  $c_i$  (**весовой множитель**).

При построении МО прежде всего необходимо определить так называемый **базисный набор** – набор тех атомных орбиталей  $\psi_i$ , которые входят в линейную комбинацию. Чаще всего выбираются валентные атомные орбитали.

Условиями образования молекулярных орбиталей из атомных базисного набора являются:

- близость энергий комбинируемых АО;
- достаточная электронная плотность перекрывающихся АО;
- одинаковая симметрия АО относительно оси связи.

При этом из базисного набора  $N$  атомных орбиталей можно получить ровно столько же, то есть  $N$  молекулярных орбиталей.

Распределение их по энергиям подчиняется следующей схеме: одна из МО лежит ниже, чем энергетические уровни исходных АО, другая – выше; остальные МО распределены между первыми двумя.

Для простейшей молекулы водорода  $H_2$ , учитывая, что атомы одинаковы, можно положить:  $c_1 = c_2 = 1$  и молекулярные орбитали представляют собой следующие комбинации АО (рис. 3.2.16):

$$\Psi = \psi_{1s(A)} + \psi_{1s(B)},$$

то есть, волновые функции в этом случае синфазны;

$$\Psi^* = \psi_{1s(A)} - \psi_{1s(B)}$$

– волновые функции противофазны.

Молекулярная орбиталь, образованная сложением атомных орбиталей, соответствует усилению амплитуд волновой функции в области между атомами. Плотность вероятности нахождения электрона определяется квадратом модуля амплитуды волновой функции и в этом случае составляет:

$$|\Psi|^2 = |\psi_{1s(A)} + \psi_{1s(B)}|^2 = |\psi_{1s(A)}|^2 + 2|\psi_{1s(A)}| \cdot |\psi_{1s(B)}| + |\psi_{1s(B)}|^2.$$

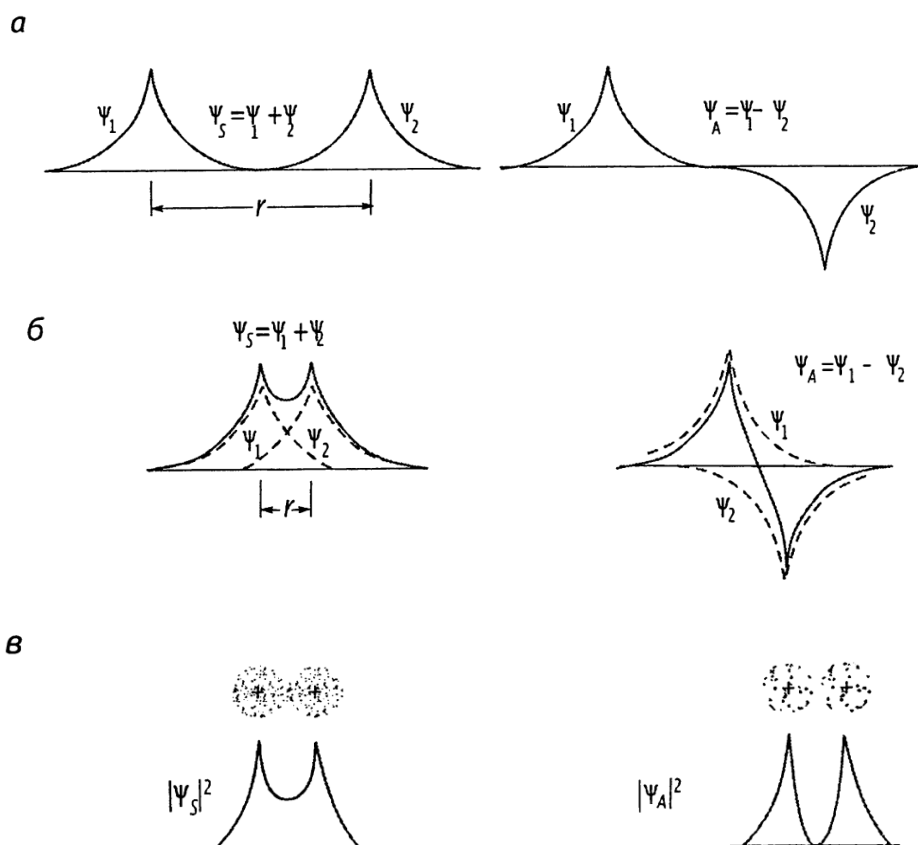


Рис. 3.2.16. Синфазные (симметричные) и противофазные (антисимметричные) электронные пространственные волновые функции для двух электронов в молекуле: (а), (б) – вдали и вблизи друг от друга соответственно; (в) – распределение соответствующих вероятностей нахождения электрона

Слагаемое  $2|\psi_{1s(A)}| \cdot |\psi_{1s(B)}|$  увеличивает вероятность нахождения электрона между атомами А и В. Возникающая здесь повышенная плотность отрицательного заряда стягивает положительно заряженные ядра атомов, что и создает их химическое связывание. Образование связи энергетически выгодно: энергия электронов на такой МО меньше, чем при их нахождении на АО. Молекулярная орбиталь такого типа называется **связывающей**.

Отрицательное слагаемое в выражении для плотности вероятности нахождения электрона на молекулярной орбитали, образованной вычитанием АО, соответствует снижению электронной плотности в области между атомами:

$$|\psi^*|^2 = |\psi_{1s(A)} - \psi_{1s(B)}|^2 = |\psi_{1s(A)}|^2 - 2|\psi_{1s(A)}| \cdot |\psi_{1s(B)}| + |\psi_{1s(B)}|^2.$$

Энергия электрона на такой МО выше, чем на АО отдельных атомов, он отталкивает ядра атомов и ослабляет связь. Такую орбиталь называют **разрыхляющей** и обозначают звездочкой:  $\psi^*$ .

Форма связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей следует из картины перекрывания атомных орбиталей (рис. 3.2.17). Вследствие разрыва электронной плотности между ядрами при вычитании волновых

функций на разрыхляющих МО в этом месте появляется узловая плоскость, перпендикулярная оси связи. На таких плоскостях электронная плотность обращается в ноль. В многоатомных молекулах энергия МО тем выше, чем больше узлов оказывается между ядрами связываемых атомов.

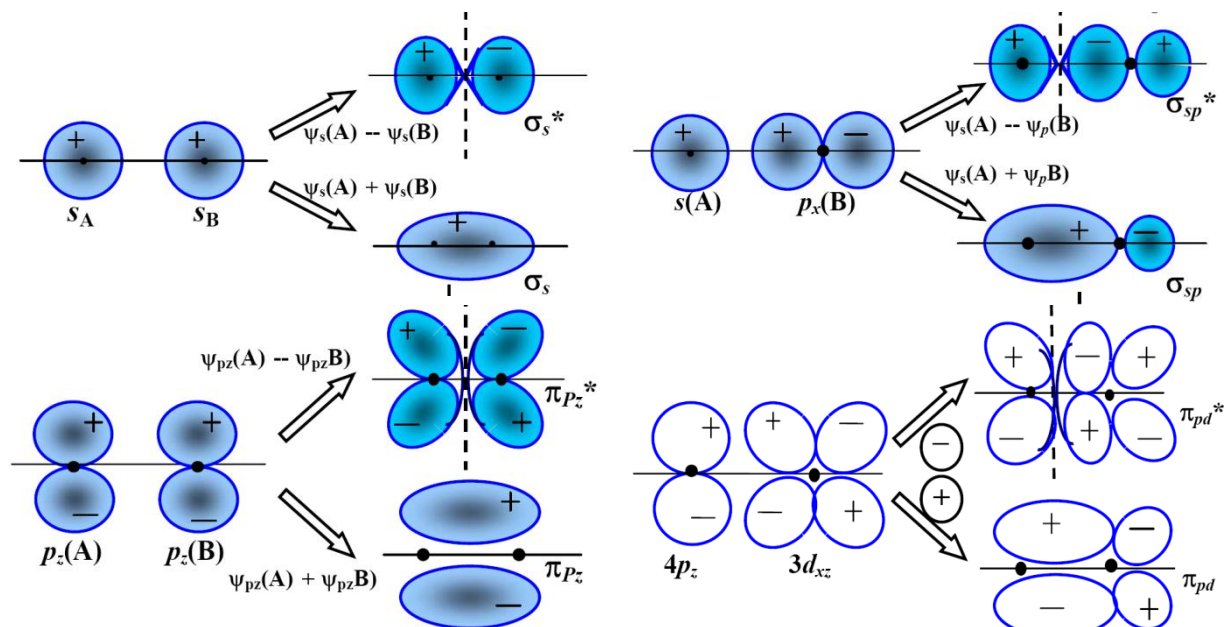


Рис. 3.2.17. Схематические изображения связывающих и разрыхляющих орбиталей, образованных атомными орбиталями разного типа

Описать молекулу по методу МО означает определить ее орбитали, их энергию и распределить электроны по орбиталям в соответствии с принципами наименьшей энергии, Паули и правилом Хунда. При этом строят энергетические диаграммы МО, на которых в центре располагают в порядке возрастания энергии уровни МО, а слева и справа от них — уровни входящих в базисный набор АО изолированных атомов.

*Гомоядерные молекулы и ионы.* У атомов элементов первого периода в базисный набор входит только одна валентная орбиталь  $1s$ . Соответственно, при фронтальном взаимодействии волновых функций двух  $s$ -электронов атомов водорода возникают две молекулярные орбитали, из которых заселенной оказывается только одна — связывающая.

Из диаграммы для  $H_2$  видно (рис. 3.2.18), что кроме молекулы возможно существование молекулярных ионов. При этом ион, у которого один электрон находится на разрыхляющей орбитали менее устойчив, что обусловлено эффектом разрыхления (электроны, помещенные на разрыхляющие орбитали, повышают энергию системы).

Согласно теории молекулярных орбиталей порядок (кратность) связи (КС) определяется как полуразность чисел электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях:

$$КС = 1/2(N_{\bar{e}(\text{связ.})} - N_{\bar{e}(\text{разр.})}).$$

Чем выше порядок связи между атомами, тем прочнее связь и меньше ее длина.

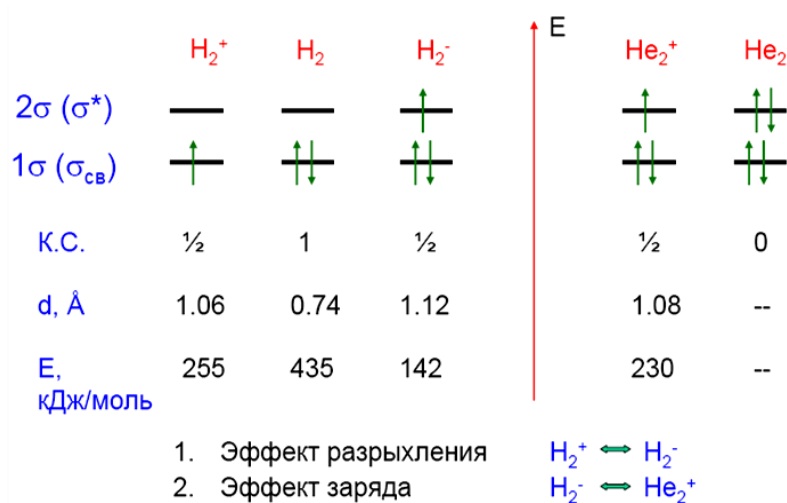


Рис. 3.2.18. Энергетические диаграммы гомоядерных двухатомных молекул и молекулярных ионов элементов первого периода

В результате, в случае системы двух атомов водорода самой устойчивой частицей (КС равная единице, максимальная энергия и минимальная длина связи) оказывается сама молекула, за ней следует молекулярный ион  $H_2^+$  и замыкает ряд неустойчивый ион  $H_2^-$ , легкость разрыва связи в котором обеспечена разрыхляющим эффектом присутствия электрона на орбитали  $2\sigma^*$ . Подобным образом, судя по диаграмме молекулы  $He_2$ , вследствие взаимной компенсации энергетических эффектов заселения связывающей и разрыхляющей орбиталей, данная частица существовать не может, тогда как молекулярный ион имеет право на жизнь.

В итоге, энергетические диаграммы различных молекул показывают:

- степень прочности связи;
- межатомные расстояния;
- магнитные свойства частиц;
- энергетические и спектральные характеристики, определяемые энергией МО. Например, энергия ионизации молекулы равна по модулю энергии ВЗМО (верхней заполненной молекулярной орбитали);
- дополнительные валентные возможности, определяемые ВЗМО и НСМО (нижняя свободная молекулярная орбиталь).

В базисный набор у атомов элементов второго периода входят одна  $2s$  и три  $2p$ -орбитали каждого атома. Они образуют 8 молекулярных орбиталей (по 4 от каждого атома)  $\sigma$ - и  $\pi$ -типа в зависимости от вида интерференции волновых функций. При этом выигрыш в энергии при образовании  $\pi$ -связи всегда меньше, чем от  $\sigma$ -связи.

Например, в бинарных гомоядерных молекулах элементов второго периода (рис. 3.2.19):



1) взаимодействие двух  $2s$ -орбиталей атомов дает две  $\sigma_{2s}$ -орбитали молекулы – связывающую и разрыхляющую;

2) взаимодействие двух  $2p_z$ -орбиталей атомов, перекрывающихся по линии связи, дает две молекулярные  $\sigma_{2p_z}$ -орбитали – связывающую и разрыхляющую;

3) взаимодействие четырех  $2p_{x,y}$  атомных орбиталей, перекрывающихся перпендикулярно линии связи, дает четыре  $\pi_{2p_{x,y}}$ -орбитали молекулярных – связывающих и разрыхляющих;

4) орбитали заполняются электронами в порядке увеличения их энергии, если несколько орбиталей вырождены по энергии, они заполняются в соответствии с правилом Гунда;

5) для молекулы можно записать электронную формулу.

|                                | Li <sub>2</sub> | Be <sub>2</sub> | B <sub>2</sub> | C <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | F <sub>2</sub> | Ne <sub>2</sub> |
|--------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|
|                                |                 |                 |                |                |                |                |                |                 |
| Кратность связи                | 1               | 0               | 1              | 2              | 3              | 2              | 1              | 0               |
| Энергия связи, кДж/моль        | 99              | –               | 276            | 595            | 942            | 494            | 155            | –               |
| Межатомное расстояние, нм      | 0,268           | –               | 0,159          | 0,124          | 0,110          | 0,121          | 0,142          | –               |
| Первый потенциал ионизации, эВ | 5,0             | –               | –              | 11,4           | 15,58          | 12,08          | 15,69          | –               |
| Магнитные свойства             | диа-магн.       | –               | пара-магн.     | диа-магн.      | диа-магн.      | пара-магн.     | диа-магн.      | –               |

Рис. 3.2.19. Энергетические диаграммы и характеристика гомоядерных двухатомных молекул и молекулярных ионов элементов второго периода

Согласно общему принципу квантовой химии, волновые функции АО тем легче перекрываются с образованием МО, чем ближе они по энергии. По мере движения по периоду вправо разность энергий АО подуровней  $p$  и  $s$  возрастает.

По этой причине более просто выглядит схема энергетических уровней МО для элементов конца периода (O, F). Здесь разность энергий  $p$ - и  $s$ -атомных орбиталей настолько значительна, что их волновые функции не перекрываются между собой (рис. 3.2.20).

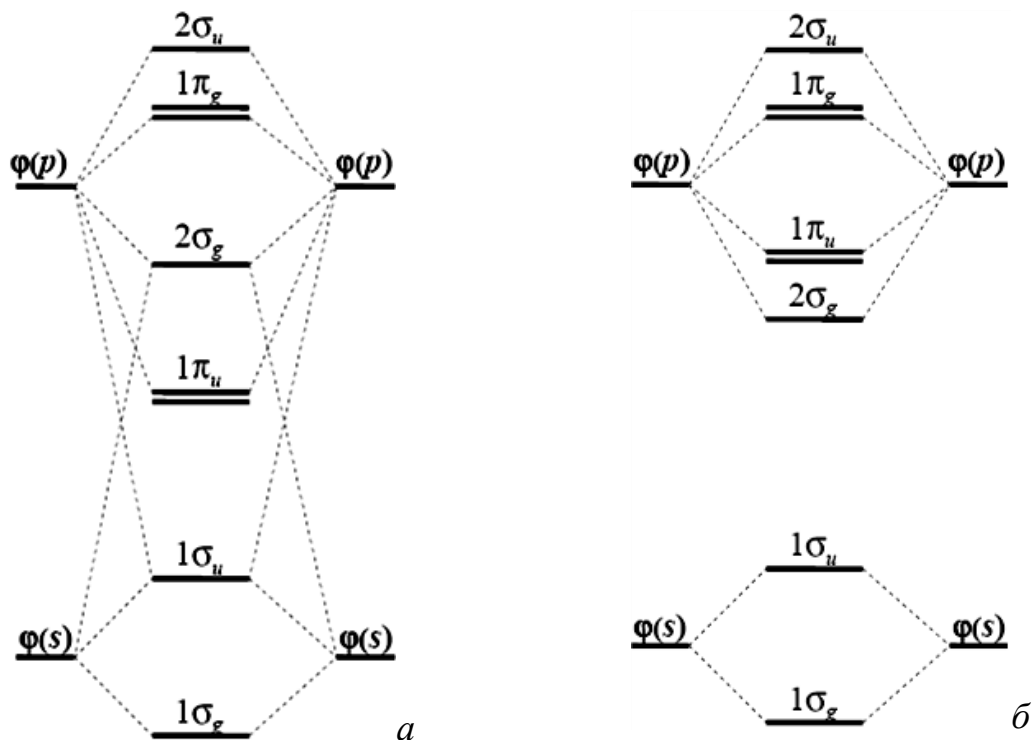


Рис. 3.2.20. Схемы расположения энергетических уровней молекулярных орбиталей бинарных гомоядерных молекул элементов второго периода:  
(а) – от дилития до диазота; (б) – диоксиген и дифтор

На следующем рис. 3.2.21, представляющем собой собрание энергетических диаграмм, это четко видно. Кроме того, здесь показана западная система обозначений МО гомоядерных двухатомных молекул – их симметрия обозначается по отношению к операции инверсии в центре молекулы. **Инверсия** связывает выбранную точку молекулы с точкой, которая лежит на продолжении прямой, соединяющей исходную точку с центром молекулы на таком же расстоянии от центра, что и исходная, но по другую сторону от центра. Орбитали обозначаются  $g$  (gerade, четная), если не меняют знак при инверсии, и  $u$  (ungerade, нечетная), если знак меняется. Соответственно, связывающая  $\sigma$ -орбиталь получает обозначение  $g$ , а разрыхляющая –  $u$ , связывающие  $\pi$ -орбитали берут индекс  $u$ , а разрыхляющие –  $g$ . Кроме того,  $\sigma_g$ -орбитали нумеруются отдельно от  $\sigma_u$ , то же применимо в отношении  $\pi$ -орбиталей.

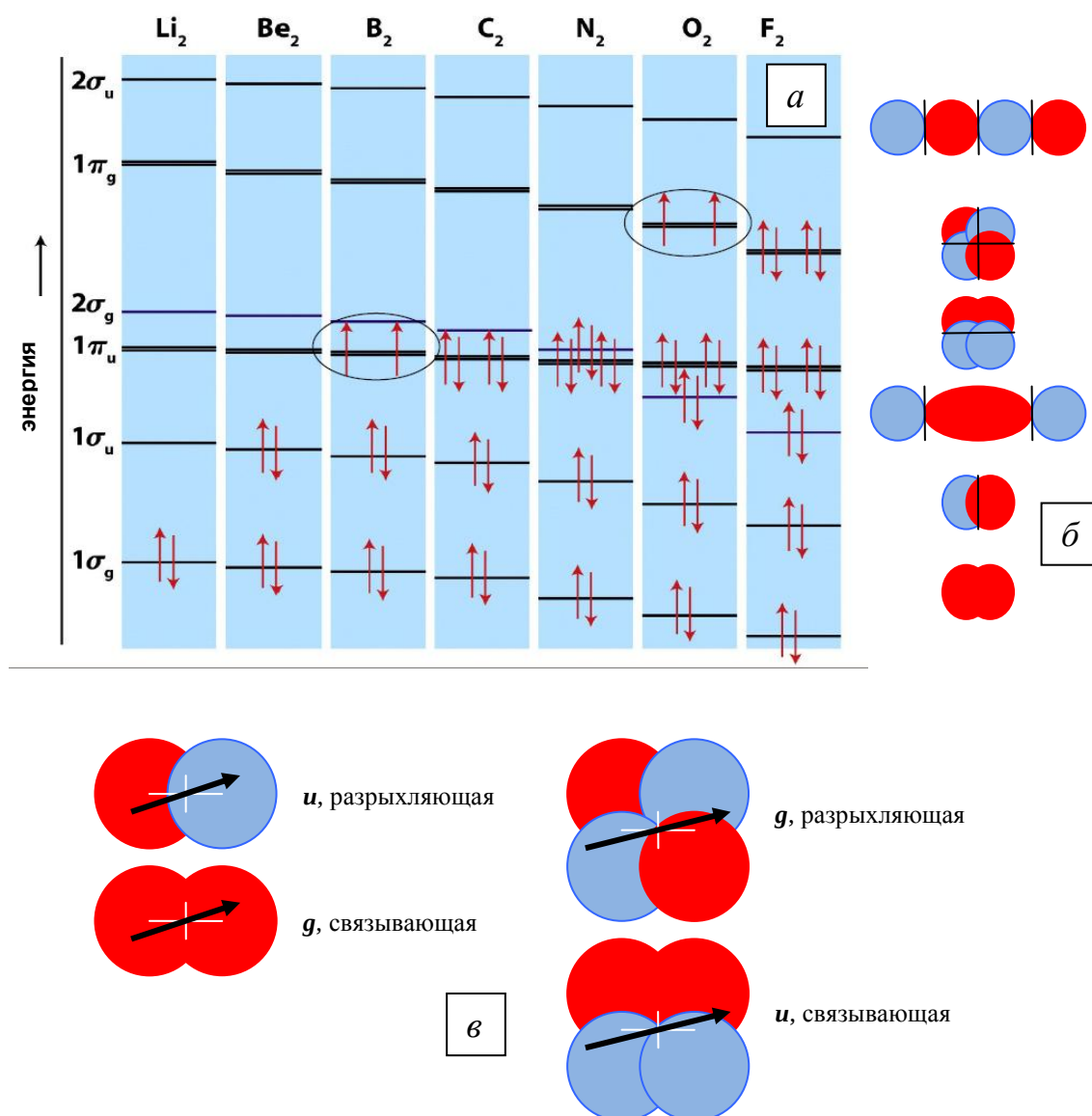


Рис. 3.2.21. Энергетические диаграммы бинарных гомоядерных молекул элементов второго периода (а), упрощенное изображение пространственных форм МО (б), операция инверсии и система западных обозначений МО (в)

| Молекула        | е- конфигурация                                                                                                                                                               | К.С. |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Li <sub>2</sub> | 1σ <sub>g</sub> <sup>2</sup>                                                                                                                                                  | 1    |
| Be <sub>2</sub> | 1σ <sub>g</sub> <sup>2</sup> 1σ <sub>u</sub> <sup>2</sup>                                                                                                                     | 0    |
| B <sub>2</sub>  | 1σ <sub>g</sub> <sup>2</sup> 1σ <sub>u</sub> <sup>2</sup> 1π <sub>u</sub> <sup>2</sup>                                                                                        | 1    |
| C <sub>2</sub>  | 1σ <sub>g</sub> <sup>2</sup> 1σ <sub>u</sub> <sup>2</sup> 1π <sub>u</sub> <sup>4</sup>                                                                                        | 2    |
| N <sub>2</sub>  | 1σ <sub>g</sub> <sup>2</sup> 1σ <sub>u</sub> <sup>2</sup> 1π <sub>u</sub> <sup>4</sup> 2σ <sub>g</sub> <sup>2</sup>                                                           | 3    |
| O <sub>2</sub>  | 1σ <sub>g</sub> <sup>2</sup> 1σ <sub>u</sub> <sup>2</sup> 2σ <sub>g</sub> <sup>2</sup> 1π <sub>u</sub> <sup>4</sup> 1π <sub>g</sub> <sup>2</sup>                              | 2    |
| F <sub>2</sub>  | 1σ <sub>g</sub> <sup>2</sup> 1σ <sub>u</sub> <sup>2</sup> 2σ <sub>g</sub> <sup>2</sup> 1π <sub>u</sub> <sup>4</sup> 1π <sub>g</sub> <sup>4</sup>                              | 1    |
| Ne <sub>2</sub> | 1σ <sub>g</sub> <sup>2</sup> 1σ <sub>u</sub> <sup>2</sup> 2σ <sub>g</sub> <sup>2</sup> 1π <sub>u</sub> <sup>4</sup> 1π <sub>g</sub> <sup>4</sup> 2σ <sub>u</sub> <sup>2</sup> | 0    |

Рис. 3.2.22. Электронные формулы молекул

Электронные формулы двухатомных гомоядерных молекул элементов второго периода приведены на рисунке 3.2.22: конфигурация молекулярных орбиталей записывается так же, как для атомов – в порядке возрастания энергии, число электронов указывается верхним индексом.

Фотоэлектронная спектроскопия показала, что в случае молекул элементов второго периода от дилития до диазота, взаимодействие внутренних  $1s$ -орбиталей незначительно, такие орбитали называют несвязывающими, поскольку они не меняют свою энергию при образовании молекулы и не вносят вклад в образование химической связи. Вследствие этого, для упрощения построения молекулярных энергетических диаграмм подобные слабые взаимодействия внутренних электронов не указываются, учитывается только валентный базисный набор.

Метод МО хорошо объясняет парамагнитность молекулы кислорода, перед которой был бессилён метод ВС: на рисунке 3.2.23 центральная диаграмма диоксида кислорода показывает, что эта частица является бирадикалом.

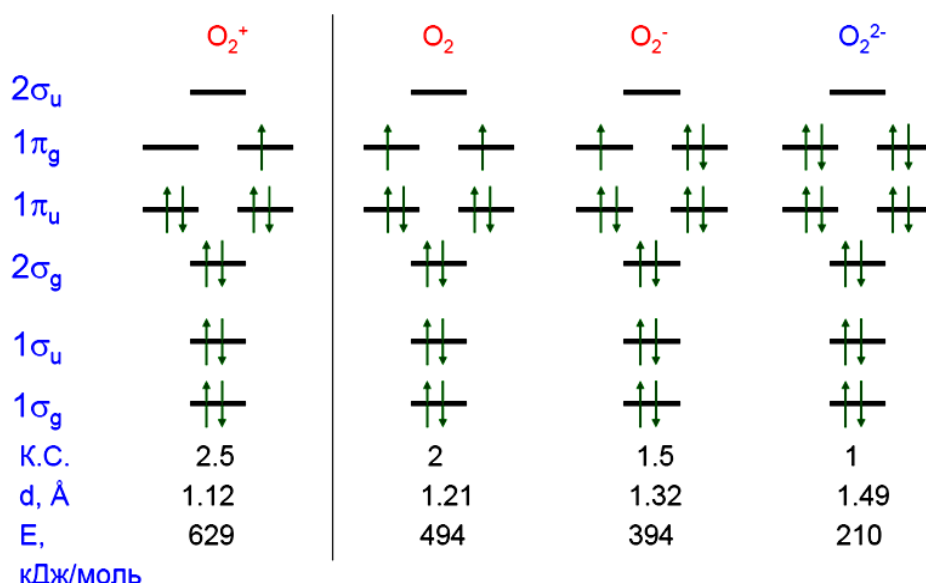


Рис. 3.2.23. Энергетические диаграммы молекулы диоксида кислорода и ее молекулярных ионов

Сравнение характеристик молекулы кислорода и ее молекулярных ионов демонстрирует абсолютное выполнение принципа прямой взаимосвязи повышения заселенности разрыхляющих МО с ослаблением связи между двумя атомами. Самая низкая энергия требуется на разрыв самой длинной и слабой химической связи в ионе  $O_2^{2-}$ , у него же минимальна кратность связи. Причиной этого является максимальная заселенность разрыхляющих орбиталей  $1\pi_g$ .

Отметим, что приведенные в таблице рисунка 3.2.19 характеристики молекул второго периода относятся к невозбужденным состояниям, например, молекула  $O_2$  может существовать в диамагнитных возбужденных состояниях, помимо основного парамагнитного.

*Гетероядерные молекулы и ионы.* В гетероядерных (то есть, состоящих из разных элементов) молекулах вклады в МО различных АО неравны:

$$\psi = c_A \cdot \psi_{(A)} + c_B \cdot \psi_{(B)} + \dots, c_A \neq c_B$$

Образование МО в гетероядерных молекулах подчиняется следующим общим положениям.

- Снижение энергии в результате перекрывания АО в гетероядерных молекулах ниже, чем в гомоядерных. Это понижение энергии выражено тем слабее, чем больше различаются энергии перекрываемых АО. Все это, применительно к частным случаям, не значит, что связь в гетероядерных молекулах слабее, чем в гомоядерных! Например, энтальпия связи в молекуле CO, которая изоэлектронна молекуле азота, даже больше, чем в азоте (1070 и 946 кДж/моль соответственно).

- Большой вклад в связывающую орбиталь дает более электроотрицательный атом.

- В разрыхляющую орбиталь большой вклад дает менее электроотрицательный атом.

Рассмотрим несколько конкретных примеров.

В молекуле фтороводорода базисный набор АО включает 1s орбиталь водорода, одну 2s орбиталь и три 2p орбитали фтора. Следовательно, всего они образуют 5 МО, на которых необходимо разместить один электрон водорода и семь фтора – всего 8 электронов. Соответствующая диаграмма представлена на рисунке 3.2.24.

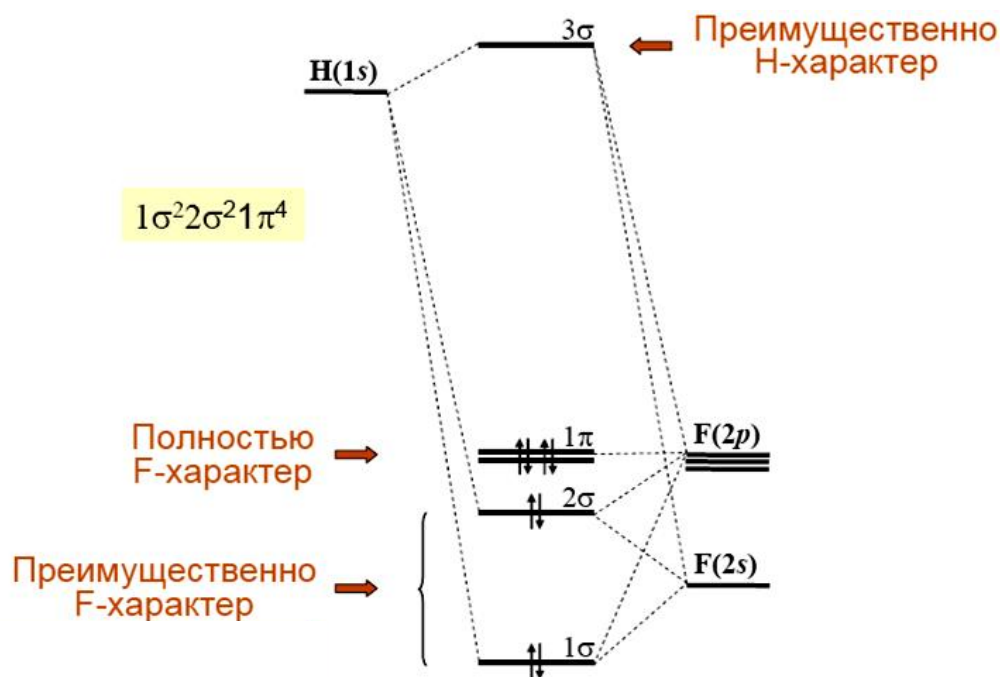


Рис. 3.2.24. Энергетическая диаграмма молекулы фтороводорода

1σ, 2σ, 3σ-орбитали молекулы (связывающая, преимущественно несвязывающая и разрыхляющая соответственно) могут быть построены в результате перекрывания 1s-орбитали атома водорода и 2s-, 2p<sub>z</sub>-орбиталей атома фтора. В результате 2p<sub>x,y</sub>-орбитали фтора не задействованы (не под-

ходят по симметрии) и образуют  $\pi$ -несвязывающие орбитали, в молекуле HF они принадлежат единолично фтору. Конфигурация молекулы:  $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4$ .

Молекула CO и изоэлектронная ей частица  $\text{CN}^-$ . Диаграмма энергетических уровней МО в этом случае выглядит сложнее, чем в предыдущем, потому что оба атома имеют как  $s$ -, так и  $p$ -орбитали. Молекула CO изоэлектронна  $\text{N}_2$  – на 8-ми МО располагаются  $4 + 6 = 10$  электронов. Атомные орбитали кислорода как более электроотрицательного элемента лежат на диаграмме ниже, чем АО углерода (рис. 3.2.25).

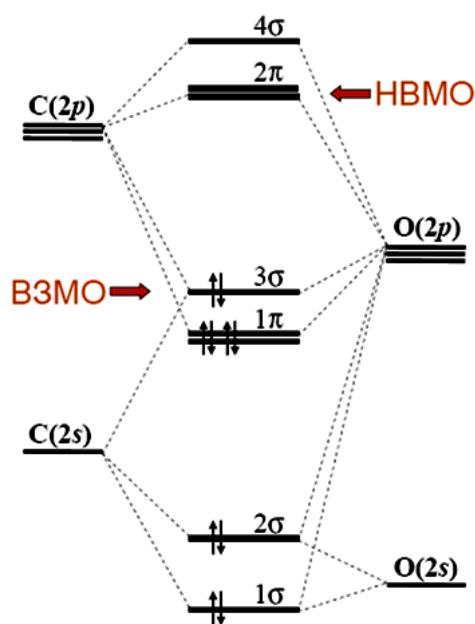


Рис. 3.2.25. Энергетическая диаграмма молекулы CO и изоэлектронной частицы  $\text{CN}^-$  (показано расположение высшей занятой МО (ВЗМО) и низшей вакантной МО (НВМО))

Конфигурация молекулы:  $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^2$ .  $1\sigma$ -молекулярная орбиталь является почти несвязывающей, поскольку наиболее близка по энергии к  $2s$ -орбиталям кислорода.  $2\sigma$ - и соответствующая ей разрыхляющая  $4\sigma$ -орбитали образуются преимущественно с помощью  $2s$ - (в меньшей степени) и  $2p_z$ -орбиталями атома углерода, и  $2p_z$ -орбиталью атома кислорода. ВЗМО – это  $3\sigma$ -орбиталь, которая является несвязывающей свободной парой атома углерода. НСМО – дважды вырожденная пара разрыхляющих  $2\pi$ -орбиталей, имеющих характер  $2p$ -орбиталей атома углерода. Такая комбинация играет важную роль в образовании карбонильных комплексов CO с  $d$ -элементами.

CO – диполь с малым отрицательным зарядом на атоме углерода, таким образом, выводы о полярности молекул по величинам электроотрицатель-



ностей атомов не всегда верны, особенно в случае занятых разрыхляющих орбиталей. Порядок связи в CO равен трем, молекула диамагнитна.

Молекуле CO изоэлектронны несколько частиц (рис. 3.2.26).

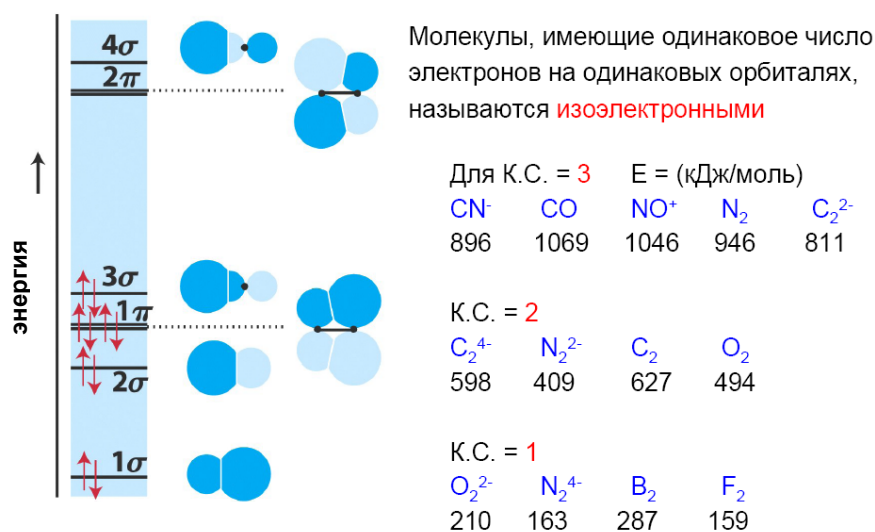


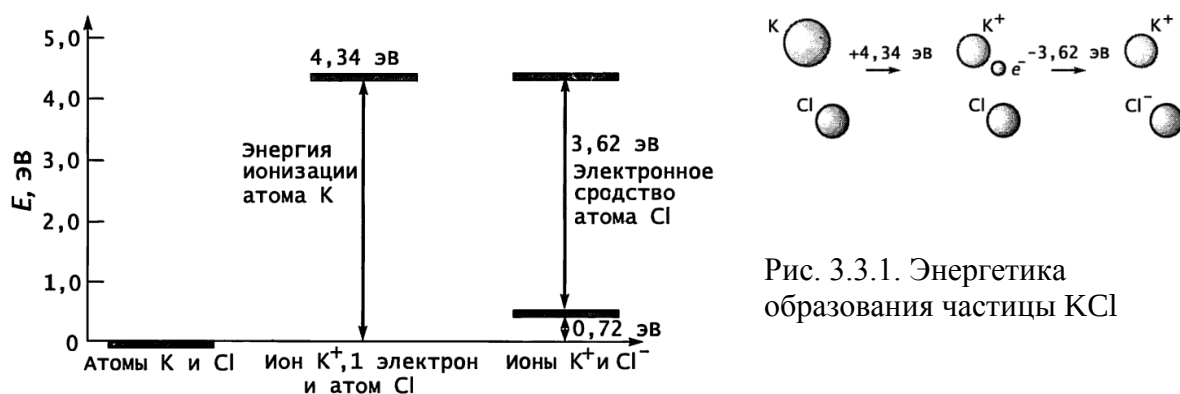
Рис. 3.2.26. Энергетическая диаграмма молекулы CO с указанием общего вида молекулярных орбиталей и изоэлектронные друг другу бинарные частицы, составленные из атомов элементов второго периода

В заключение можно отметить, что метод ВС более удобен при рассмотрении свойств фрагментов молекул. Описание же молекулы методом МО обычно удобнее, когда рассматриваются свойства молекулы в целом.

### 3.3. Ионная связь

В основе теории ионной связи лежит представление об электростатическом взаимодействии положительно заряженных ионов с отрицательно заряженными. Описание ионной связи самое простое.

Рассмотрим, например, отдельную молекулу KCl (рис. 3.3.1).



Для существования такой стабильной молекулы необходимо, чтобы, при полном разделении атомов K и Cl выполнялось условие уменьшения

энергии системы из двух атомов калия и хлора по сравнению с исходными атомами:  $E(KCl) < E(K) + E(Cl)$ . Пусть энергия системы отдельных атомов равна нулю, атом калия имеет электронный остов аргона и один дополнительный 4s-электрон. Энергия ионизации калия мала – 4,34 эВ. При ионизации атома возникает положительный ион, имеющий сферически симметричную замкнутую оболочку. Атому хлора не хватает только 1 электрона, чтобы его оболочка заполнилась и стала похожей на оболочку аргона. Его сродство к электрону – 3,62 эВ. После захвата электрона атом хлора превращается в отрицательный ион со сферически-симметричной замкнутой оболочкой. Таким образом, образование двух ионов требует затраты энергии  $4,34 - 3,62 = 0,72$  эВ. Если бы только этот факт играл свою роль, молекула хлорида калия не образовалась бы, но два иона при образовании начинают взаимодействовать электростатически с энергией  $-ke^2/r$ . Ионы сближаются самопроизвольно, начиная с расстояния 2,8 нм, когда энергия взаимодействия превышает энергозатраты на образование ионов. Сближение прекращается, когда на очень близких расстояниях волновые функции 3p-электронов иона калия и иона хлора начинают перекрываться. Эти оболочки заполнены электронами с одинаковыми квантовыми числами попарно, поэтому, в соответствии с принципом Паули, они вынуждены отталкиваться.

Полную потенциальную энергию  $U$  системы KCl при расстоянии  $r$  между центрами ионов можно записать в виде:

$$U(r) = -\frac{ke^2}{r} + E_{ex} + E_{ион}.$$

$E_{ион} = 0,72$  эВ. Энергию отталкивания, обусловленную принципом Паули, можно записать в виде ( $A$  и  $n$  – постоянные, зависящие от типа ионов):

$$E_{ex} = \frac{A}{r^n}.$$

На рис. 3.3.2 схематически показана зависимость потенциальной энергии ионов калия и хлора от расстояния между ними.

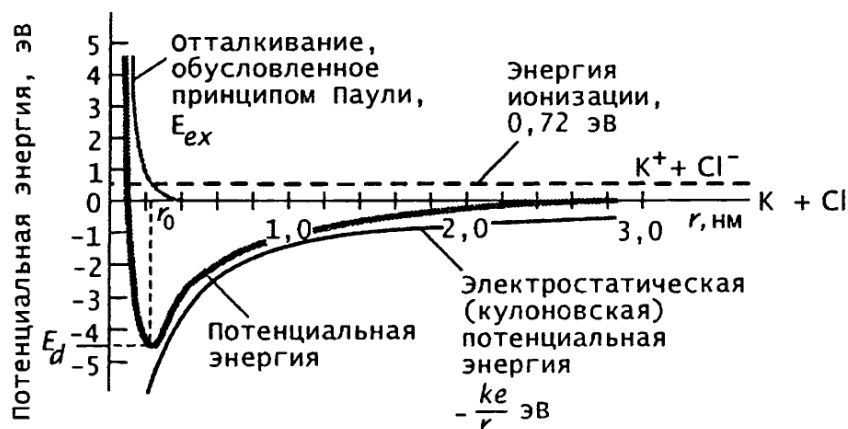


Рис. 3.3.2. Электростатическое взаимодействие при образовании частицы KCl

Минимальное значение энергии соответствует равновесному расстоянию  $r_0$ , равному примерно 0,27 нм. Энергия  $E_d$ , необходимая для разделения ионов и превращения их в атомы, называется энергией диссоциации и равна примерно 4,40 эВ.

При построении данного графика пренебрегли: 1) энергией нулевых колебаний, которая уменьшает  $E_d$ ; 2) ван-дер-ваальсовым притяжением молекул, которое увеличивает  $E_d$ . Оба вклада малы и частично компенсируют друг друга.

Все вышесказанное относится к основному состоянию молекулы.

Для двухатомных газовых молекул хлорида калия равновесное расстояние между атомами составляет 0,27 нм. В кубической структуре кристалла соли расстояние составляет 0,32 нм, так как вследствие чередующегося расположения зарядов энергия кулоновского взаимодействия ионной пары в кристалле несколько ниже. Эту энергию обычно записывают в виде  $-Ake^2/r_0$ , где  $r_0$  – равновесное расстояние, или длина связи, а значение постоянной  $A$ , называемой постоянной Маделунга, определяется структурой кристалла (рис. 3.3.3). Для хлорида калия она равна 1,75.



Рис. 3.3.3. Примеры констант Маделунга для нескольких структур

Обычно связь двух атомов представляет собой сочетание ионной и ковалентной связей. Степень ионности и ковалентности связи можно определить по величине электрического дипольного момента молекулы. Например, если бы связь в NaCl была чисто ионной, центр положительного заряда располагался бы в ионе натрия, а отрицательного – в ионе хлора. В этом случае электрический дипольный момент для молекулы NaCl был бы численно равен

$$p_{\text{ион}} = er_0 = 3,78 \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м}.$$

$r_0$  – равновесное расстояние между ионами. Если эту цифру сопоставить с экспериментальным значением

$$p_{\text{изм}} = 3,00 \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м},$$

можно оценить долю ионности связи, пользуясь отношением  $p_{\text{изм}}/p_{\text{ион}}$ . Для молекулы хлорида натрия  $3,00/3,78 = 0,79$ , так что связь в этой молекуле можно считать на 79% ионной.

Распределение электронной плотности в молекулах ионных соединений можно рассчитать также методами квантовой механики, при этом получают карты распределения электронной плотности с изопотенциальными линиями, по которым можно установить степень ионности соединения (рис. 3.3.4).

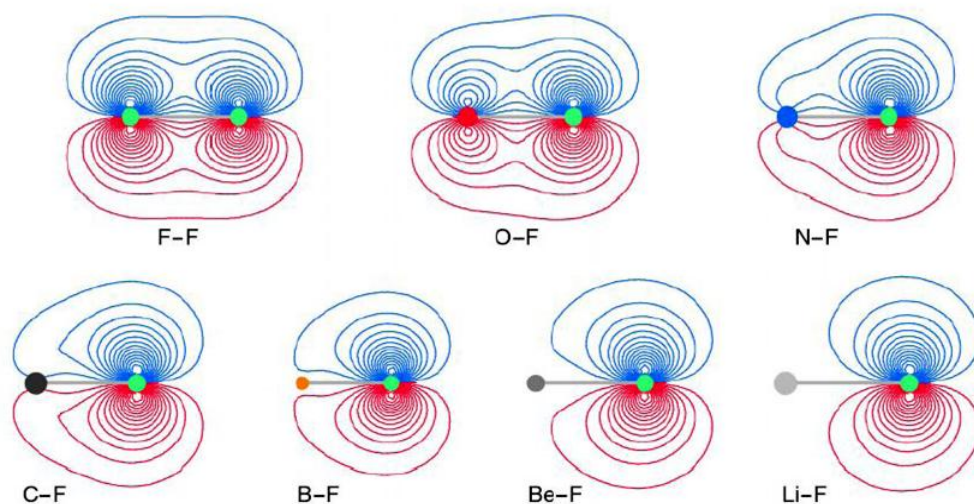


Рис. 3.3.4. Карты распределения электронной плотности фторидов элементов второго периода

Ионная связь, в отличие от ковалентной, является ненаправленной и ненасыщаемой, так как электрическое поле иона сферически симметрично, а заряды системы из ионов не могут быть скомпенсированы (рис. 3.3.5).

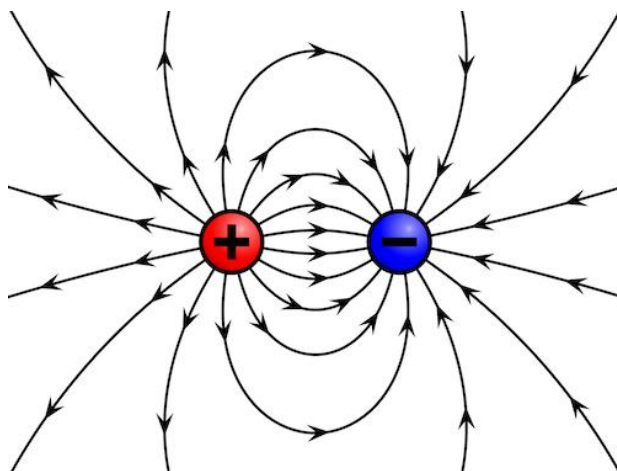


Рис. 3.3.5. Электростатическое поле между противоположно заряженными ионами

Отсутствие насыщенности и направленности объясняет существование отдельных молекул галогенидов щелочных металлов лишь при высоких температурах.

### 3.4. Химическая связь в кристаллах.

#### Виды межмолекулярного взаимодействия

Твердое вещество может быть кристаллическим или аморфным. Кристаллическое состояние характеризуется строго определенным расположением частиц друг относительно друга.

Существуют четыре типа химических связей в кристаллах: ковалентная, ионная, металлическая, межмолекулярная.

В соответствии с этим различают четыре вида кристаллических решеток (рис. 3.4.1).

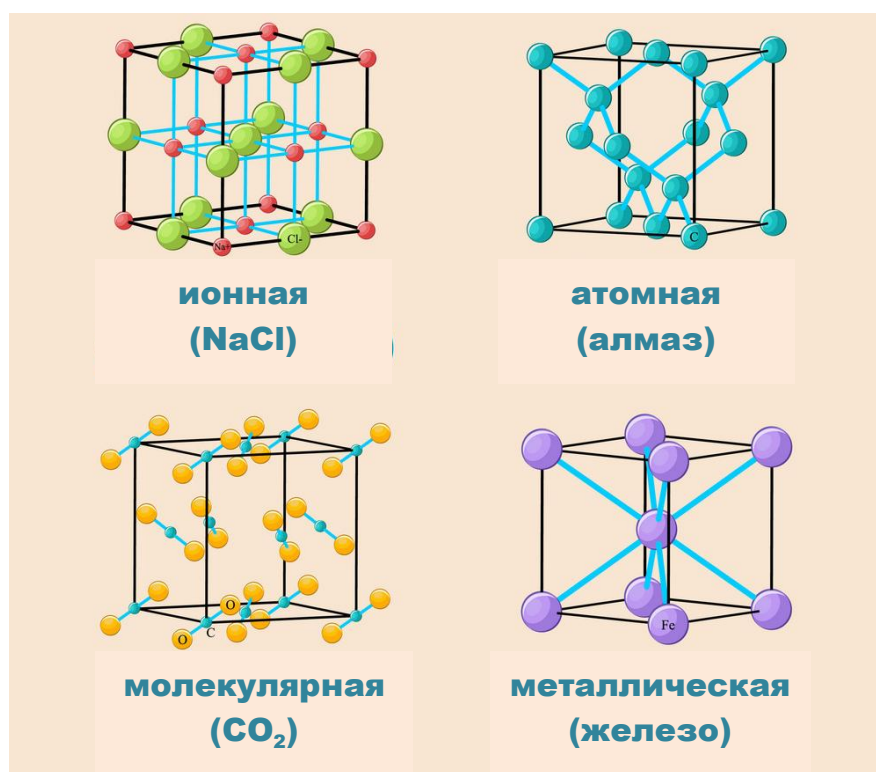


Рис. 3.4.1. Виды кристаллических решеток твердых веществ

В узлах атомных кристаллических решеток находятся нейтральные атомы, соединенные ковалентными связями. Таких веществ относительно немного: алмаз, кремний, некоторые карбиды и силициды. Весь кристалл в данном случае можно рассматривать как одну молекулу, наличие ковалентных связей между всеми атомами обуславливает свойства таких веществ: твердость, тугоплавкость, практическая нерастворимость в большинстве распространенных растворителей.

В узлах металлических решеток находятся положительные ионы металлов, а валентные электроны могут передвигаться между ними в различных направлениях, создавая обобществленный *электронный газ*. В металле связь возникает не между соседними атомами, а является свойством всего кристалла. Валентные электроны принадлежат не одному-двум атомам, а всему кристаллу в целом. Каждый атом вкладывает свой электрон в общий запас электронов, и положительные атомные ионы как бы плавают в океане отрицательных электронов. Это обуславливает высокую электро- и теплопроводность металлов и сплавов, высокую пластичность. Температуры плавления таких веществ меняются в широких пределах, но, как правило, они меньше, чем у атомных кристаллов.

В узлах ионных кристаллических решеток попеременно находятся положительные и отрицательные ионы, удерживаемые силами электростатического притяжения (ионная связь). Здесь также весь кристалл является одной гигантской молекулой. Ионные вещества довольно твердые и имеют высокие температуры плавления, хотя и меньше, чем у металлов и атомных кристаллов. Такие кристаллы, в большинстве случаев, неплохо растворяются в воде.

В узлах молекулярных кристаллических решеток находятся молекулы. Как правило, соответствующие вещества при комнатной температуре находятся в газообразном или жидком состоянии. Атомы в молекулах в узлах решетки связаны ковалентно (прочно), а сами молекулы связаны слабыми межмолекулярными связями, так что молекулярные решетки легкоплавки и мягки.

**Металлическая связь.** Металлической называют связь между атомами металлов в твердом состоянии (в газовой фазе между атомами металлов в молекулах типа  $\text{Li}_2$  существует ковалентная связь). При образовании всей совокупности делокализованных молекулярных орбиталей (МО) твердого вещества образуются энергетические зоны (рис. 3.4.2).

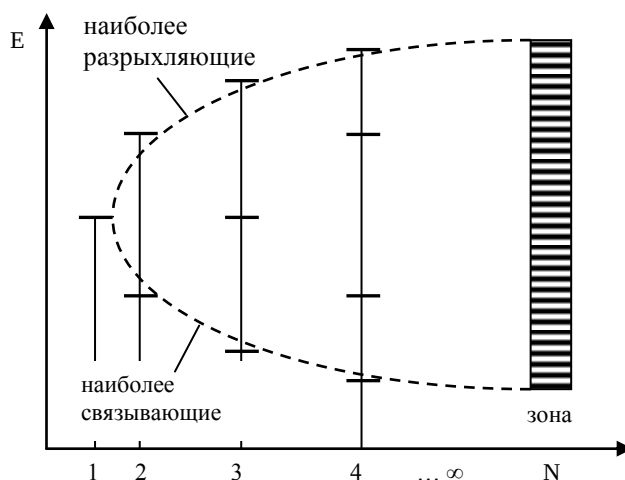


Рис. 3.4.2. Схема образования энергетических зон в металле



В отличие от ионных кристаллов, энергетические зоны в металлах значительно шире и даже могут перекрываться из-за значительной степени перекрывания атомных орбиталей, высокие координационные числа атомов металлов в кристаллическом виде также этому способствуют (рис. 3.4.3).

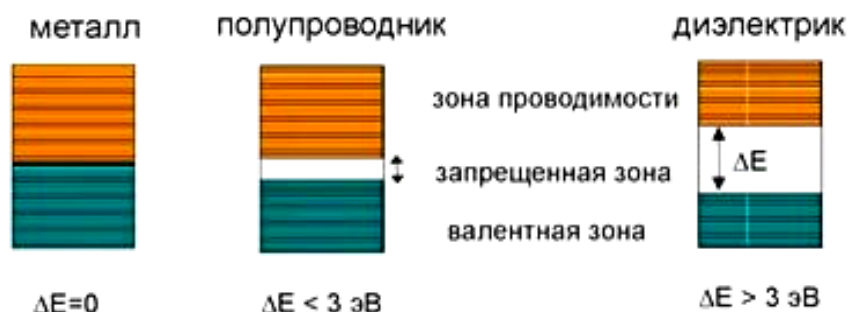


Рис. 3.4.3. Зоны в металлах, полупроводниках и диэлектриках

Вследствие образования делокализованных МО (зоны проводимости) металлы обладают электропроводностью. Свободное перемещение электронов возможно, когда в пределах валентной энергетической зоны есть уровни, не занятые электронами или заполненные наполовину. Обобщенные электроны, по зонной теории, обеспечивают металлическую химическую связь. Эта связь ненаправлена и ненасыщаема, поэтому атомы металлов в кристаллах образуют плотнейшие упаковки с большими координационными числами.

Прочность кристаллов определяется разностью энергий электронов в кристалле и в изолированных атомах, что зависит от структуры энергетических зон. В кристаллах наивысший энергетический уровень, который занимают электроны при 0 К, называется **уровнем Ферми**, который определяет энергию, необходимую для удаления электрона (работу выхода электрона).

Если валентная зона полностью заполнена, вещества не обладают металлической проводимостью и их свойства зависят от ширины запрещенной зоны. Граница между полупроводниками и диэлектриками условна, их электропроводность зависит от количества электронов, энергии которых достаточно, чтобы преодолеть запрещенную зону и выйти в зону проводимости. При сильном электрическом разряде даже диэлектрики начинают проводить ток (пробой изолятора). Условно к полупроводникам относят вещества с шириной запрещенной зоны менее 3 эВ.

Металлы и полупроводники отличаются не только величиной электропроводности, но и характером ее температурной зависимости. В случае металлов электропроводность с ростом температуры падает, это связано с уменьшением подвижности электронов за счет их рассеяния из-за колеба-

ний решетки. Для полупроводников эта зависимость растет, так как растет количество электронов, способных преодолеть запрещенную зону.

**Межмолекулярные связи.** Различают более прочную водородную и слабые ван-дер-ваальсовы межмолекулярные связи.

**Водородной** называют электростатическую по природе связь, образуемую атомом водорода, который ковалентно связан с атомом сильно электроотрицательного элемента в своей молекуле и сильно электроотрицательным атомом другой молекулы (рис. 3.4.4).

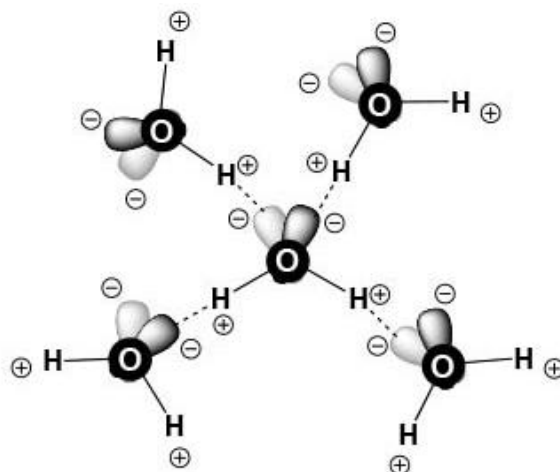


Рис. 3.4.4. Схема образования водородной связи между молекулами воды

Энергия водородной связи на порядок меньше значений ковалентных связей и тем не менее, она играет важную роль в строении молекул различных веществ, особенно органических (обеспечивает стабильность особой структуры белков, молекулы ДНК) (рис. 3.4.5).

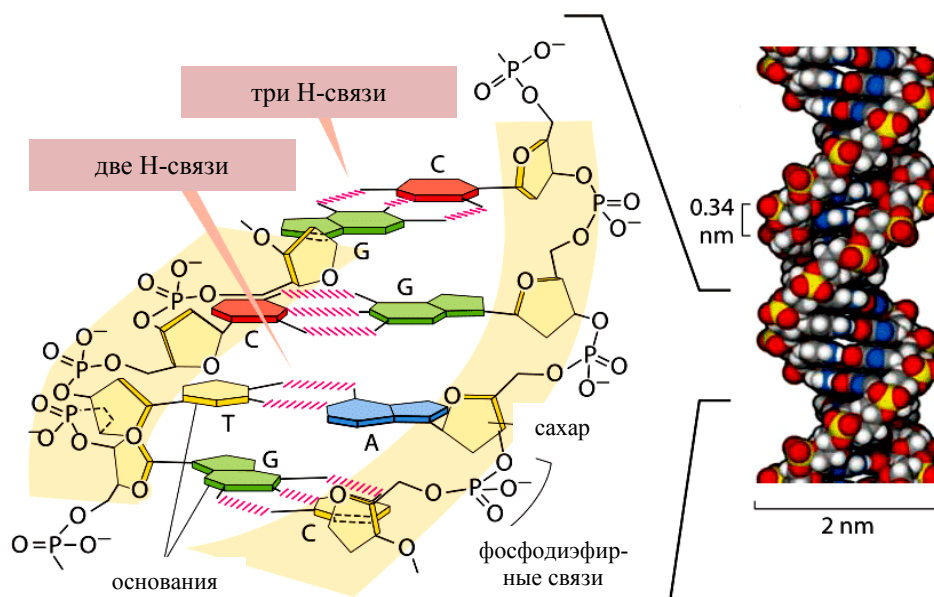


Рис. 3.4.5. Схема образования водородной связи между основаниями в ДНК

Водородное связывание значительно изменяет физико-химические свойства веществ (например, повышает температуры плавления и кипения веществ), что видно из следующего графика (рис. 3.4.6).

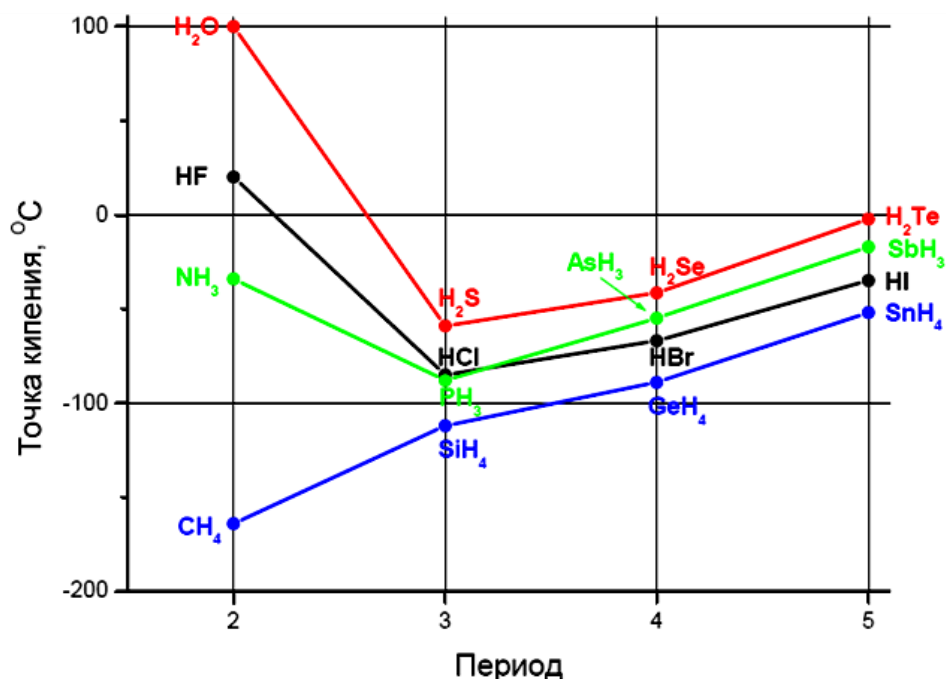


Рис. 3.4.6. Влияние наличия водородной связи на температуру кипения веществ

Зависимость температур кипения и плавления от периода, в котором находится центральный атом  $p$ -элемента молекул гидридов, практически линейна. Однако, как мы видим, данному правилу подчиняются полностью только водородные соединения  $p$ -элементов IV-той группы, в остальных группах гидриды элементов 2-го периода ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$ ) имеют температуру кипения гораздо выше той, что предсказывает общая зависимость.

Это связано с большой разницей в электроотрицательности атомов азота, кислорода и фтора с одной стороны, и водорода, образующего с ними непосредственную связь, с другой, вследствие чего молекулы аммиака, воды и фтороводорода образуют общую пространственную сетку водородных связей.

Силы взаимодействия между молекулами, которые называют **ван-дер-ваальсовыми**, обусловлены тремя основными видами взаимодействия: ориентационным, индукционным и дисперсионным (рис. 3.4.7).

Если молекулы полярны, происходит их электростатическое взаимодействие, называемое ориентационным эффектом. Если часть молекул неполярны, то ориентационный эффект отсутствует, но под действием окружающих частиц (атомов, молекул, ионов) неполярные молекулы поляризуются (деформируются электронные оболочки) и в них возникают инду-

цированные (наведенные) дипольные моменты, что и обуславливает индукционный эффект.

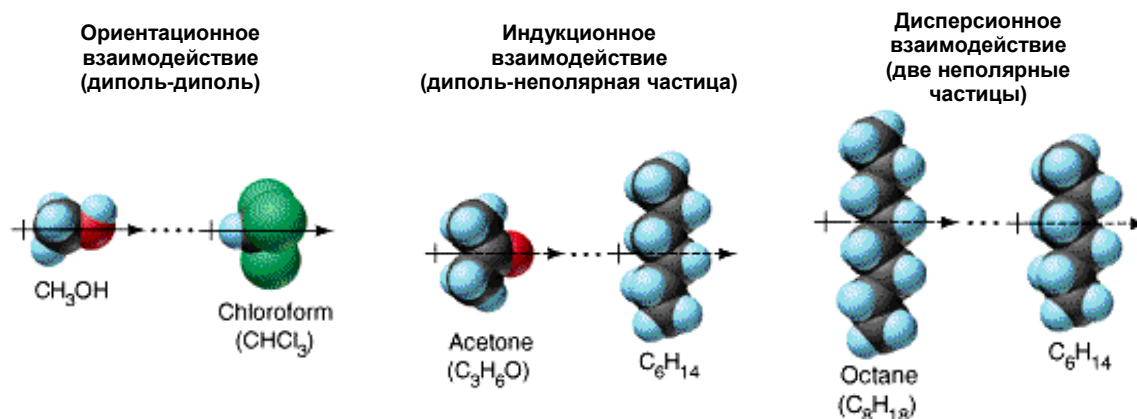


Рис. 3.4.7. Виды ван-дер-ваальсовых связей

Дисперсионный эффект обусловлен возникновением и исчезновением мгновенных дипольных моментов в любых молекулах (обеспечивается флуктуациями электронной плотности по всей молекуле), поэтому он проявляется даже в системе, состоящей исключительно из неполярных частиц, то есть он универсален.

Ван-дер-ваальсовы связи самые слабые из всех известных.

Межмолекулярное взаимодействие тем сильнее, чем больше полярность (разница в электроотрицательностях атомов) и поляризуемость молекул (способность деформировать свое электронное облако под действием внешних электростатических взаимодействий).

С ростом относительных молярных масс силы межмолекулярного взаимодействия возрастают, так как увеличивается поляризуемость, и, как следствие, повышаются температуры плавления и кипения веществ.

## 4. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.

### ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

#### 4.1. Основные понятия химической термодинамики.

##### Нулевой и первый законы термодинамики

*Химическая термодинамика* – раздел химии, изучающий энергетику химических и фазовых превращений и направление протекания процессов в физико-химических системах.

Основными задачами химической термодинамики являются определение термодинамической вероятности протекания процесса и его термодинамических параметров, например, теплового эффекта (теплоты  $Q$ ) при протекании реакции в системе. Наиболее разработанной частью термодинамики в настоящее время является термодинамика равновесных процессов для замкнутых и изолированных систем, а на переднем крае научных исследований находится неравновесная термодинамика открытых систем, приближенных к реальным.

Объектом исследования в термодинамике является произвольно выделяемая система. Все, что находится вовне – окружающая среда. *Термодинамическая система* – совокупность тел, способных обмениваться друг с другом энергией и веществом и по-разному взаимодействующих со средой (рис. 4.1.1).

*Закрытая система* обменивается с окружающей средой энергией, но не веществом.

*Открытая система* обменивается с окружающей средой энергией и веществом.

*Изолированная система* не обменивается с окружающей средой ни энергией, ни веществом.

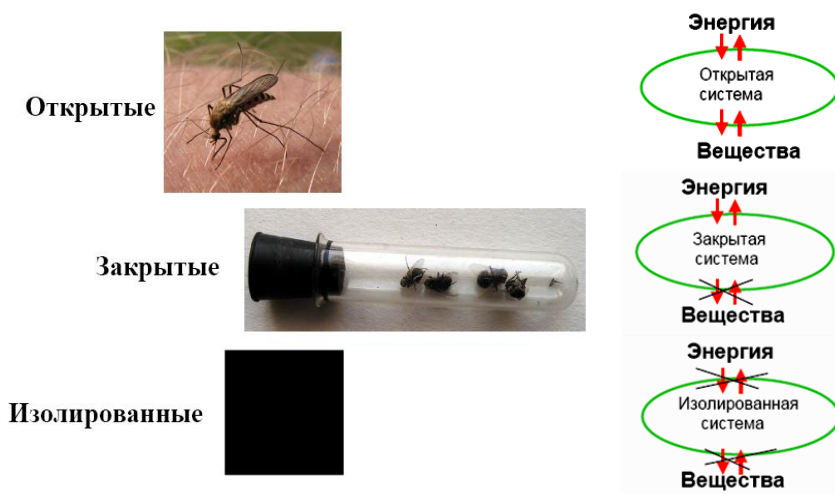


Рис. 4.1.1. Виды термодинамических систем

Характеризующие систему параметры делятся на две группы:

- интенсивные, величина которых не зависит от количества вещества – температура  $T$ , давление  $p$ , молярная концентрация  $C_m$ ;
- экстенсивные, величина которых зависит от количества вещества – масса  $m$ , объем  $V$ .

Взаимосвязь параметров системы описывается **уравнением ее состояния**:

$$F(p, V, T, \dots) = 0.$$

В термодинамике используется система общефизических законов (начал). **Нулевым законом** термодинамики называют следующее утверждение: две системы, находящиеся в термическом равновесии с третьей системой, состоят в термическом равновесии друг с другом. Мерой нагретости тела является один из основных интенсивных параметров системы – **температура  $T$** .

В термодинамике работают только с абсолютной шкалой Кельвина.

Изменение температуры тела происходит при передаче / отборе **теплоты  $Q$** , которая соответствует микрофизическому (молекулярному) способу передачи энергии от системы к системе.

Количество теплоты, необходимое для нагревания 1 кг вещества на 1 К называется **удельной теплоемкостью вещества**.

$$c = \Delta Q / (m \Delta T)$$

Если речь идет о нагревании 1 моля вещества, теплоемкость называют **молярной**.

Поскольку теплота может только передаваться, но не содержаться, она не является внутренним свойством системы.

Любое изменение одного или нескольких параметров системы называется **термодинамическим процессом**. Его можно изобразить графически совокупностью точек, называемой **диаграммой состояния системы**. Замкнутые диаграммы состояния, соответствующие процессу возвращения в начальное состояние называются **циклами**.

В термодинамических процессах меняется **внутренняя энергия системы  $U$** , равная сумме гравитационной потенциальной энергии системы, кинетической энергии системы как целого, так и отдельных частиц, плюс суммарный запас энергии составляющих систему молекул, атомов, электронов, ядер и так далее.

Абсолютное значение внутренней энергии  $U$  ни измерить, ни рассчитать нельзя, можно только определить ее изменение в результате термодинамического процесса  $\Delta U$ . Изменение внутренней энергии  $\Delta U$  является функцией состояния системы – ее величина не зависит от пути процесса, и определяется только начальным и конечным состоянием системы

$$\Delta U = U_2 - U_1.$$



Изменение внутренней энергии определяется **первым началом термодинамики**: теплота, подводимая к системе извне, тратится на изменение внутренней энергии системы и совершение системой работы против внешних сил

$$Q = \Delta U + A = \Delta U + p\Delta V.$$

У этого закона существует несколько других формулировок:

- энергия не создается и не уничтожается;
- вечный двигатель первого рода невозможен;
- в любой изолированной системе общее количество энергии постоянно.

Совершение системой **работы**  $A$  против внешних сил – макрофизический способ передачи энергии от системы к системе. Ни работа, ни теплота не являются функциями состояния и зависят от пути процесса (функции пути процесса).

Работа  $A$  считается положительной, если она совершается системой над внешними телами (например, в случае расширения газа против постоянного внешнего давления). Количество теплоты  $Q$  считается положительным, если оно поглощается системой.

Стоит четко понимать тот факт, что входящие в термодинамические уравнения величины  $Q$  и  $A$  подразумевают, естественно, не способ передачи энергии, а саму порцию энергии, полученной системой соответствующим способом.

В случае простых систем при протекании термодинамических процессов единственной выполняемой работой является работа расширения, которую можно найти графическим интегрированием площади под кривой пути процесса в координатах  $p$ - $V$  (рис. 4.1.2). Если давление, против которого совершается работа, изменяется, то процесс в целом можно разбить на ряд более мелких стадий, в ходе которых изменением давления можно пренебречь, и тогда для каждой из них

$$\Delta A = p\Delta V.$$

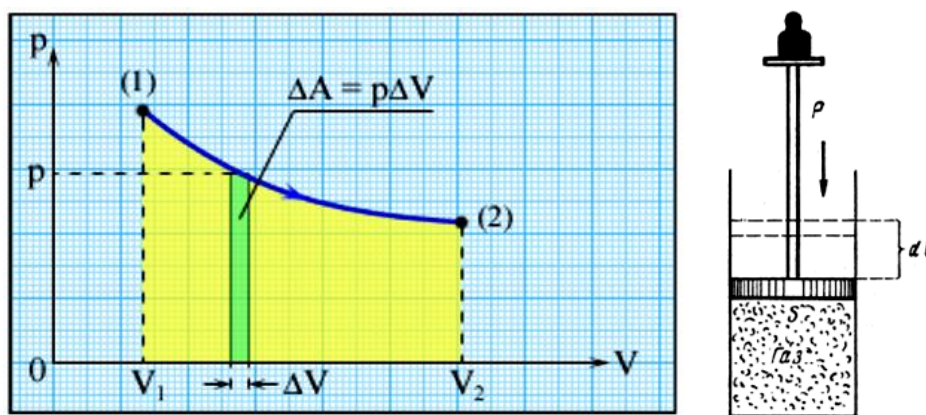


Рис. 4.1.2. Графическое представление физического смысла работы термодинамической системы против внешних сил (давления)

А для процесса в целом, заменив  $\Delta$  на знак дифференциала, получаем:

$$A = \int p dV.$$

Если меняется путь процесса, меняется и его аналитическое, и графическое выражение, показывающее разницу в величине суммарной работы, проделанной системой (рис. 4.1.3).

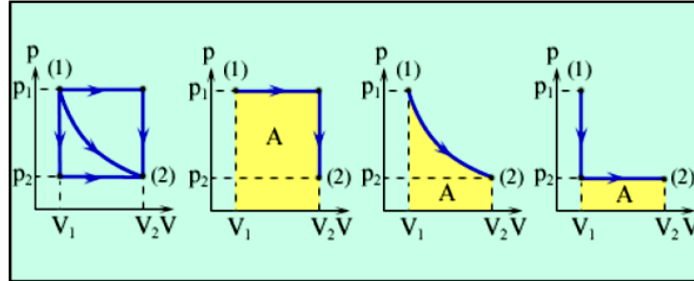
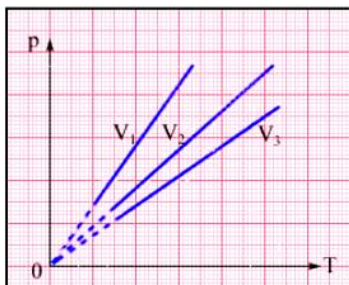


Рис. 4.1.3. Изменение величины работы термодинамической системы против внешних сил с изменением пути процесса

Поскольку химические процессы могут осуществляться, в конечном итоге, при различном сочетании внешних условий, рассмотрим применение первого начала термодинамики к описанию процессов в системе идеального газа с одним постоянным параметром, воспользовавшись уравнением состояния идеального газа.



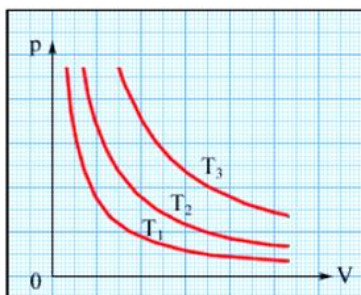
**Изохорный процесс ( $V = \text{const}$ ).** В этом случае газ не совершает никакой работы и вся энергия уходит на изменение внутренней энергии системы

$$A = 0$$

Молярная теплоемкость газа в этом процессе равна

$$c_V = 3/2R.$$

В соответствии с **законом Джоуля** энергия идеального газа зависит только от изменения температуры. При изохорном нагревании тепло поглощается газом ( $Q > 0$ ), и его внутренняя энергия увеличивается. При охлаждении тепло отдается внешним телам ( $Q < 0$ ). Тепловой эффект химической реакции в данных условиях равен изменению внутренней энергии при изменении температуры  $Q = \Delta U = U(T_1) - U(T_2)$ .



**Изотермический процесс ( $T = \text{const}$ ).** Внутренняя энергия постоянна ( $\Delta U = 0$ ) и вся теплота расходуется на совершение газом работы.

$$Q = A.$$

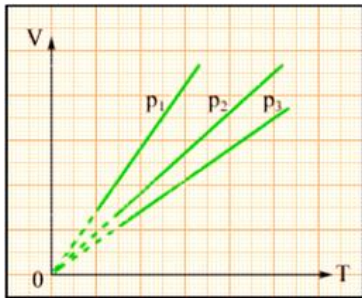
При изотермическом сжатии работа внешних сил, произведенная над газом, превращается в тепло, которое передается окружающим телам.

Молярная теплоемкость в этом случае бесконечна

$$c_T = dQ/dT \rightarrow \infty.$$

А работа, совершаемая газом, равна

$$A = RT \ln(V_2/V_1).$$



**Изобарный процесс ( $p = \text{const}$ ).** В изобарном процессе давление постоянно и работа выражается как

$$A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V.$$

$$Q = U(T_1) - U(T_2) + p(V_2 - V_1) = \Delta U + p\Delta V.$$

При изобарном расширении  $Q > 0$  – тепло поглощается газом, который в итоге совершает положительную работу. При изобарном сжатии  $Q < 0$  – тепло отдается внешним телам. В этом случае  $A < 0$ . Температура газа при изобарном сжатии уменьшается,  $T_2 < T_1$ , внутренняя энергия также убывает.

Изобарная теплоемкость является дифференциалом теплоты по температуре

$$c_p = dQ/dT$$

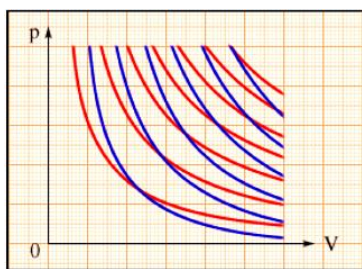
и связана с изохорной выражением

$$c_p = c_v + R.$$

Преобразуя запись 1-го закона термодинамики для данного случая получим, что тепловой эффект реакции в изобарных условиях равен изменению в результате процесса особой функции состояния – энтальпии:

$$Q = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

Энтальпия отличается от внутренней энергии только на величину работы, осуществляющейся в системе (или осуществляемой системой) вследствие изменения объема последней.



**Адиабатный процесс.** Процесс называют адиабатным, если система не участвует в теплообмене с окружающей средой. Практически такие процессы осуществляются при наличии у реактора теплоизолирующей оболочки. Поскольку в адиабатическом процессе  $Q = 0$ , следовательно, газ совершает работу за счет убыли внутренней энергии

$$A = -\Delta U.$$

При адиабатном процессе давление и объем связаны между собой уравнением

$$pV^\gamma = \text{const},$$

где  $\gamma > 1$  называется показателем адиабаты (или коэффициентом Пуассона). Уравнение также носит название адиабаты или уравнения Пуассона.

При одних и тех же начальных условиях ( $p_0, V_0$ ) при адиабатном расширении газ совершает положительную работу ( $A > 0$ ) и его внутренняя

энергия уменьшается. Давление газа при этом падает быстрее, чем при изотермическом расширении (см. график), так как падение давления вызвано не только увеличением объема (как при изотермическом расширении), но и понижением температуры.

Так как в этом случае газ меняет свою температуру без подведения теплоты, теплоемкость в данном случае равна нулю

$$c_Q = dQ/dT = 0.$$

В химии чаще всего осуществляются два типа условий проведения реакции: изобарные ( $p = \text{const}$ ;  $Q = \Delta H$ ) и изохорные ( $V = \text{const}$ ;  $Q = \Delta U$ ). Тепловые эффекты реакций, осуществляемых в перечисленных случаях, могут примерно совпадать, если:

- мало изменяется объем системы (реакция происходит в отсутствие выделения газов);
- в газофазном процессе одинаково суммарное количество вещества газообразных исходных веществ и продуктов.

В остальных случаях взаимосвязь между тепловыми эффектами изохорного и изобарного процессов можно найти через выражение

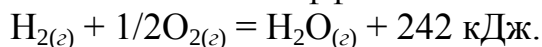
$$Q_p = Q_v - p\Delta V.$$

Поскольку большинство реакций осуществляются в открытых системах, грубо аппроксимируемых изобарными условиями, далее под тепловым эффектом реакции мы будем подразумевать изменение энтальпии системы.

## 4.2. Термохимия

Раздел химической термодинамики, в котором изучаются теплоты химических реакций и их зависимость от различных физико-химических параметров, носит название **термохимии**.

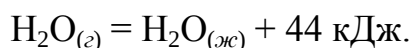
Здесь пользуются термохимическими уравнениями реакций, в которых указаны агрегатные состояния веществ, их полиморфные модификации (где необходимо) и величина теплового эффекта:



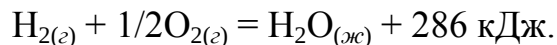
Исторически так вышло, что в термохимии  $Q$  и  $\Delta H$  имеют разные знаки, так как энтальпия характеризует тепловые изменения в системе, а теплота – в окружающей среде. В термохимии выделяемая системой теплота считается положительной ( $Q > 0$ , экзотермический процесс), а в термодинамике – отрицательной ( $\Delta H < 0$ , эндотермический процесс), с поглощаемой теплотой все обстоит ровно наоборот.

Агрегатное состояние веществ указывается в обязательном порядке, так как фазовые превращения обеспечивают дополнительные энергозатраты или энерговыделение в системе.

Например, при превращении одного моля газообразной воды в жидкую выделяется 44 кДж:



Следовательно, чтобы рассчитать тепловой эффект образования жидкой воды из простых веществ, зная теплоту образования одного моля газообразной воды, следует к последней прибавить тепловой эффект фазового перехода:



Для определения теплового эффекта реакции используют специальные приборы – калориметры, наблюдая вызванное данной реакцией изменение температуры. Совокупность частей калориметра, между которыми распределяется определяемое количество теплоты, называют калориметрической системой. Она включает в себя калориметрический сосуд, в котором протекает изучаемый процесс, инструмент для измерения, электрический нагреватель и другое. Калориметрическую систему защищают экранами или оболочками, предназначенными для регулирования ее теплообмена с окружающей средой. Оболочки могут быть изотермическими или адиабатическими. Названия калориметров – «для химической реакции», «бомбовый», «ледяной», «низкотемпературный» – имеют историческое происхождение и указывают главным образом на способ и область использования калориметров.

Бомбовый калориметр – разновидность жидконаполненного калориметра, используемая для измерения количеств теплоты, выделяющейся при взрывном горении (рис. 4.2.1).

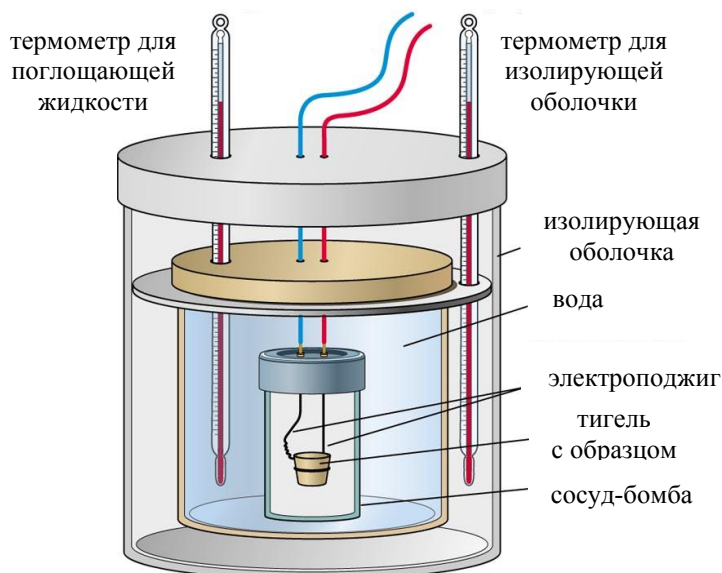


Рис. 4.2.1. Устройство калориметрической «бомбы»

Прибор представляет собой прочный герметически закрывающийся сосуд-бомбу, окружённую «водяной рубашкой». Образец горючего вещества известной массы помещается в тигель внутри бомбы с чистым кислородом и поджигается электрической искрой.



Энергия, выделяющаяся в результате управляемого взрыва образца внутри бомбы, передаётся водяной рубашке, изменение температуры которой и позволяет рассчитывать экспериментальную величину теплового эффекта осуществляемой реакции.

Численные значения изменений энтальпии  $\Delta H$ , внутренней энергии  $\Delta U$  и некоторых других величин приводятся в таблицах термохимических данных. Все справочные величины отнесены к температуре 25°C (298,15 °K) и стандартным условиям – давлению 760 мм. рт. ст. и наиболее устойчивым при этих давлении и температуре агрегатным состояниям участников реакции. Для отдельных видов  $\Delta_r H$  (индекс образован от англ. reaction) реакций применяются особые названия: стандартная теплота образования  $\Delta_f H_{298}^\circ$  (тепловой эффект образования соединения из простых веществ, индекс от англ. formation), теплота сгорания  $\Delta_c H$  (тепловой эффект при полном сгорании вещества, индекс от англ. combustion) и др.



Тепловые эффекты реакций можно не только измерить, но и рассчитать по закону, выведенному Германом Ивановичем Гессом еще в 1840 году. Современная формулировка **закона Гесса**: тепловой эффект химической реакции не зависит от промежуточных стадий реакции (пути процесса), а определяется только состоянием исходных веществ и продуктов реакции.

Основываясь на законе Гесса  $\Delta_r H$  одной реакции всегда можно рассчитать несколькими путями. Поэтому, даже если неизвестен энергетический эффект одного процесса, его можно найти, алгебраически складывая или вычитая теплоты других реакций с известными тепловыми эффектами.

К примеру, если нам неизвестна энтальпия реакции одноэтапного сгорания метана в кислороде до углекислого газа и воды ( $\Delta H_1$ , рис. 4.2.2), можно ее рассчитать, сложив между собой известные величины  $\Delta H_2$  и  $\Delta H_3$ , соответствующие двум этапам альтернативного пути того же процесса

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3.$$

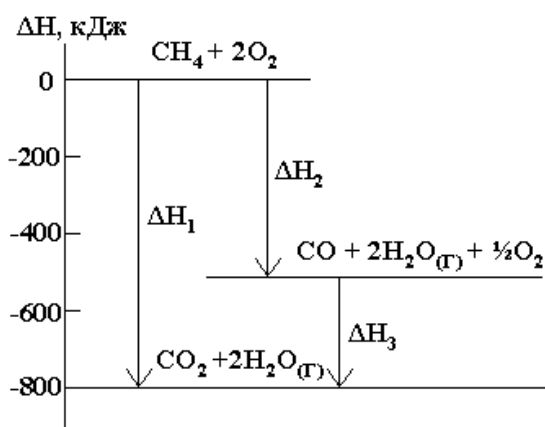


Рис. 4.2.2. Энтальпийная диаграмма сгорания метана



Подобные графики в термохимии принято называть энтальпийными диаграммами, и они помогают наглядно определять многие виды энтальпий реакций.

У закона Гесса существуют два основных следствия:

- тепловой эффект реакции равен разности между теплотами образования всех веществ, указанных в правой части уравнения (продуктов), и теплотами образования всех веществ в левой части (исходных), взятых со стехиометрическими коэффициентами;
- тепловой эффект прямой реакции равен взятому с обратным знаком тепловому эффекту обратного процесса.

Последнее утверждение называют *законом Лавуазье – Лапласа*.

$\Delta H$  реакции рассчитывают, используя табличные стандартные величины энтальпий образования реагирующих веществ и продуктов реакции. **Стандартная энтальпия реакции образования вещества в стандартных условиях** ( $\Delta_f H_{298}^\circ$ ) – это тепловой эффект образования 1 моль соединения из простых веществ, взятых в их устойчивой модификации при температуре 25 °C (298,15 K), и в стандартном состоянии, то есть при  $p = 1$  атм (100 кПа, 1 бар).

$$[\Delta_f H_{298}^\circ] = \text{кДж/моль}.$$

**Стандартное состояние вещества** – состояние, наиболее стабильное при стандартных условиях:  $p = 1$  атм и температуре, выбранной за стандартную (из этих критериев выбора есть исключения, к примеру, принимаемый за стандартное состояние белый фосфор на самом деле не является самой термодинамически стабильной модификацией для фосфора при данных условиях).

Стандартная энтальпия образования элемента принята равной нулю:

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{простых веществ}) = 0 \text{ кДж/моль}.$$

Зная  $\Delta_f H_{298}^\circ$  всех исходных веществ и продуктов реакции, можно вычислить изменение энтальпии любой реакции в стандартных условиях согласно первому следствию из закона Гесса:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H_{298}^\circ(\text{продуктов}) - \sum \nu_j \Delta_f H_{298}^\circ(\text{исходных веществ}).$$

В этой формуле  $\nu_{ij}$  представляют собой соответствующие стехиометрические коэффициенты веществ в уравнении реакции.

Второе следствие имеет огромное значение в расчете энергетики реакций, которые непосредственно не осуществляются. Например, нельзя получить оксиды хлора по реакции взаимодействия простых веществ, однако, готовые оксиды можно разложить в калориметре и полученный эффект принять за искомую величину с обратным знаком:

$$\Delta_r H_{298}^\circ(\text{прямой}) = -\Delta_r H_{298}^\circ(\text{обратной}).$$

**Температурная зависимость энтальпии.** Далеко не все химические реакции осуществляются при стандартных условиях и итоговые энтальпии процессов различаются в зависимости от температуры системы, следовательно, чтобы рассчитать реальное значение теплового эффекта реакции нужно знать температурную зависимость энтальпии веществ, которая тесно связана с понятием теплоемкости вещества.

При малом изменении температуры  $c_p$  почти постоянна, в особенности для двухатомных молекул, но для многоатомных эта величина может быть значительна.

Поскольку в изобарных условиях  $Q = \Delta H$ , связывая изменение энтальпии с молярной теплоемкостью приходим к уравнению:

$$c_p = (\partial H / \partial T)_p.$$

Уравнение показывает, что изменение энтальпии тоже зависит от температуры. Для изохорных условий наблюдаем подобную же картину:

$$c_v = (\partial U / \partial T)_v.$$

Изменение молярной теплоемкости выражается как

$$\Delta c_p = (\partial \Delta H / \partial T)_p.$$

Это **уравнение Кирхгоффа**, которое в интегральной форме используется для нахождения температурной зависимости энтальпии реакции.

Для интегрирования разделяем переменные:

$$\int_{T_1}^{T_2} d(\Delta H) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT; \Delta H(T_2) - \Delta H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT.$$

Существуют два варианта использования последней формулы.

1. Принимается, что  $\Delta c_p$  не зависит от температуры (это возможно в узком интервале температур), тогда

$$\Delta H(T_2) - \Delta H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT = \Delta c_p \int_{T_1}^{T_2} dT; \Delta H(T_2) - \Delta H(T_1) = \Delta c_p (T_2 - T_1).$$

2. Принимается, что  $\Delta c_p$  зависит от температуры. В этом случае  $\Delta c_p$  задается эмпирическим полиномом

$$c_p = a + bT + dT^2 + eT^{-2} \dots,$$

где  $a, b, d, e$  – эмпирические (фактически, подгоночные) константы. Отсюда:

$$\begin{aligned} \Delta c_p &= \Delta a + \Delta bT + \Delta dT^2 + \Delta eT^{-2} \dots, \\ \Delta H(T_2) - \Delta H(T_1) &= \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT = \int_{T_1}^{T_2} (\Delta a + \Delta bT + \Delta dT^2 + \Delta eT^{-2}) dT, \\ \Delta H(T_2) - \Delta H(T_1) &= \Delta a(T_2 - T_1) + \frac{\Delta b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{\Delta d}{3}(T_2^3 - T_1^3) + \Delta e \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}. \end{aligned}$$

Полученная формула справедлива для тех простых ситуаций, когда система не претерпевает в процессе реакции фазовых превращений веществ, в противном случае, это тоже нужно учитывать при расчете.

Графически увеличение энтальпии при изменении температуры от  $T_1$  до  $T_2$  равно площади под кривой  $c_p(T)$  (рис. 4.2.3).

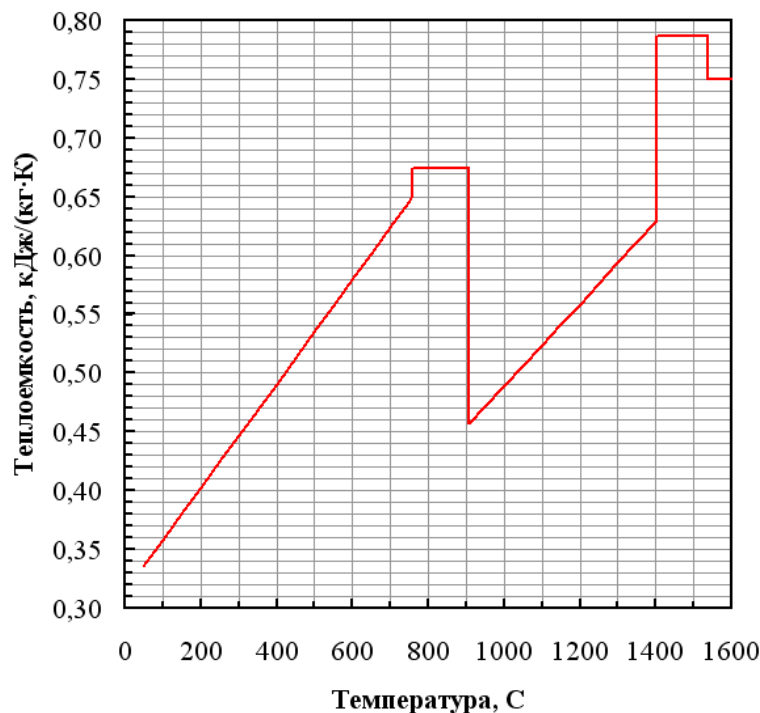


Рис. 4.2.3. Пример температурной зависимости удельной теплоемкости: железо по данным работы [14]

В сложных случаях, когда в системе помимо химической реакции осуществляется фазовый переход, теплоемкость системы меняется скачком. Расчет в подобных условиях ведут по следующей формуле:

$$\Delta_r H_{T_2}^{\circ} = \Delta_r H_{298}^{\circ} + \int_{298}^{T} \Delta_r c_p dT + \sum \Delta H_{ф.н.}^{\circ}(\text{продуктов}) - \sum \Delta H_{ф.н.}^{\circ}(\text{исх. веществ}).$$

Здесь  $\Delta_r c_p = \sum \nu_i c_p(\text{продуктов}) - \sum \nu_j c_p(\text{исходных веществ})$ .

### 4.3. Энтропия и второе начало термодинамики

Давняя попытка применения первого закона термодинамики для оценки направленности процессов выразилась в **принципе Берто**: химические реакции самопроизвольно протекают в сторону выделения теплоты.

Однако, в природе не все так однозначно.

Расчет одной энтальпии реакции не отвечает на вопрос: пойдет ли процесс самопроизвольно или его самопроизвольное протекание принципиально невозможно. Чтобы на него ответить, нужно разобраться с еще одной функцией состояния системы – **энтропией**. Под энтропией понимается такое свойство системы, изменение которого при обратимом процессе

равно отношению теплоты к температуре протекания процесса (приведенная теплота):

$$\Delta S = Q/T.$$

Сама функция была введена в термодинамику Рудольфом Клаузиусом, статистический физический смысл был раскрыт много позже Людвигом Больцманом.



*Рудольф Юлиус  
Эмануэль Клаузиус*



*Людвиг Больцман*

Число микросостояний системы, посредством которых осуществляется ее макросостояние, связано с термодинамической вероятностью, которая определяет энтропию системы: она тем выше, чем больше существует способов реализации макросостояния. Поэтому энтропия является мерой неупорядоченности системы.

Для правильного понимания простейшего физического смысла энтропии проведем мысленный эксперимент.

Если у нас есть в наличии микроскопическая ячейка, содержащая всего две разные частицы, которые имеют возможность располагаться ограниченным числом способов в пространстве ячейки, а именно четыремя (рис. 4.3.1). То гипотетический микроскоп с функцией фотоаппарата, фотографируя данную систему весь день напролет, в конце концов нам выдаст четыре толстые пачки с абсолютно одинаковыми снимками внутри каждой пачки – просто потому, что система ограничена в плане разрешенных микросостояний. Таким образом, общее макросостояние конкретной данной системы описывается четырьмя микросостояниями.

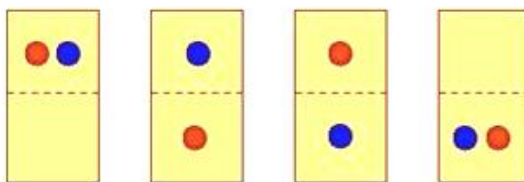


Рис. 4.3.1. К взаимосвязи понятий «микро-»  
и «макросостояние» системы

Математически это выражается **уравнением Больцмана**:

$$S = k \cdot \ln \omega,$$

где  $\omega$  – термодинамическая вероятность данного состояния системы (число микросостояний для данного макросостояния),  $k$  – постоянная Больцмана ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К).

Пример с двумя частицами в ячейке нагляден, но не стоит забывать, что понятие энтропии подразумевает учет не столько различных положений частиц в пространстве, сколько разброс их энергетических состояний.

Всякому веществу можно приписать абсолютное значение энтропии, так как в идеальном бездефектном кристалле при 0 К атомы должны находиться в единственном, самом низком энергетическом состоянии, вероятность которого равна 1, а энтропия – 0 (**постулат Планка** или **третий закон термодинамики**).

Естественно, подобные кристаллы получить в реальности невозможно, соответственно, настоящие вещества всегда имеют энтропию, отличную от нуля, пусть и небольшую при температурах, близких к 0 К.

По уравнению Больцмана вести расчет энтропии затруднительно ввиду огромного числа микросостояний реальных систем, поэтому все расчеты осуществляют согласно уравнениям классической термодинамики, где нужно учитывая теплоемкости и фазовые превращения веществ.

$$S_T = S_0 + \int_0^{T_{пл}} \frac{c_p(тв)}{T} dT + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} \frac{c_p(ж)}{T} dT + \int_{T_{кип}}^T \frac{c_p(г)}{T} dT + \sum \Delta H_{ф.н.} / T_{ф.н.}$$

Здесь  $S_T$  и  $S_0$  – энтропия вещества при некоей выбранной температуре  $T$  и абсолютном нуле.

Значения энтропии различных веществ, отнесенные к 298 К и 1 атм ( $S_{298}^\circ$ , стандартные энтропии) сведены в справочные таблицы и широко используются. На их основе можно рассчитать изменение энтропии в химических процессах по простой формуле, учитывающей тот факт, что энтропия является функцией состояния и, следовательно, не зависит от пути протекания процесса, определяясь исключительно разностью сумм энтропий конечных и исходных веществ.

$$\Delta_r S_{298}^\circ = \sum \nu_i S_{298}^\circ(\text{продуктов}) - \sum \nu_j S_{298}^\circ(\text{исходных веществ}).$$

$$[S_{298}^\circ] = \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Во многих случаях изменение энтропии можно оценить качественно:

- энтропия всегда увеличивается при переходе из конденсированного состояния в газообразное;
- она возрастает при растворении твердого или жидкого вещества, и уменьшается при растворении газов;
- чем сложнее состав вещества (чем больше атомов в составе молекулы, или чем больше масса атома), тем больше его энтропия;

- энтропия растет при загрязнении и деформации (увеличении числа дефектов структуры) кристаллов;
- она увеличивается при полиморфных превращениях твердых веществ, подразумевающих получение более «рыхлых», объемных структур;
- в химических реакциях энтропия возрастает, если в результате увеличивается количество газообразных веществ;
- энтропия возрастает при аморфизации веществ и простом нагревании.

**Второй закон термодинамики** регламентирует принципиальную возможность протекания процесса. Существует несколько формулировок этого закона, например: в изолированных системах самопроизвольно идут процессы, при которых происходит увеличение энтропии.

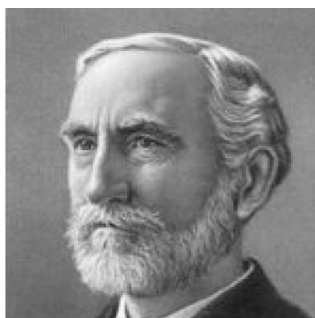
Другие формулировки:

- теплота сама по себе не может перейти от более холодного тела к более теплему (Р. Клаузиус);
- в природе невозможен процесс, единственным результатом которого была бы механическая работа, совершенная за счет охлаждения теплового резервуара (У. Томсон).

Таким образом, самопроизвольно идут процессы только с получением более разупорядоченного состояния. Этот критерий идеально применим к изолированным системам, в открытых и закрытых системах на направление протекания процесса влияет также изменение энтальпии.

#### 4.4. Энергия Гиббса

Любая система стремится к минимуму энтальпии и максимуму энтропии. В термодинамике имеется функция состояния, объединяющая энергетический ( $\Delta H < 0$ ) и энтропийный ( $\Delta S > 0$ ) факторы самопроизвольности процесса – **изменение энергии Гиббса  $\Delta G$** :



Джозайя Уиллард  
Гиббс

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Величина  $\Delta G$  характеризует ту часть изменения внутренней энергии, которая может быть превращена в полезную работу.

Основная ценность этой функции заключается в том, что ее изменение при постоянных температуре и давлении определяет однозначно термодинамическую вероятность протекания данного процесса в определенном направлении.

Если  $\Delta G < 0$  – прямая реакция идет самопроизвольно;  $\Delta G = 0$  – в системе достигнуто состояние равновесия; при  $\Delta G > 0$  – самопроизвольная прямая реакция при данных условиях невозможна.



При этом различные соотношения между знаками энтальпии и энтропии реакции могут приводить к четырем вариантам температурной зависимости свободной энергии Гиббса (табл. 4.4.1).

Таблица 4.4.1

Соотношения между знаками  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  и  $\Delta G$  и температурой

| $\Delta H$ | $\Delta S$ | $- T\Delta S $ | $\Delta G$                   | Характеристика реакции                                  | Пример                                                           |
|------------|------------|----------------|------------------------------|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| –          | +          | –              | всегда отрицательна          | самопроизвольна при любой $T$                           | $2\text{O}_{3(г)} \rightarrow 3\text{O}_{2(г)}$                  |
| +          | –          | +              | всегда положительна          | несамопроизвольна при любой $T$                         | $3\text{O}_{2(г)} \rightarrow 2\text{O}_{3(г)}$                  |
| –          | –          | +              | отрицательна при низкой $T$  | самопроизвольна при низкой $T$ , управляется энтальпией | $\text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(тв)}$ |
| +          | +          | –              | отрицательна при высокой $T$ | самопроизвольна при высокой $T$ , управляется энтропией | $\text{H}_2\text{O}_{(тв)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ |

Стандартную  $\Delta G$  реакции можно рассчитать из табличных данных по стандартным изменениям энергии Гиббса образования веществ по аналогии с энтальпией:

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \sum \nu_i \Delta_f G_{298}^\circ (\text{продуктов}) - \sum \nu_j \Delta_f G_{298}^\circ (\text{исходных веществ}).$$

$$\Delta_f G_{298}^\circ (\text{простых веществ}) = 0.$$

$$[\Delta_f G_{298}^\circ] = \text{кДж/моль}.$$

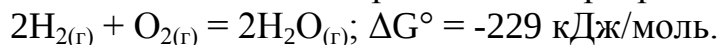
Второй способ расчета основан на формуле:

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ.$$

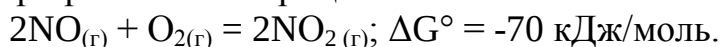
Данное выражение позволяет оценить изменение энергии Гиббса процесса при нестандартной температуре, однако следует помнить, что при этом не учитываются температурные зависимости энтальпии и энтропии реакции.

## 5. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Химическая термодинамика позволяет определить принципиальную возможность протекания процессов. Но она не показывает, как в реальности будет происходить процесс, не дает информации о его механизме и скорости. Например, смесь газообразных водорода и кислорода термодинамически неустойчива и должна самопроизвольно превращаться в воду:



Однако без внешнего воздействия и в отсутствие катализатора водород с кислородом практически не реагируют даже в течение миллионов лет. С другой стороны, взаимодействие монооксида азота с кислородом происходит почти мгновенно, не смотря на то, что изменение энергии Гиббса в данном случае в три раза менее отрицательно:



В чем секрет различной длительности процессов? Естественно, в механизмах реакций. Время в химию вводит химическая кинетика.

**Химическая кинетика** изучает закономерности протекания химических реакций во времени, с ее помощью можно оптимизировать процессы и изучать их механизм.

Основные задачи химической кинетики:

- расчет скоростей реакций и нахождение кинетических кривых, то есть зависимости концентраций реагирующих веществ от времени (прямая задача);
- определение механизмов реакций по кинетическим кривым (обратная задача).

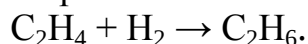
Основные различия между химической термодинамикой и кинетикой.

- В химической термодинамике не применяется понятие «время», она предсказывает только конечный результат процесса. Химическая кинетика изучает только изменяющиеся (динамические) системы.
- Равновесные свойства определяются состоянием как исходных веществ, так и продуктов реакции. Для термодинамики важны левая и правая части химического уравнения. Скорость реакции определяется только состоянием исходных веществ, то есть для кинетики важна только левая часть уравнения реакции.
- Термодинамические свойства определяются термодинамической активностью веществ, кинетические свойства – их молярной концентрацией.

Естественно, кинетика несколько различно описывается для процессов в гомогенных и гетерогенных системах.

Химическая реакция, протекающая в пределах одной фазы, называется **гомогенной**. В противном случае, когда задействована граница раздела фаз, реакция относится к **гетерогенным**. **Фаза** – это часть системы, отделенная от других ее частей поверхностью раздела, при переходе через ко-

торую свойства изменяются скачкообразно. Следует понимать, что в гетерогенном процессе исходные вещества и продукты реакции могут находиться в одной фазе, как например, в случае гидрирования этилена на поверхности никелевого катализатора:



Типичные гомогенные процессы идут в идеальных растворах и газовых смесях.

## 5.1. Основные положения химической кинетики

В процессе химической реакции разрываются старые связи и образуются новые, то есть для ее осуществления необходимо:

- физическое столкновение частиц;
- наличие у частиц достаточной для реакции энергии (преодоление взаимного отталкивания электронных оболочек атомов);
- оптимальная ориентация частиц друг относительно друга.

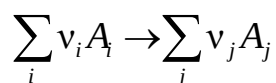
**Скорость химической реакции** в газовой фазе или растворе определяется изменением числа молекул (или числа молей) вещества в единице объема в единицу времени.

$$v = \pm(1/V)(dn/d\tau).$$

Знак плюс используют, если скорость определяют по продукту (концентрация растет со временем), а минус – по исходному веществу (концентрация со временем уменьшается).

Если реакция протекает при постоянном объеме, то скорость проще выразить через молярную концентрацию  $C = n/V$ , которая имеет размерность моль·л<sup>-1</sup>. Если в реакции участвует несколько веществ, то скорость можно выражать через концентрацию любого из них, так как концентрации остальных веществ связаны с ней стехиометрическими соотношениями.

Так, для реакции



**истинная скорость** в определенный момент времени  $\tau$  равна

$$v = -\frac{1}{\nu_i} \frac{dC_{A_i}}{d\tau} = \frac{1}{\nu_j} \frac{dC_{A_j}}{d\tau},$$

в случае подстановки равновесных концентраций выражение выглядит следующим образом:

$$v = -\frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{d\tau} = \frac{1}{\nu_j} \frac{d[A_j]}{d\tau}.$$

**Среднюю скорость** за промежуток времени  $\Delta\tau$  определяют через конечные разности концентраций:

$$v = -\frac{1}{\nu_i} \frac{\Delta C_A}{\Delta\tau} = \frac{1}{\nu_j} \frac{\Delta C_{A_j}}{\Delta\tau}.$$

На практике скорость реакции определяется через измерение изменения концентрации реагирующих веществ в единицу времени, графики, построенные по экспериментальным данным, в этом случае носят название **кинетических кривых** (рис. 5.1.1). Рисунок соответствует ситуации, когда скорость измеряется по увеличению вырабатываемого в результате реакции продукта (изогнутая линия).

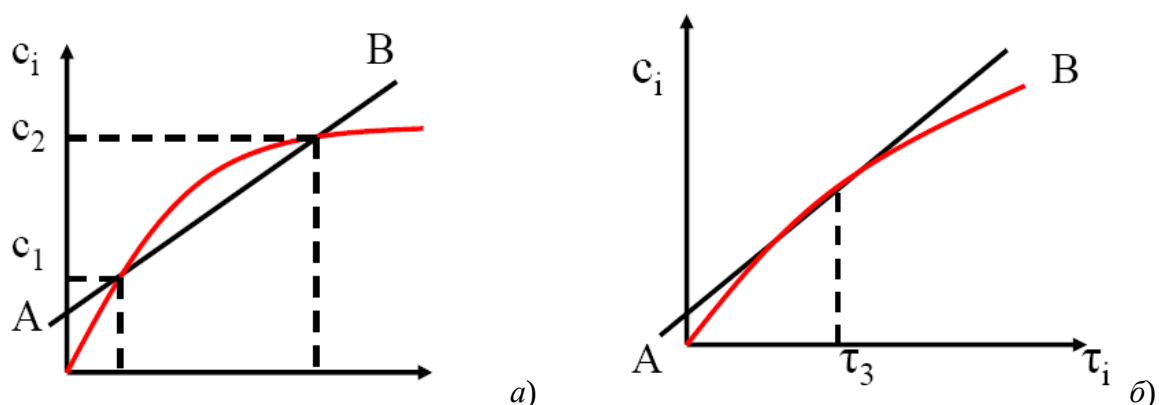


Рис. 5.1.1. Вычисление средней (а) и истинной (б) скорости реакции по кинетическим кривым. В случае вычисления средней скорости мы находим отношение выделенных участков осей  $\Delta y / \Delta x$ , тогда как в случае нахождения истинной скорости нужно вычислить тангенс угла, образованного касательной к требуемой точке графика

Для реакций, протекающих в газовой фазе, скорость можно определять также через парциальные давления веществ. Скорость реакции выражают в различных единицах:  $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $\text{моль} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $\text{Па} \cdot \text{с}^{-1}$  и др.

Химические реакции, в большинстве своем, состоят из нескольких стадий, называемых элементарными реакциями. Под **элементарной реакцией** обычно понимают единичный акт образования или разрыва химической связи, протекающий через образование переходного комплекса. **Переходный**, или **активированный комплекс** – промежуточная конфигурация ядер, соответствующая переходу от реагентов к продуктам, то есть это такое состояние, когда старые химические связи разорваны не полностью, а новые до конца еще не сформировались, это некое наложение исходного и конечного состояния системы друг на друга. Обычно переходному комплексу отвечает область вблизи максимума на энергетической кривой химической реакции (рис. 5.1.2).

Разница между энергией исходных реагентов и конечных продуктов соответствует изменению энтальпии реакции  $\Delta H$ , и поскольку в данном

случае площадка, соответствующая общему запасу энергии исходных реагентов расположена выше площадки продуктов, изображенный энергетический профиль реакции соответствует экзотермическому процессу.

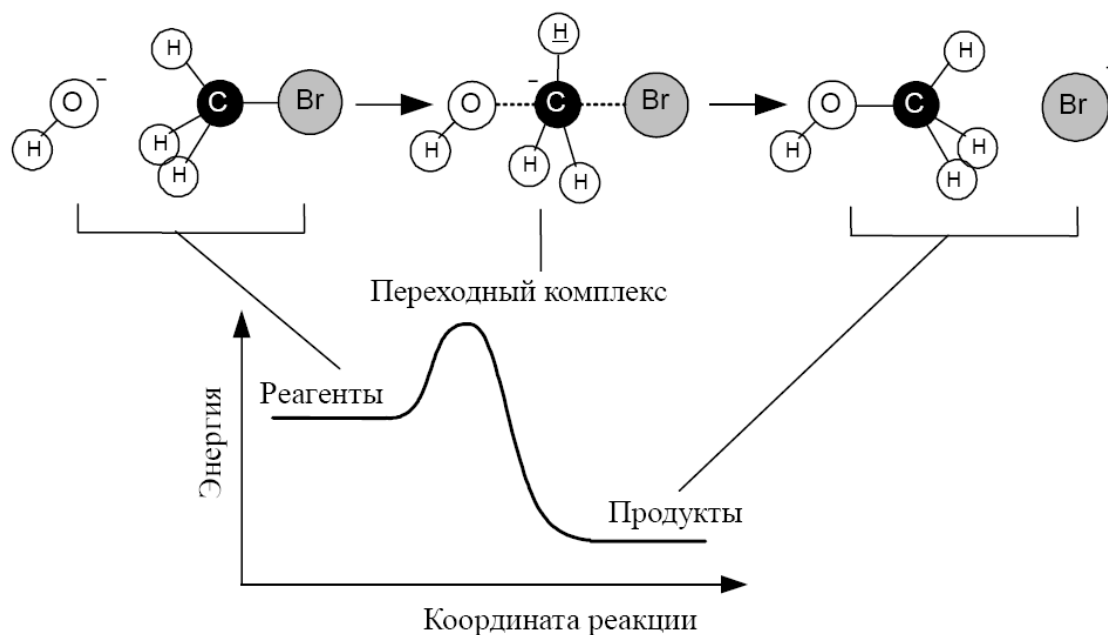


Рис. 5.1.2. Процесс образования переходного комплекса и энергетический профиль реакции

Добавочный минимальный запас энергии, по сравнению со средним уровнем, необходимый частицам реагентов для преодоления показанного на рисунке энергетического барьера и участия в реакции, называют **энергией активации**  $E_a$ . В случае обратимой реакции, энергия активации обратного процесса, как правило, отличается (рис. 5.1.3).

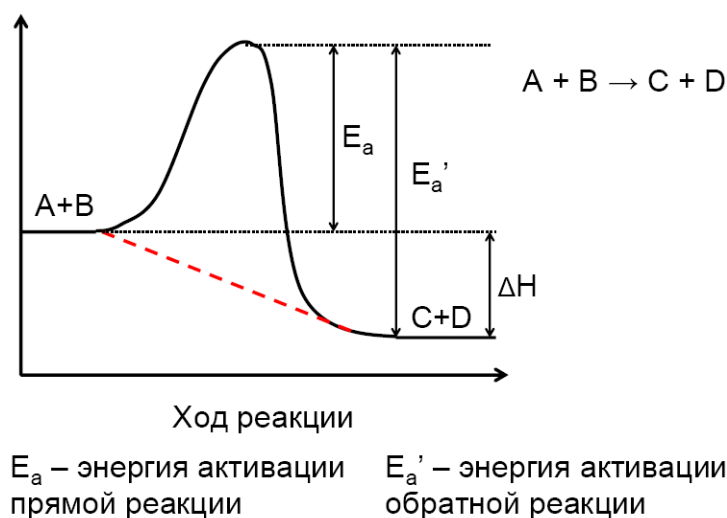
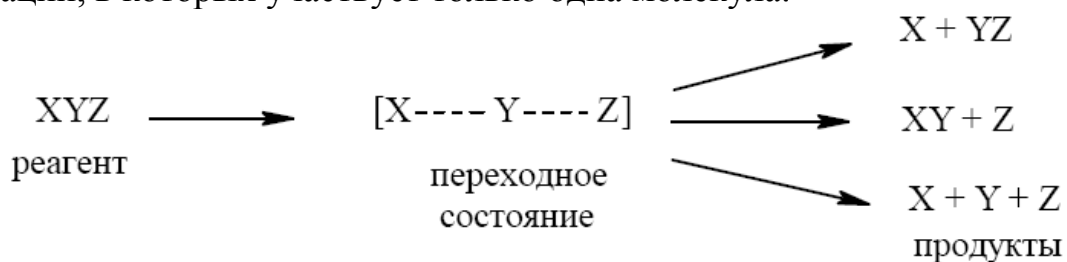


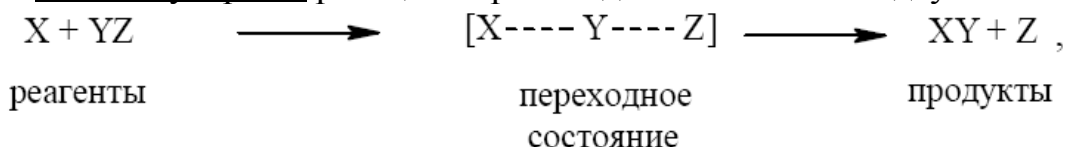
Рис. 5.1.3. Соотношение между энергиями активации прямого экзотермического и обратного эндотермического процессов

Число частиц, участвующих в элементарной реакции, называют **молекулярностью**. Элементарные реакции бывают только трех типов.

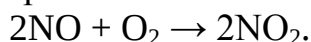
1. Мономолекулярные реакции – элементарные реакции распада и изомеризации, в которых участвует только одна молекула:



2. В бимолекулярных реакциях происходит столкновение двух частиц:



3. В тримолекулярных реакциях, самых редких, одновременно сталкиваются три молекулы, например:



**Сложная реакция** состоит из нескольких элементарных реакций (стадий). Совокупность элементарных реакций называют **механизмом** сложной реакции. Скорость сложной реакции определяется скоростью самой медленной ее стадии, поскольку как бы быстро ни происходили процессы до и после, они ограничены ее темпом (подобно тому, как целая толпа туристов вынуждена идти по узенькой итальянской улочке со скоростью, равной скорости протискивающейся впереди сквозь пространство между домами полненькой бабушки). Такая стадия называется **лимитирующей**.

По общему уравнению химической реакции нельзя определить, является реакция элементарной или сложной, за исключением тех очевидных случаев, когда в реакцию вступают (или получаются в результате) более двух веществ.

Скорость химической реакции зависит от многих факторов:

- концентрации реагирующих веществ;
- температуры;
- наличия катализатора;
- природы реагирующих веществ;
- величины поверхности раздела или степени дисперсности реагентов (для гетерогенных реакций);
- прочих энергетических воздействий (света, радиации, механических деформаций и так далее).

Наиболее важными факторами являются первые четыре, остальные важны для определенных типов процессов.



## 5.2. Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов

Если говорить просто, то чем больше концентрация реагирующих веществ, тем чаще сталкиваются атомы, и тем вероятнее процесс.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ выражается **законом действующих масс (ЗДМ)** (1867 г., К. Гульдберг и П. Вааге): скорость химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению мольных концентраций реагирующих веществ, возведенных в определенные степени.

В общем виде скорость реакции  $AB + C \rightarrow A + BC$  выражается кинетическим уравнением:

$$v = k[C]^m[AB]^n,$$

где  $[C]$ ,  $[AB]$  – мольные концентрации реагентов (моль/л);  $k$  – константа скорости реакции, равная скорости реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных 1 моль/л; величины  $m$  и  $n$  (показатели степеней) определяются экспериментально и далеко не всегда совпадают со стехиометрическими коэффициентами уравнения химической реакции.

Для гетерогенных систем скорость определяется концентрацией вещества в растворенном или газообразном состоянии, к примеру, для процесса  $C_{(тв)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)}$  скорость прямой реакции выражается как  $v = k[O_2]$ .

Сумму  $m + n$  называют **общим порядком реакции**, а  $m$  или  $n$  в отдельности – **частными порядками по конкретным реагентам**. Порядок реакции может быть положительным или отрицательным, целым или дробным. Показатели  $m$  и  $n$  равны стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции только в том случае, когда она является элементарной или кинетическое уравнение записано для элементарной стадии реакции.

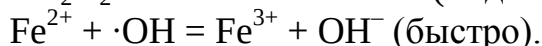
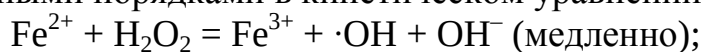
Для элементарных реакций константа скорости зависит только от температуры, а порядок по веществу совпадает со стехиометрическим коэффициентом. Для сложных реакций экспериментально измеряемая константа скорости является комбинацией констант скорости отдельных стадий и, кроме того, может зависеть не только от температуры, но и от концентрации. Если размерность скорости химической реакции выражается всегда в моль/л, то размерность константы скорости зависит от порядка реакции. Для реакции первого порядка размерность скорости  $[k] = c^{-1}$ , для реакций второго порядка  $[k] = л/(моль \cdot с)$ . Константа реакций третьего порядка имеет размерность  $[k] = л^2/(моль^2 \cdot с)$ .

Рассмотрим два конкретных примера.

1. Общее уравнение:  $2Fe^{2+} + H_2O_2 = 2Fe^{3+} + 2OH^-$ ;

кинетическое уравнение:  $v = kC_{Fe^{2+}}C_{H_2O_2}$ . Как видно, частный порядок по двухвалентному иону железа не совпадает с тем, что показывает уравнение. Причина состоит в том, что на самом деле этот процесс идет через две

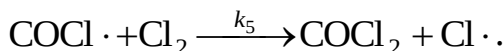
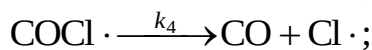
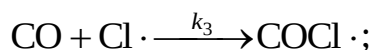
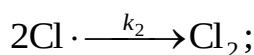
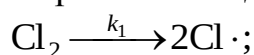
стадии и стехиометрические коэффициенты именно лимитирующей стадии совпадают с частными порядками в кинетическом уравнении:



2. Очень часто механизм процесса настолько сложен, что понятие молекулярности реакции теряет свой смысл, и кинетическое уравнение не ограничивается стехиометрией лимитирующей стадии.

Общее уравнение:  $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$ ;

кинетическое уравнение:  $v = kC_{\text{CO}}C_{\text{Cl}_2}^{1,5}$ , где  $k = \frac{k_3k_5\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{0,5}}{k_4 + k_5C_{\text{Cl}_2}}$ , поскольку механизм реакции осуществляется через пять стадий:



Таким образом, частные порядки реакции по угарному газу и хлору равны 1 и 1,5 соответственно, что дает нам общий порядок, равный 2,5:

Принципиальный графический вид относительно простых кинетических зависимостей одинаков, но чем сложнее механизм реакции, тем более пологим становится график (рис. 5.2.1).

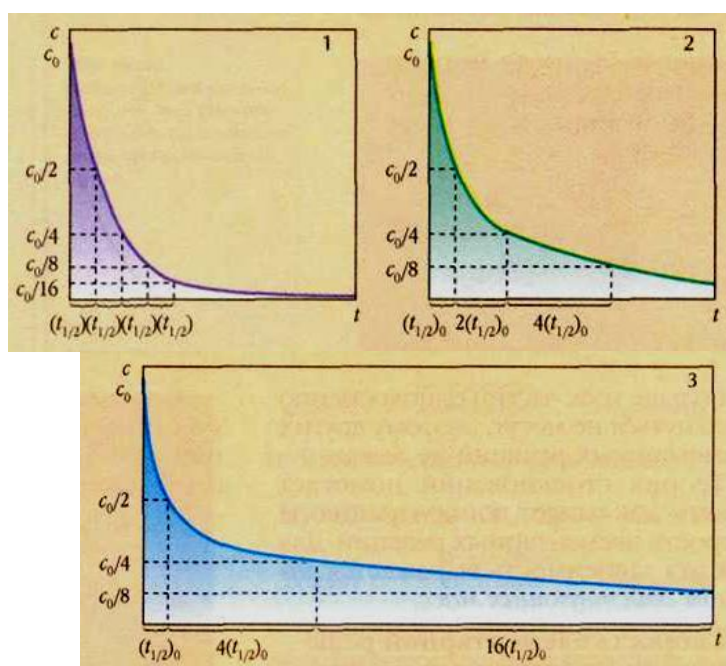


Рис. 5.2.1. Кинетические кривые реакций 1-го, 2-го и 3-го порядков

Раздел кинетики, в котором скорости реакций определяют на основании закона действующих масс, называют **формальной кинетикой**.

Стоит еще раз подчеркнуть, что порядок реакции (макрохарактеристика) и молекулярность (микрохарактеристика) – совершенно разные понятия.

Порядок реакции устанавливается экспериментально и основан на решении общего кинетического уравнения (табл. 5.2.1):

$$-dC/d\tau = kC^n.$$

В зависимости от порядка реакции линейно проявляют себя графики функции  $v = f(C)$  в различных координатах, что является одним из методов нахождения порядка.

Таблица 5.2.1

Кинетические уравнения для реакций с различным порядком

| порядок реакции | кинетическое уравнение | координаты, в которых график зависимости $C(\tau)$ линеен |
|-----------------|------------------------|-----------------------------------------------------------|
| 0               | $-dC/d\tau = k$        | $C - \tau$                                                |
| 1               | $-dC/d\tau = kC$       | $\ln C - \tau$                                            |
| 2               | $-dC/d\tau = kC^2$     | $1/C - \tau$                                              |
| $n$             | $-dC/d\tau = kC^n$     | $1/C^{n-1} - \tau$                                        |

Кроме того, если из первичных опытных данных по концентрации одного из реагентов и времени отбора пробы извлечь соответствующие значения скорости реакции (это можно осуществить построением кинетической кривой в координатах  $C = f(\tau)$  и нахождением тангенса углов, образованных касательными к выбранным точкам кривой), то возможно определение порядка реакции более простым графическим способом (рис. 5.2.2).

В общем случае кинетическое уравнение по реагенту  $A$  можно записать как  $v = kC_A^n$ . Логарифмируя его, получаем:

$$\ln v = \ln k + n \cdot \ln C_A.$$

Строим график в координатах  $\ln v = f(\ln C_A)$ .

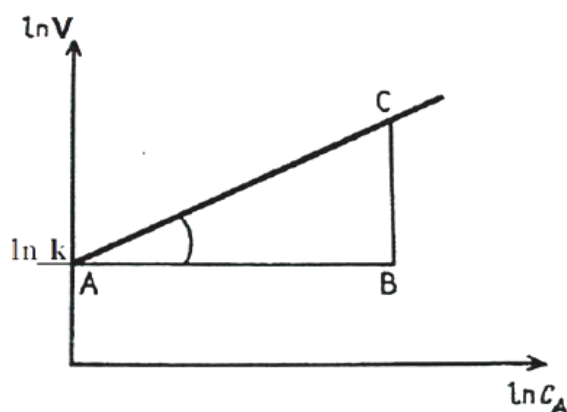


Рис. 5.2.2. Графический способ нахождения порядка реакции

В логарифмических координатах основное уравнение химической кинетики превращается в линейную зависимость, тангенс угла которой равен порядку реакции по искомому реагенту, а отсекаемый прямой на оси у отрезок позволяет найти константу скорости.

### 5.3. Кинетика реакций целого порядка

Составим и решим кинетические уравнения для необратимых реакций целого порядка. Начнем с реакций в закрытых системах, протекающих при постоянном объеме.

**Реакции 0-го порядка.** Если скорость реакции не зависит от концентрации данного компонента, говорят, что порядок реакции по этому веществу равен нулю. Чаще всего это наблюдается при большом избытке одного из реагентов, когда он одновременно служит растворителем. В этом случае:

$$-\frac{d[A]}{d\tau} = k, \quad [A] = [A]_0 - k\tau.$$

где  $[A]_0$  – концентрация исходного вещества.

Большинство известных реакций нулевого порядка представляют собой гетерогенные процессы, например разложение на платиновой проволоке оксида азота (I) ( $2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ ) или аммиака ( $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ ).

**Реакции 1-го порядка.** В реакциях типа  $A \rightarrow B$  скорость прямо пропорциональна концентрации:

$$-\frac{d[A]}{d\tau} = k[A].$$

При решении кинетических уравнений часто используют следующие обозначения: начальная концентрация  $[A]_0 = a$ , текущая концентрация  $[A] = a - x(\tau)$ , где  $x(\tau)$  – концентрация прореагировавшего вещества  $A$  ко времени  $\tau$ . В этих обозначениях кинетическое уравнение для реакции первого порядка и его решение имеют вид:

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a - x) \quad x(\tau) = a[1 - e^{-k\tau}].$$

Решение кинетического уравнения записывают и в другом виде, удобном для анализа порядка реакции:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a - x} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{[A]_0}{[A]}.$$

Время, за которое распадается половина вещества  $A$ , называют **периодом полураспада**  $\tau_{1/2}$ . Он определяется уравнением  $x(\tau_{1/2}) = a/2$  и равен

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}.$$

Известно довольно много реакций первого порядка:

- разложение оксида азота (V) в газовой фазе  $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{NO}_2 + 1/2\text{O}_2$ ;
- инверсия тростникового сахара  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ;
- гидрирование этилена на никелевом катализаторе  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ ;
- уже знакомый нам радиоактивный распад.

**Реакции 2-го порядка.** В реакциях типа  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{D} + \dots$  скорость прямо пропорциональна произведению концентраций:

$$-\frac{d[\text{A}]}{d\tau} = -\frac{d[\text{B}]}{d\tau} = k[\text{A}][\text{B}].$$

Начальные концентрации веществ:  $[\text{A}]_0 = a$ ,  $[\text{B}]_0 = b$ ; текущие концентрации:  $[\text{A}] = a - x(\tau)$ ,  $[\text{B}] = b - x(\tau)$ .

При решении этого уравнения различают два случая.

• Одинаковые начальные концентрации веществ  $\text{A}$  и  $\text{B}$ :  $a = b$ . Кинетическое уравнение тогда имеет вид:

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a - x)^2.$$

Решение этого уравнения записывают в различных формах:

$$x(\tau) = \frac{a^2 k \tau}{1 + a k \tau},$$

$$k\tau = \frac{1}{a - x} - \frac{1}{a} = \frac{1}{[\text{A}]} - \frac{1}{[\text{A}]_0}.$$

Период полураспада веществ  $\text{A}$  и  $\text{B}$  одинаков и равен:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{ka}.$$

К реакциям данного типа относятся:

- газофазное разложение иодоводорода  $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ ;
- разложение оксида азота  $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ ;
- разложение гипохлорит-иона в растворе:  $2\text{ClO}^- \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{O}_2$ ;
- димеризация цикlopentadiена как в жидкой, так и в газовой фазе.
- Начальные концентрации веществ  $\text{A}$  и  $\text{B}$  различны:  $a \neq b$ . Кинетическое уравнение имеет вид:

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a - x)(b - x).$$

Решение этого уравнения можно записать следующим образом:

$$k\tau = \frac{1}{a - b} \ln \left[ \frac{(a - x)b}{(b - x)a} \right] = \frac{1}{[\text{A}]_0 - [\text{B}]_0} \ln \left[ \frac{[\text{A}][\text{B}]_0}{[\text{B}][\text{A}]_0} \right].$$

Периоды полураспада веществ  $\text{A}$  и  $\text{B}$  различны:

$$\tau_{1/2}(\text{A}) \neq \tau_{1/2}(\text{B}).$$

Этот случай реализуется в следующих реакциях:

- газофазное образование иодоводорода  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ ;
- радикальные реакции, например  $\text{H}\cdot + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}\cdot$ ;

- реакции Меншуткина  $R_3N + R'X \rightarrow R_3R'N^+X^-$ .

**Реакции n-го порядка.** Самый простой случай может быть схематически выражен как  $nA \rightarrow D + \dots$ . С учетом стехиометрического коэффициента, кинетическое уравнение имеет вид:

$$v = -\frac{1}{n} \frac{d[A]}{d\tau} = \frac{1}{n} \frac{dx}{d\tau} = k(a-x)^n.$$

а его решение выглядит следующим образом:

$$k\tau = \frac{1}{n(n-1)} \left( \frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right).$$

Период полураспада вещества  $A$  обратно пропорционален  $(n-1)$ -й степени начальной концентрации:

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{kn(n-1)a^{n-1}}.$$

#### 5.4. Методы определения порядка реакции

Поговорим более подробно о методах определения порядка реакции. Они подразделяются на интегральные и дифференциальные, в зависимости от того, используют они интегральные или дифференциальные кинетические уравнения для обработки экспериментальных данных о зависимости концентраций реагирующих веществ от времени.

К интегральным методам относятся метод подстановки, метод Оствальда – Нойеса и его частный случай – метод полупревращения.

**Метод подстановки.** Заключается в том, что экспериментальные данные последовательно подставляют в интегральные кинетические уравнения для реакций целых порядков (от нулевого до третьего) и рассчитывают константу скорости. Если для выбранного порядка рассчитанные значения  $k$  приблизительно постоянны (с учетом разброса экспериментальных данных), то изучаемая реакция имеет данный порядок.

Если же рассчитанные значения константы скорости систематически возрастают или убывают, то расчет повторяют для другого порядка. Если ни одно из кинетических уравнений не дает удовлетворительного результата, то есть порядок реакции не является целым, это означает, что реакция описывается более сложным кинетическим уравнением.

Графический вариант метода подстановки заключается в представлении экспериментальных данных в соответствующих координатах для целых порядков.

Для 0-го порядка:  $[A] = [A]_0 - k\tau$ .

Для 1-го порядка:  $\ln[A] = \ln[A]_0 - k\tau$ .



Для 2-го порядка:  $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k\tau$ .

Для 3-го порядка:  $\frac{1}{[A]^2} = \frac{1}{[A]_0^2} + 2k\tau$ .

Если в координатах, соответствующих одному из порядков, получается линейная зависимость от времени, то изучаемая реакция имеет данный порядок. Одновременно из тангенса угла наклона прямой в этом случае можно получить значение константы скорости.

**Метод Оствальда – Нойеса (метод полупревращения).** Здесь используют зависимость от начальной концентрации периода превращения  $\tau_\alpha$  исходного вещества на определенную долю  $\alpha$ . Из интегрального кинетического уравнения реакции  $n$ -го порядка получаем:

$$\tau_\alpha = \frac{1}{kn(n-1)a^{n-1}} \left( \frac{1}{(1-\alpha)^{n-1}} - 1 \right).$$

Соответственно, отношение периодов  $\tau_\alpha$  для двух начальных концентраций  $a_1$  и  $a_2$  равно

$$\frac{(\tau_\alpha)_2}{(\tau_\alpha)_1} = \frac{a_1^{n-1}}{a_2^{n-1}},$$

откуда после логарифмирования получаем

$$\ln \frac{(\tau_\alpha)_2}{(\tau_\alpha)_1} = (n-1) \ln \frac{a_1}{a_2}$$

или

$$n = 1 + \frac{\ln \frac{(\tau_\alpha)_2}{(\tau_\alpha)_1}}{\ln \frac{a_1}{a_2}}$$

Применяют также графический вариант этого метода. После логарифмирования  $\tau_\alpha$  получаем:

$$\ln \tau_\alpha = \ln \left( \frac{1}{kn(n-1)} \left( \frac{1}{(1-a)^{n-1}} - 1 \right) \right) - (n-1) \ln a.$$

В координатах  $\ln \tau_\alpha - \ln a$  этому уравнению соответствует прямая, из наклона которой можно определить порядок реакции, а из отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат, – константу скорости.

Частным случаем метода Оствальда – Нойеса является метод определения порядка реакции по периоду полупревращения ( $\alpha = 1/2$ ). Из уравнения

$$n = 1 + \frac{\ln \frac{(\tau_\alpha)_2}{(\tau_\alpha)_1}}{\ln \frac{a_1}{a_2}}$$

получаем

$$n = 1 + \frac{\ln \frac{(\tau_{1/2})_2}{(\tau_{1/2})_1}}{\ln \frac{a_1}{a_2}}$$

а из уравнения

$$\ln \tau_\alpha = \ln \left( \frac{1}{(1-a)^{n-1}} - 1 \right) - (n-1) \ln a$$

– графический вариант метода:

$$\ln \tau_{1/2} = \ln \left( \frac{2^{n-1} - 1}{kn(n-1)} \right) - (n-1) \ln a.$$

Методы Оствальда – Нойеса и метод полупревращения позволяют определять любые значения порядка реакции, включая дробные и отрицательные.

**Метод Вант-Гоффа.** Относится к дифференциальным методам нахождения порядка реакции. Записав уравнение основного постулата химической кинетики в виде  $v = k[A]^n$ , после логарифмирования получим

$$\ln v = \ln k + n \cdot \ln[A].$$

Соответственно, из двух значений скорости реакции при двух концентрациях можно определить порядок реакции:

$$n = \frac{\ln \left( \frac{v_2}{v_1} \right)}{\ln \left( \frac{[A]_2}{[A]_1} \right)}.$$

Применяют также более точный графический вариант этого метода. Для этого строят зависимость  $\ln v$  от  $\ln[A]$ . Из тангенса угла наклона полученной прямой определяют порядок реакции, а из отсекаемого отрезка – константу скорости. Различные значения  $v$  и  $[A]$  могут быть получены из одной кинетической кривой, однако более надежные результаты (с учетом ошибок эксперимента) получают, используя значения начальных скоростей при разных начальных концентрациях реагентов.

**Метод изолирования Оствальда (метод понижения порядка реакции).** Используется в том случае, когда кинетическое уравнение реакции имеет вид

$$v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}.$$

Суть метода состоит в том, что зависимость скорости реакции от начальной концентрации одного из реагентов (например,  $A$ ) изучают при большом избытке второго реагента. В таком случае концентрация реагента  $B$  в течение реакции остается практически постоянной, и уравнение

$$v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$$

приобретает вид

$$v = k^*[A]^{\alpha},$$

где  $k^* = k[B]^{\beta}$ .

Порядок реакции  $\alpha$  по веществу  $A$  находят одним из рассмотренных выше методов. Затем аналогичным образом определяют порядок реакции  $\beta$  по веществу  $B$ .

Можно также определять порядки реакции сразу по обоим реагентам. Для этого в уравнение

$$\ln v = \ln k + \alpha \cdot \ln[A] + \beta \cdot \ln[B],$$

полученное логарифмированием уравнения  $v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$ , подставляют значения скорости при разных значениях концентраций обоих реагентов и определяют порядки реакции  $\alpha$  и  $\beta$  с помощью компьютерного регрессионного анализа.

## 5.5. Зависимость скорости реакции от температуры

При увеличении температуры скорость реакций как правило растет. Это связано не столько с увеличением скорости движения частиц, сколько с увеличением числа частиц, энергия которых превышает энергию активации. Реагировать может только та часть молекул, в которых запасенная энергия выше некоторого определенного предела для каждой конкретной реакции (эта область заштрихована на рис. 5.5.1). Видно, что все более и более высокие температуры соответствуют наличию все более значительной доли активных частиц

$$\frac{N_{E_a}}{N} = e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где  $N_{E_a}$  – число частиц реагентов, обладающих запасом энергии большим или равным энергии активации реакции;  $N$  – общее число частиц;  $E_a$  – энергия активации, Дж;  $R = 8,314$  Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура, К.

Это уравнение носит название распределения Максвелла – Больцмана.

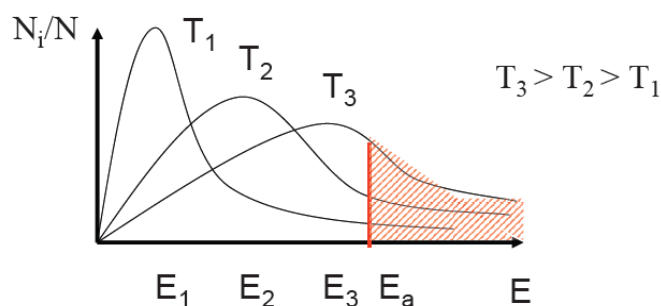


Рис. 5.5.1. Энергетический профиль частиц реагентов в системе при трех разных температурах согласно распределению Максвелла-Больцмана

Для количественного описания температурных эффектов в химической кинетике используют два основных соотношения – правило Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса.

Приблизительно зависимость скорости от температуры описывается **правилом Вант-Гоффа**: при увеличении температуры на каждые 10 градусов скорость возрастает в 2...4 раза:



Якоб Хендрик  
Вант-Гофф

$$\frac{v(T_2)}{v(T_1)} = \gamma^{\frac{(T_2 - T_1)}{10}},$$

где  $\gamma$  – температурный коэффициент скорости ( $\gamma = 2...4$ ).

Правило Вант-Гоффа довольно грубо описывает экспериментальные данные и применимо только в очень ограниченном интервале температур.

Строго температурная зависимость скорости выражается **уравнением Аррениуса**:



Сванте Август  
Аррениус

$$k = Ae^{\frac{E_a}{RT}}.$$

где  $A = Z_0 \cdot P$  (предэкспоненциальный множитель, который не зависит от температуры, а определяется только видом реакции);  $Z_0$  – число, пропорциональное количеству соударений, зависящее от массы и размера частиц, а  $P$  – стерический множитель, показывающий вероятность столкновений в направлении, которое благоприятно для перераспределения связей. Особенно важен  $P$  для разветвленных молекул.

Энергия активации практически не зависит от температуры. Для большинства реакций в растворе энергия активации составляет 50...100 кДж·моль<sup>-1</sup>, это не так много и потому подобные процессы происходят с огромными скоростями. Экспоненциаль-

ный множитель в уравнении Аррениуса  $e^{\frac{E_a}{RT}}$  можно интерпретировать, как долю молекул, энергия которых превышает  $E_a$  при температуре  $T$ .

Энергию активации можно определить, измерив константу скорости при двух температурах. Из уравнения Аррениуса следует:

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}.$$

Более точно энергию активации определяют по значениям константы скорости при нескольких температурах.  $E_a$  определяется при этом из тангенса угла наклона прямой в координатах  $\ln k - 1/T$  (рис. 5.5.2):

$$\ln k = \ln k_0 - (E_a/R) \cdot (1/T).$$

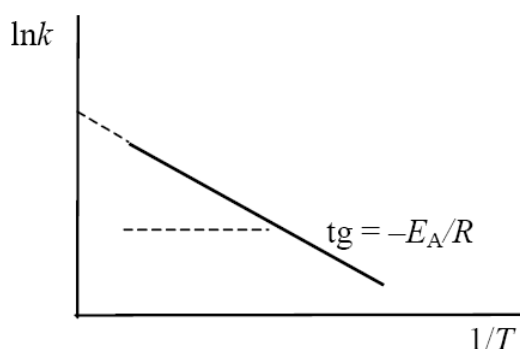


Рис. 5.5.2. Графический способ нахождения энергии активации

Если кинетическое уравнение неизвестно, то измерить константу скорости нельзя. Вместо нее измеряют другие, связанные с ней величины, например начальные скорости реакции или время, за которое выход реакции составит заданную величину при разных температурах.

Аномальную зависимость константы скорости от температуры проявляют некоторые реакции третьего порядка, а также цепные и ферментативные реакции (рис. 5.5.3).

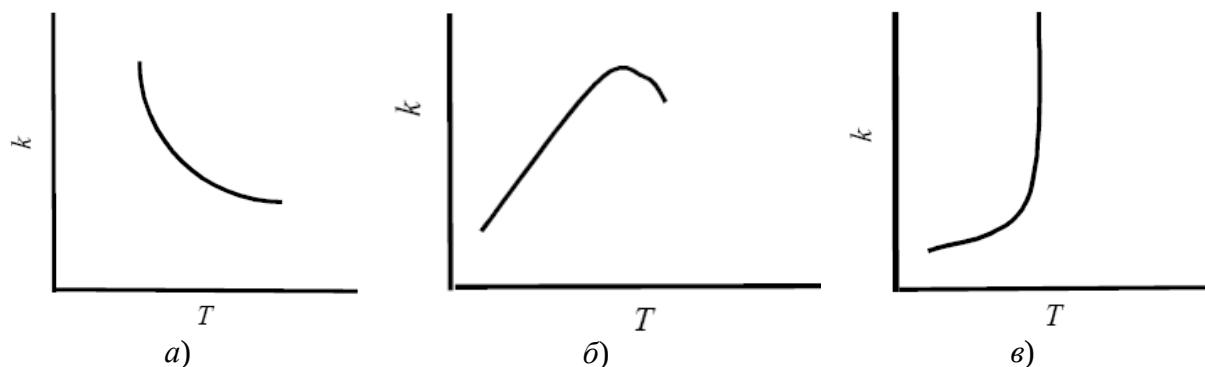


Рис. 5.5.3. Примеры аномальных зависимостей константы скорости от температуры

В реакциях третьего порядка константа скорости убывает с ростом температуры (а). Течение ферментативных реакций может осложняться денатурацией фермента, поэтому эффективная константа скорости при нагревании сначала возрастает, а затем убывает (б). В цепных экзотермических реакциях возможно явление «теплового взрыва», при котором константа скорости резко возрастает при температуре выше некоторого предела (в).

Скорость элементарной реакции всегда увеличивается при возрастании температуры (но не всегда это соблюдается для суммарной реакции). Чем больше  $E_a$ , тем заметнее влияние изменения температуры на скорость химической реакции.

## 5.6. Гомогенный и гетерогенный катализ

**Катализатор** – вещество, изменяющее скорость химической реакции и не расходуемое в процессе взаимодействия. Процесс воздействия катализатора на реакцию называется **катализом**. Катализ относят к положительному, если скорость реакции увеличивается, и отрицательному, если скорость уменьшается. Катализатор, замедляющий реакцию, называют **ингибитором**. Биологические катализаторы белковой природы называют **ферментами**.

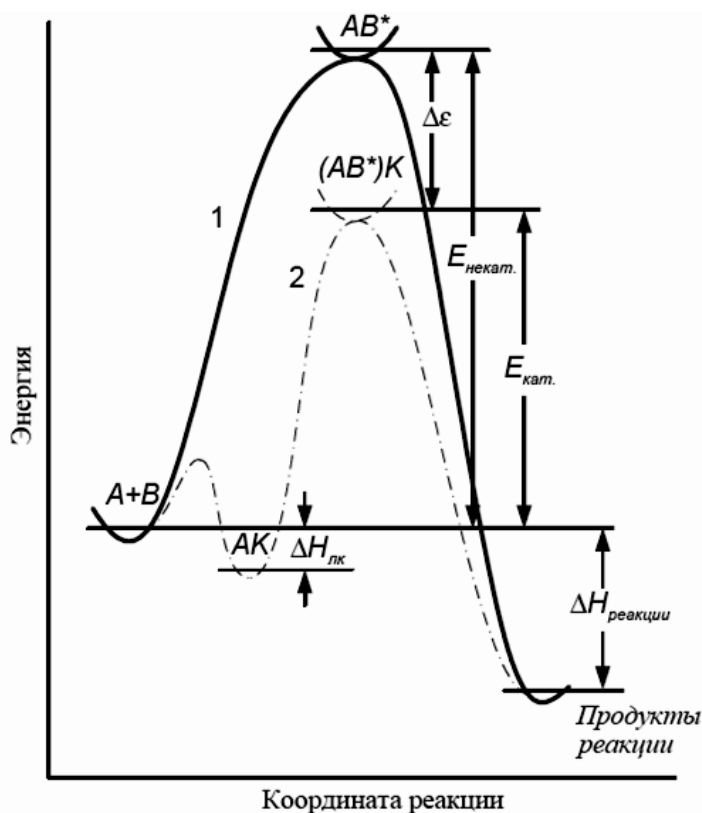


Рис. 5.6.1. Схема гомогенного катализа

В зависимости от фазового состояния реагирующих веществ и катализатора различают гомогенный и гетерогенный катализ. При гомогенном катализе реагенты и катализатор находятся в одной фазе, при гетерогенном катализе – в разных фазах.

Механизм действия катализаторов (рис. 5.6.1) состоит в том, что они образуют промежуточные соединения с исходными веществами и полностью изменяют путь реакции, причем новый путь характеризуется другой высотой энергетического барьера, то есть энергия активации изменяется по сравнению с некатализируемой ре-

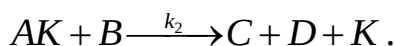
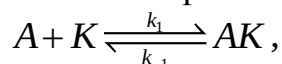
акцией. В случае положительного катализа она уменьшается, а отрицательного – увеличивается. Если изменение энергии активации составляет  $\Delta E = E_{\text{некат}} - E_{\text{кат}}$ , а предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса при добавлении катализатора изменяется не сильно, то отношение констант скорости катализируемой и некатализируемой реакций будет примерно равно:

$$\frac{k_{\text{кат}}}{k_{\text{некат}}} \sim e^{\frac{\Delta E}{RT}}$$

Общая теория каталитических реакций включает следующие положения:

- катализ применим при  $\Delta G < 0$ , применение катализатора не может сделать реакцию самопроизвольной, поскольку он никак не влияет на энергетику процесса в целом;
- в присутствии катализатора меняется механизм реакции, при этом все стадии имеют низкие  $E_a$ ;
- в каталитическом процессе  $\Delta H$  не меняется;
- катализатор не влияет на химическое равновесие, так как в равной степени ускоряет прямую и обратную реакции.
- катализаторы селективны, то есть на каждый химический процесс (группу родственных процессов) приходится свой катализатор.

**Гомогенный катализ.** Простейшая схема гомогенного катализа включает обратимое образование промежуточного комплекса катализатора  $K$  с одним из реагирующих веществ и превращение этого комплекса в продукты реакции с высвобождением катализатора



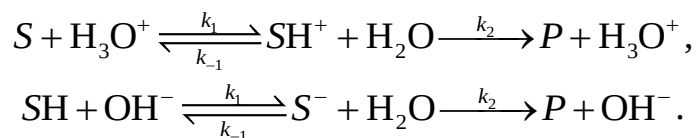
Применение квазистационарного приближения к этой схеме (при условии  $k_2 \gg k_{-1}$ ) позволяет выразить скорость образования продуктов через концентрации реагентов и катализатора:

$$v = \frac{d[C]}{d\tau} = \frac{k_1 k_2 [A][B]}{k_{-1} + k_2 [B]} [K].$$

Это уравнение лежит в основе кинетики гомогенно-каталитических реакций. Из него видно, что скорость реакции прямо пропорциональна концентрации катализатора.

Многие гомогенные реакции катализируются кислотами или основаниями. Реакции, катализируемые ионами  $H^+$  ( $H_3O^+$ ) или  $OH^-$ , относят к специфическому кислотному или основному катализу. Простейшие механизмы этих реакций включают обратимое взаимодействие субстрата  $S$  с каталитической частицей и превращение образующегося комплекса в продукт  $P$ :





Специфический кислотный катализ характерен для реакций дегидратации спиртов и кето-енольной таутомеризации, а специфический основной катализ – для альдольной конденсации. Гидролиз сложных эфиров ускоряется как в кислой, так и в щелочной среде.

**Гетерогенный катализ.** В каталитических реакциях, протекающих на поверхности твердого катализатора, можно выделить пять основных стадий (рис. 5.6.2):

- диффузия вещества к поверхности катализатора;
- обратимая адсорбция вещества;
- реакция на поверхности, в адсорбционном слое;
- обратимая десорбция продуктов с поверхности;
- диффузия продуктов реакции от поверхности в объем.

Общая скорость каталитической реакции определяется скоростью самой медленной из этих стадий.

Если не рассматривать диффузию и считать, что равновесие адсорбция | десорбция устанавливается быстро, то скорость каталитической реакции определяется скоростью реакции в адсорбционном слое, где роль реагента играют свободные адсорбционные центры. Простейший механизм гетерогенного катализа описывается схемой:

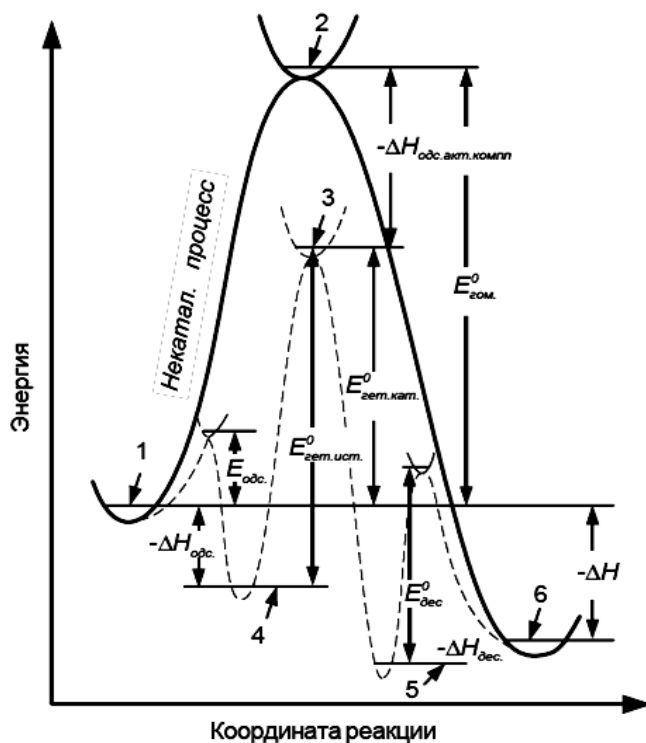
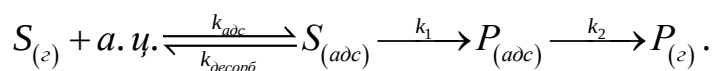


Рис. 5.6.2. Гетерогенный катализ. Сплошная кривая соответствует реакции без катализатора, пунктирная – каталитической реакции.

- 1 – реагенты;
- 2 – гомогенный активированный комплекс;
- 3 – адсорбированный активированный комплекс;
- 4 – адсорбированные реагенты;
- 5 – адсорбированные продукты;
- 6 – продукты в объеме

На энергетическом профиле реакции, протекающей на поверхности катализатора, появляются дополнительные максимумы и минимумы, связанные с процессами адсорбции реагентов ( $1 \rightarrow 4$ ), десорбции продуктов ( $5 \rightarrow 6$ ) и химической реакции в адсорбционном слое ( $4 \rightarrow 5$ ). Кажущаяся энергия активации гетерогенной реакции  $E_{\text{гет.каж}}$  меньше истинной энергии активации в адсорбционном слое  $E_{\text{гет.ист}}$  на величину теплового эффекта адсорбции реагента:

$$E_{\text{гет.каж.}} = E_{\text{гет.ист.}} - |\Delta H_{\text{адс}}|.$$

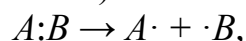
**Цепные реакции.** Это последовательные реакции, в которых появление промежуточной активной частицы (радикала), вызывает цепь превращений исходных веществ.

Цепные реакции были открыты Николаем Александровичем Шиловым, а теория была подробно разработана Николаем Николаевичем Семеновым и Сирилом Хиншельвудом в 30-е годы XX-го века.



Николай Николаевич Семенов

Для начала стоит помнить о том, что связь между атомами может разрываться либо по гомолитическому механизму (с образованием радикалов):



либо гетеролитически:

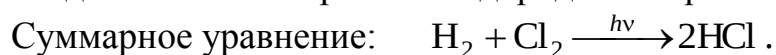


Для гомолитического разрыва требуется энергия активации, близкая к величине энергии связи. При гетеролитическом механизме эта энергия еще больше, так как при этом образуются ионы. Поэтому по первому пути идет разрыв чаще в газовой фазе, а по второму – в растворах, где велика энергия сольватации, компенсирующая затраты на разрыв связи.

Цепные реакции могут быть разветвленными или неразветвленными.

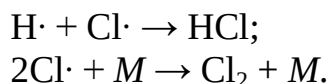
Любая цепная реакция состоит, как минимум, из трех основных стадий: зарождение цепи, продолжение цепи, обрыв цепи.

Примером реакции без разветвления цепи может служить радикальное взаимодействие газообразных водорода и хлора.



Механизм реакции следующий.

- Инициирование:  $\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{Cl}\cdot$
- Развитие:
  - $\text{Cl}\cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}\cdot$ ;
  - $\text{H}\cdot + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}\cdot$ ;
  - $\text{Cl}\cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}\cdot$ .
- Обрыв:
  - $2\text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2$ ;
  - $2\text{Cl}\cdot \rightarrow \text{Cl}_2$ ;



Под  $M$  подразумевается некое препятствие, с которым сталкиваются частицы, теряя лишнюю энергию и рекомбинируя. Как правило, это стенки реакционного сосуда.

Примером реакции с разветвлением цепи может служить процесс взаимодействия кислорода и водорода в верхних слоях атмосферы Земли при прохождении через среду электричества, или простое горение водорода в кислороде.

Суммарное уравнение:  $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}.$

Упрощенная последовательность следующая.

- Инициирование:  $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}\cdot;$   
 $\text{H}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{H}\cdot + \text{M};$   
 $\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{O}\cdot + \text{O}_3.$
- Продолжение:  $\text{OH}\cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \cdot\text{O}\cdot.$
- Разветвление:  $\text{H}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH}\cdot + \cdot\text{O}\cdot;$   
 $\cdot\text{O}\cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH}\cdot + \text{H}\cdot.$
- Обрыв:  $\text{H}\cdot + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{M};$   
 $\text{HO}_2\cdot + \text{M} \rightarrow 1/2\text{H}_2\text{O}_2 + 1/2\text{O}_2 + \text{M};$   
 $\text{HO}_2\cdot + \text{M} \rightarrow 1/2\text{H}_2\text{O} + 3/4\text{O}_2 + \text{M}.$
- Продолжение:  $\text{HO}_2\cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}\cdot;$   
 $\text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}\cdot.$

Для разветвлённых цепных реакций характерны стационарный и нестационарный режимы её протекания. В первом случае скорость стадии обрыва цепей выше скорости стадии разветвления, поэтому реакция идет спокойно, без взрыва. Если же скорость разветвления цепей превышает скорость их обрыва, то происходит цепной взрыв. При этом, если отвод тепла из системы затруднён, взрыв сопровождается тепловой волной.

Возможность перехода цепной разветвлённой реакции из стационарного режима в нестационарный определяется критическими условиями, в которых скорости разветвления и обрыва цепей равны. Такой переход наблюдается при изменении концентрации реагентов, температуры, размера сосуда, введении примесей и даже при разбавлении системы инертным газом. То есть, взрыв происходит только при внешних условиях, соответствующих точкам внутри полуострова воспламенения (рис. 5.6.3).

Влияние давления в системе на режим разветвлённой цепной реакции определяется тремя зонами. В зоне низких давлений скорость обрыва цепей достаточно высока вследствие гибели радикалов на стенках сосудов, реакция идет медленно. В зоне более высоких давлений вследствие роста концентрации реагентов скорость разветвления цепей начинает превышать скорость их обрыва, происходит ускорение реакции и воспламенение реакционной смеси (преодолевается нижний предел самовоспламенения). В

зоне высоких давлений вследствие слишком большой концентрации активных частиц нарастает доля обрыва цепей из-за их частых встреч и обрывов на примесях, и при некотором верхнем давлении реакция снова переходит в стационарный режим (преодолевается верхний предел самовоспламенения).

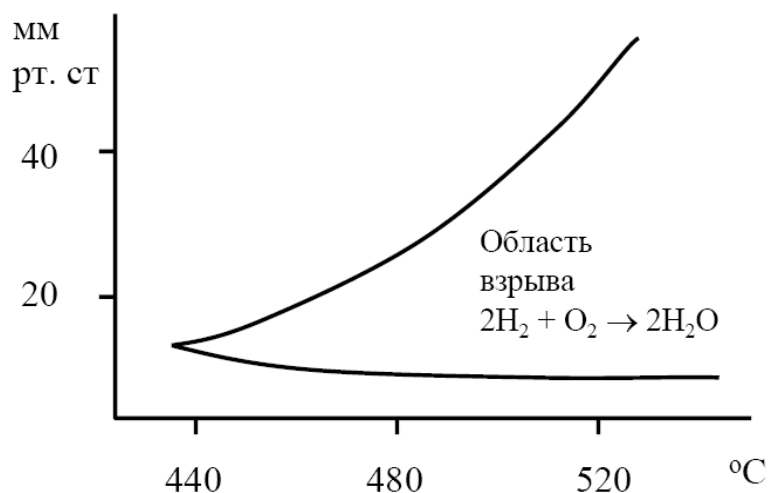


Рис. 5.6.3. «Полуостров воспламенения»

С повышением температуры область воспламенения между нижним и верхним пределами расширяется вследствие того, что увеличивается скорость всех стадий, в том числе и тех, что порождают активные радикалы, способные дать разветвление цепи. При понижении температуры нижний и верхний пределы воспламенения сливаются в одну точку.

**Колебательные реакции.** Первые упоминания о колебательных режимах в химических системах относятся к XVII веку, когда Роберт Бойль описал периодическое свечение сосуда, содержащего кислород и фосфор. В 1921 г. Уильям Брей, изучавший окислительно-восстановительную реакцию пероксида водорода с йодноватой кислотой, обнаружил циклические изменения окраски раствора, обусловленные периодическим образованием и расходом интермедиата — молекулярного йода. Эти наблюдения не находили объяснения до 1950-х годов, когда была открыта одна из наиболее известных колебательных реакций — окисление лимонной и малоновой кислот бромат-ионом в присутствии катионов церия (рис. 5.6.4).

При определенных соотношениях между концентрациями реагентов наблюдается периодическое изменение цвета раствора, обусловленное появлением в нем катионов  $\text{Ce}^{4+}$ , придающих раствору ярко-желтый цвет, в отличие от исходных ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , не дающих окрашивания. Эта реакция была обнаружена в 1951 г. Борисом Павловичем Белоусовым, но соответствующая статья вышла в свет только в 1959 г. Колебательная реакция бы-

ла тщательно повторена и описана в трудах Анатолия Марковича Жаботинского (1963 г.).

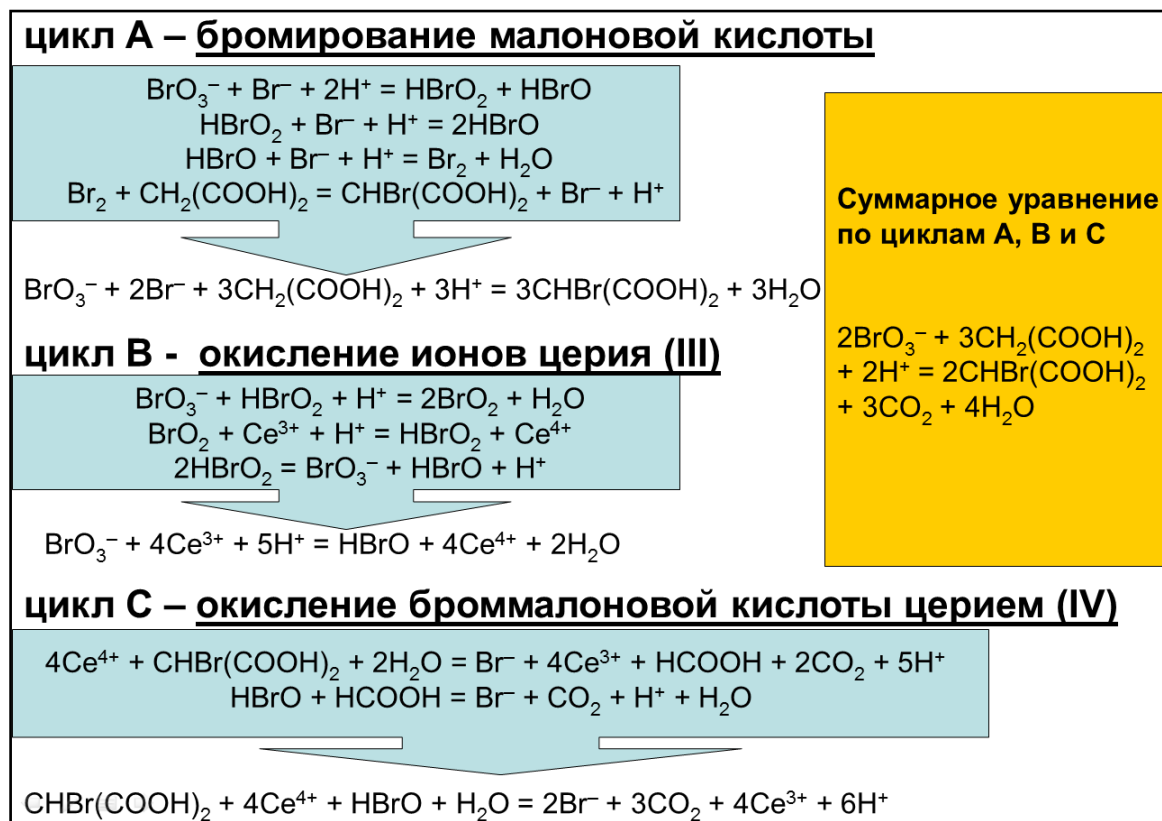
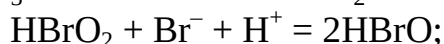
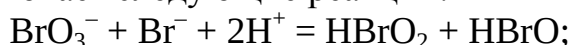
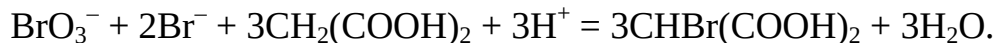


Рис. 5.6.4. Схема колебательной реакции Белоусова – Жаботинского

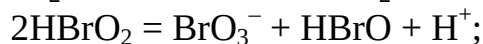
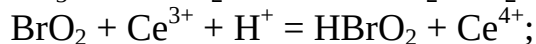
В упрощенной модели реакции Белоусова – Жаботинского рассматривается, как минимум, девять реакций, образующих три сопряженных цикла. Первый из них включает следующие реакции:



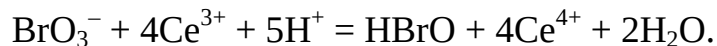
уравнения которых в сумме дают стехиометрическое уравнение цикла А – бромирования малоновой кислоты:



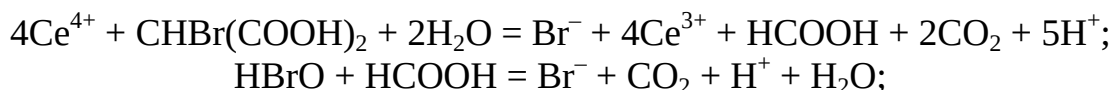
В цикле В происходит окисление ионов церия (III):



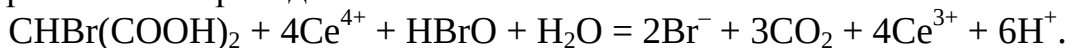
Суммарно:



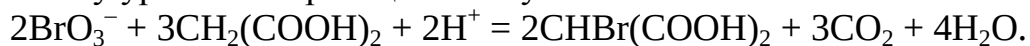
Третий цикл С – окисление броммалоновой кислоты церием (IV) состоит из двух реакций:



суммирование которых дает:



Сложение уравнений циклов *A*, *B* и *C* приводит к суммарному стехиометрическому уравнению реакции Белоусова – Жаботинского:



В суммарное уравнение не входят ни ионы церия, ни бромид-ионы, следовательно, они являются сокатализаторами сложного процесса.

К настоящему времени обнаружено несколько десятков процессов, в которых при определенных сочетаниях концентраций реагентов возникают концентрационные колебания. Общие свойства таких процессов – их нелинейность и удаленность от состояния термодинамического равновесия, то есть такие реакции являются частными случаями диссипативных структур, в которых возможно самопроизвольное пространственно-временное упорядочение.

## 5.7. Химическое равновесие

Реакции можно условно разделить на два типа:

- необратимые;
- обратимые.

Разделение условно, потому что зачастую необратимые реакции представляют собой процессы, в которых скорость прямой реакции просто-напросто превышает в несколько раз скорость обратной, из-за чего складывается впечатление необратимости.

Признаки необратимости простейших обменных реакций:

- образование осадка;
- выделение газа;
- образование малодиссоциирующего вещества (слабого электролита).

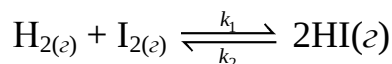
Большинство реакций являются обратимыми. В первый момент при взаимодействии двух веществ скорость прямой реакции значительно больше, чем обратной. Но постепенно исходные вещества расходуются, и скорость прямой реакции падает, а обратной нарастает. При равенстве скоростей прямой и обратной реакции наступает химическое равновесие.

Равновесие является динамическим, то есть при его достижении в системе ничего не замирает и обе реакции, прямая и обратная, идут как прежде, просто их скорости становятся равными.

Достижению химического равновесия часто мешают активационные барьеры, из-за действия которых можно подумать, что система уже находится в равновесии. В отличие от ложного равновесия истинное имеет

свойство возвращаться в первоначальное состояние, после снятия внешнего воздействия.

Для реакции:



по закону действующих масс получаем (считая стадии элементарными):

$$v_1 = k_1[\text{H}_2][\text{I}_2]; v_2 = k_2[\text{HI}]^2.$$

При  $v_1 = v_2$  получаем

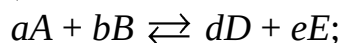
$$k_1[\text{H}_2][\text{I}_2] = k_2[\text{HI}]^2$$

или

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = K.$$

$K$  – константа равновесия данной реакции, которая показывает соотношение концентраций компонентов обратимой реакции в состоянии химического равновесия. Для необратимых реакций  $K \rightarrow \infty$ , если  $K \rightarrow 0$ , это свидетельствует о ничтожной степени протекания прямой реакции.

В общем случае для реакции



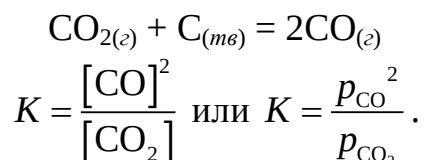
$$K = \frac{[\text{D}]^d [\text{E}]^e}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}.$$

Таким образом, при  $T = \text{const}$  константа обратимой реакции представляет собой постоянную величину, показывающую соотношение между концентрациями продуктов реакции и исходных веществ, которые устанавливаются при равновесии.

Уравнение константы равновесия показывает, что в условиях равновесия концентрации всех веществ, участвующих в реакции, связаны между собой. Изменение концентрации одного вещества обязательно изменяет концентрации всех других веществ, участвующих в реакции.

Для гетерогенных систем в уравнение константы равновесия входят только концентрации тех веществ, которые находятся в газовой фазе или в растворе, поскольку концентрации твердых веществ или индивидуальных, несмешивающихся ни с чем жидкостей, постоянны и учтены в самом значении константы равновесия.

Например, для реакции:



В случае термического разложения карбоната кальция



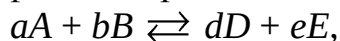
константа равновесия равна



$$K = p_{\text{CO}_2}.$$

$K$  зависит от природы реагентов и температуры, но не зависит от концентраций реагирующих веществ из-за действия **принципа Ле Шателье – Брауна**: если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия оказывать внешнее воздействие, равновесие смещается в том направлении, которое ослабляет внешнее воздействие. Таким образом, поскольку изменение концентрации одного вещества тут же вызывает изменение концентраций всех остальных веществ, сама константа остается постоянной.

Константа равновесия тесно связана с термодинамикой процесса, рассмотрим это на примере газовой фазы



в котором все четыре вещества присутствуют в исходной смеси.

Знак  $\Delta_r G$  в условиях постоянных давления и температуры можно определить по **уравнению изотермы** химической реакции

$$(\Delta_r G)_{p,T} = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{p_D^d p_E^e}{p_A^a p_B^b}.$$

Здесь  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура, К;  $K_p$  – истинная константа равновесия реакции, выраженная через равновесные парциальные давления компонентов ( $p_A^a$ ,  $p_B^b$ ,  $p_D^d$ ,  $p_E^e$ ) и определяемая законом действующих масс  $K_p = \frac{p_D^d p_E^e}{p_A^a p_B^b}$ ;  $p_A^a$ ,  $p_B^b$ ,  $p_D^d$  и  $p_E^e$  представляют собой начальные парциальные давления компонентов газовой смеси.

Если второе слагаемое меньше  $K_p$ , то  $\Delta G < 0$ ,  $\vec{v} > \vec{v}$ , и реакция идет в прямом направлении.

При меньшей величине  $K_p$   $\Delta G > 0$ ,  $\vec{v} < \vec{v}$ , что говорит об обратном направлении протекания реакции.

Так как при истинном равновесии  $\vec{v} = \vec{v}$ , в этом случае система характеризуется  $\Delta G = 0$ .

Уравнение изотермы фактически определяет разницу между фактическим ( $p_i$ ) и равновесным ( $p_i$ ) состоянием системы. Абсолютная величина  $(\Delta_r G)_{p,T}$  указывает на степень удаленности системы от состояния химического равновесия.

Если в момент смешения парциальные давления всех компонентов равны 1 атм, то изотерма запишется в виде

$$\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln K_p.$$

Это выражение называется **уравнением нормального (стандартного) сродства**. Из него легко рассчитать константу равновесия, зная стандарт-

ные значения энтальпий образования, энтропий и температурные зависимости теплоемкостей всех реагентов.

Связывая уравнение нормального сродства и уравнение Гиббса – Гельмгольца

$$\frac{d\left(\frac{\Delta_r G_T^\circ}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta_r H_T^\circ}{T^2},$$

описывающее температурную зависимость  $\Delta_r G_T^\circ$ , получаем уравнение **изобары Вант-Гоффа**

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H_T^\circ}{RT^2},$$

характеризующее влияние изменения температуры на смещение равновесия.

В случае эндотермических реакций производная константы по температуре положительна и с ее повышением константа будет расти. В случае экзотермических реакций дело обстоит ровно противоположным образом.

Если уравнение изобары Вант-Гоффа проинтегрировать в определенных пределах, мы получим следующее выражение:

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta_r H_T^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta_r H_T^\circ (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}.$$

Оно позволяет приближенно оценить:

- константу равновесия  $K_{p2}$  при  $T_2$ , если известна энтальпия реакции и значение константы при температуре  $T_1$ ;
- энтальпию реакции по экспериментальным значениям константы равновесия при двух температурах.

Более точно для последнего случая можно найти энтальпию реакции, если построить график зависимости  $\ln K_p$  от  $1/T$  для нескольких экспериментальных значений константы равновесия, в затем определить угловой коэффициент.

## 6. РАСТВОРЫ

### 6.1. Общие свойства растворов

Любые смеси принято характеризовать соответственно силе взаимодействия между частицами смешанных веществ. Рассмотрим простейшие бинарные системы  $A-B$ .

Если  $E_{св.А-А} \sim E_{св.В-В} \gg E_{св.А-В}$  мы получаем обычную механическую смесь (наподобие воды и бензола).

Когда  $E_{св.А-А} \sim E_{св.В-В} \ll E_{св.А-В}$  – получаем химическое соединение ( $K + 2Na \rightarrow KNa_2$ ).

Если  $E_{св.А-А} \sim E_{св.В-В} \sim E_{св.А-В}$  мы получаем раствор (вода и спирт).

Система, состоящая из двух и более веществ, одно из которых распределено в виде очень мелких частиц в другом, в общем случае называется **дисперсной системой** (рис. 6.1.1). Распределенное вещество считается **дисперсной фазой**, а вещество, в котором распределена дисперсная фаза, – **дисперсионной средой**. Главным свойством большинства дисперсных систем является их гетерогенность. Гомогенные дисперсные системы выделяются в отдельный класс **истинных растворов**.

Таблица 6.1.1

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию

| Дисперсионная среда | Дисперсная фаза | Название системы       | Пример системы     |
|---------------------|-----------------|------------------------|--------------------|
| Газ                 | жидкость        | аэрозоль               | туман              |
|                     | твердое тело    | аэрозоль               | дым, пыль          |
| Жидкость            | газ             | пена                   | мыльная пена       |
|                     | жидкость        | эмульсия               | молоко             |
|                     | твердое тело    | суспензия, золь        | акварельные краски |
| Твердое тело        | газ             | твердая пена           | пемза              |
|                     | жидкость        | твердая эмульсия, гель | сливочное масло    |
|                     | твердое тело    | сплав                  | аморфная лента     |

Свойства дисперсных систем зависят от степени измельченности дисперсной фазы.

Различают:

- грубодисперсные системы (взвеси) с размером частиц более  $10^{-5}$  см;
- тонкодисперсные системы (коллоиды) с размером частиц от  $10^{-5}$  до  $10^{-7}$  см;
- истинные растворы (доли нанометра, кроме ВМС).

**Взвеси и коллоиды.** Название коллоидов сложилось исторически (древнегреч. κόλλα – клей и εἶδος – вид, «клеевидные»). Вещества, кристаллизующиеся из растворов, в свое время объединяли под названием

кристаллоидов, а вещества, остававшиеся в аморфном виде (крахмал, желатина, гуммиарабик и др.), называли коллоидами. Вскоре было выяснено, что одно и то же вещество может вести себя и как кристаллоид и как коллоид в зависимости от растворителя, например, хлорид натрия в бензоле образует коллоидный раствор.

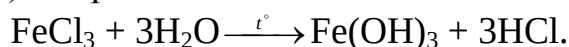
Коллоидные растворы отличаются от истинных рядом свойств: малой скоростью перемещения частиц, высокой вязкостью, гетерогенностью. От грубодисперсных систем они отличаются относительной устойчивостью. Для коллоидов характерна очень развитая поверхность, вследствие чего в таких системах большую роль играют процессы адсорбции.

Существуют две укрупненные группы методов получения коллоидных растворов.

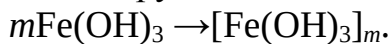
- Дисперсионные методы – измельчение частиц грубодисперсных систем до размеров, соответствующих коллоидам. Здесь применяются различные физические методы (шаровые и планетарные мельницы).

- Конденсационные методы – укрупнение частиц истинных растворов (ионов и молекул) путем их ассоциации до размеров, соответствующих коллоидам. В данном случае применяются химические методы.

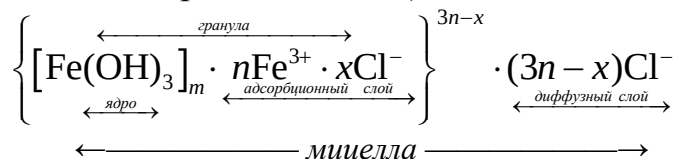
Рассмотрим упрощенно получение коллоидного раствора гидроксида железа (III) (феррогеля) по второму методу, с помощью гидролиза раствора хлорида железа (III) в горячей воде.



По мере образования коллоидного гидроксида отдельные его молекулы за счет дисперсионных сил ассоциируются до более крупных агрегатов.



При достижении некоторого размера у ассоциатов появляется микрогетерогенность и поверхность раздела фаз. Возникшее ядро  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_m$  начинает адсорбировать на поверхности ионы железа и противоионы хлора, имеющиеся в растворе. Так образуется гранула, включающая в себя ядро и адсорбционный (плотный) слой ионов и противоионов, а затем и мицелла (гранула с диффузионными противоионами).



Гранула окружена диффузионным слоем противоионов, плотность которого убывает по мере удаления от ядра. Дальнейшее укрупнение частиц затруднено, так как они имеют одинаковые заряды. В целом мицелла электронейтральна, но заряд имеет гранула.

Положительный заряд обычно имеют гранулы коллоидных частиц, образованных оксидами, гидроксидами металлов, желатиной. Отрицатель-

ный – чисто металлические частицы, сульфиды металлов, коллоидные частицы кремниевой кислоты и др.

Коллоидные частицы могут гидратироваться (сольватироваться). По способности гидратироваться они делятся на гидрофильные и гидрофобные. Наличие у гидрофильных коллоидов гидратной оболочки делает их более устойчивыми агрегативно.

Дисперсные системы характеризуются двумя видами устойчивости: кинетической и агрегативной.

Кинетическая устойчивость характерна для мелкодисперсных систем-коллоидов. Так как чем меньше частицы системы, тем проще их перемешивать и распределять равномерно по объему молекулам растворителя. Агрегативную устойчивость к слипанию в более крупные частицы коллоидам придает одинаковость зарядов гранул мицелл. Грубодисперсные системы неустойчивы и с течением времени разделяются на дисперсную фазу и дисперсионную среду (выпадение осадка – седиментация).

Процесс разрушения коллоидов называется **коагуляцией**. Коагуляции способствуют: введение сильных электролитов (большая концентрация противоионов нейтрализует заряд гранул), введение водоотнимающих средств (разрушение защитной гидратной оболочки), повышение температуры и смешение различных коллоидов.

Минимальное количество введенного электролита, с которого начинается коагуляция, называется **порогом коагуляции**. Величина порога коагуляции определяется такими факторами, как природа коллоида, природа электролита, величина заряда ионов электролита. Например, введение сильных электролитов в коллоидный раствор, его разрушение будет происходить тем быстрее, чем больше заряд ионов электролита.

При смешении коллоидных частиц, имеющих противоположные заряды гранул, коагуляция происходит даже с большей скоростью, чем при введении сильных электролитов.

На большой устойчивости гидрофильных коллоидов основан один из методов стабилизации коллоидных систем, называемый **коллоидной защитой**. Суть ее заключается в том, что частицы гидрофильного коллоида обволакивают частицы гидрофобного и препятствуют его коагуляции. Например, процесс выпадения хлорида серебра (гидрофобные частицы) в осадок может быть затруднен наличием в системе желатины (гидрофильные частицы).

**Истинные растворы.** При измельчении вещества до молекул и ионов граница раздела фаз исчезает, система становится гомогенной и появляется однофазная система – истинный раствор.

**Истинный раствор** – однофазная система, состоящая из двух или более компонентов, относительные количества которых могут меняться в широких пределах (растворы – фазы переменного состава).

**Компонент** – часть системы, которая является химически однородным веществом и может быть выделена из системы в свободном состоянии.

Главные компоненты раствора: растворитель и растворенное вещество. В качестве растворителя обычно выступает вещество, находящееся в том же агрегатном состоянии, что и весь раствор в целом. Если вещества, образующие раствор, находятся в одинаковом агрегатном состоянии, то за растворитель принимают вещество, которое находится в избытке (вода очень часто является исключением из этого правила).

При растворении происходит химическое взаимодействие частиц растворенного вещества с молекулами растворителя, в результате чего образуются соединения – **сольваты**. Если растворителем является вода, такие соединения называют гидратами. Подтверждением химического взаимодействия компонентов раствора являются два факта: наличие тепловых эффектов растворения и существование кристаллогидратов (особо прочных сольватов). Кроме того, в результате образования растворов меняется объем системы. Все эти явления говорят о прохождении химических реакций. Первым об этом заявил Д.И. Менделеев, создавший химическую теорию растворов, которая опровергнула физическую теорию, согласно которой растворитель – это лишь инертная среда, в которой механически распределены никак не взаимодействующие со средой и друг другом молекулы растворенного вещества.

Процесс растворения веществ в воде зависит от их начального агрегатного состояния и состоит из нескольких стадий:

- разрушение кристаллической решетки растворяемого вещества ( $Q_{кр} < 0$ );
- гидратирование ионов или молекул ( $Q_{гд} > 0$ );
- диффузия растворенных частиц ( $Q_{дф} < 0$ ).

$$Q = -Q_{кр} + Q_{гд} - Q_{дф}.$$

В случае растворения твердого тела:

$$\begin{aligned} |Q_{кр}| &> |Q_{гд}|, \\ Q &< 0. \end{aligned}$$

Поскольку растворение эндотермично, следовательно, в соответствии с принципом Ле-Шателье – Брауна, с увеличением температуры растворимость вещества растет.

В случае растворения газа:

$$\begin{aligned} |Q_{гд}| &>> |Q_{дф}|, \\ Q &= Q_{гд} > 0. \end{aligned}$$

Растворение экзотермично и с увеличением температуры растворимость вещества падает.

В случае растворения жидкости:

$$\begin{aligned} |Q_{гд}| &>< |Q_{мм}|, \\ Q &= Q_{гд} - Q_{мм}. \end{aligned}$$

$Q_{mm}$  – теплота разрыва связей между молекулами жидкости. В этом случае тепловой эффект реакции растворения зависит от конкретного набора растворителя и растворенного вещества. Количественной характеристикой энергетики растворения является энтальпия растворения вещества.

**Энтальпией растворения вещества** (интегральной теплотой растворения) называется количество теплоты, поглотившейся (или выделившейся) при растворении 1 моль вещества в достаточном для образования раствора количестве воды.

Термодинамика утверждает, что образование раствора всегда сопровождается уменьшением энергии Гиббса системы вне зависимости от теплового эффекта, то есть растворение – самопроизвольный процесс. Это связано с тем, что в таких системах энергетический фактор почти всегда подавляется энтропийным:

$$\Delta G_p < 0, \\ \Delta H_p - T\Delta S_p < 0,$$

следовательно

$$T\Delta S_p > \Delta H_p, \\ \Delta S_p > \Delta H_p/T > 0$$

– растворение приводит к увеличению беспорядка в системе.

Растворение можно наглядно представлять в виде энтальпийных диаграмм (рис. 6.1.1), на которых откладываются площадки участвующих в процессе частиц в соответствии с положением относительно оси энергии системы, также направления каждой элементарной стадии. Складывая в круговую тепловые эффекты отдельных стадий (энергию кристаллической решетки бинарного ионного соединения  $AB$  ( $U$ ) и сумму энтальпий гидратации отдельных ионов) можно найти неизвестную величину  $\Delta H_{раств.}$

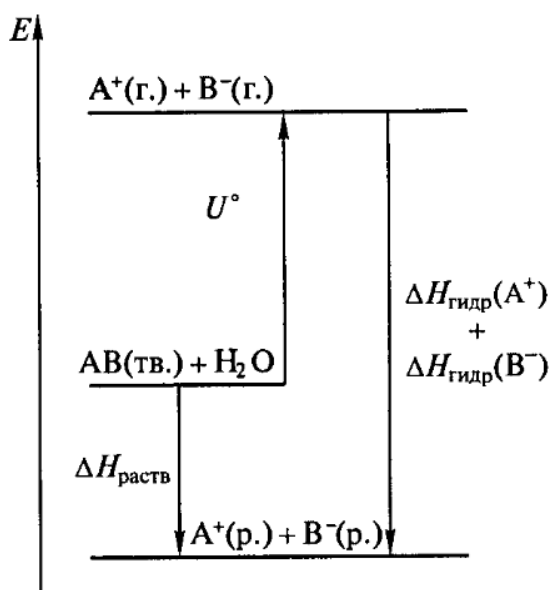


Рис. 6.1.1. Энтальпийная диаграмма процесса растворения



**Способы выражения концентрации раствора.** Основным параметром состояния раствора, наряду с давлением и температурой, является его концентрация.

**Концентрация вещества** – физическая величина (размерная или безразмерная), определяющая количественный состав раствора, смеси или расплава. Концентрация – это отношение количества вещества (моль) или массы (г) этого вещества, содержащегося в растворе, к объёму или массе раствора или растворителя.

**Массовая концентрация** – отношение массы растворённого вещества к массе раствора или количества растворённого вещества к массе растворителя.

Массовая доля растворенного вещества  $B$  (символ  $\omega(B)$ , безразмерная величина) – равна отношению массы растворённого вещества  $m(B)$  к массе раствора  $m_p$ :

$$\omega(B) = \frac{m(B)}{m_p}$$

или

$$\omega(B) = \frac{m(B)}{m(B) + m(\text{H}_2\text{O})}.$$

Массовую долю  $\omega(B)$  обычно выражают в долях единицы или процентах.

Моляльность вещества  $B$  в растворе (символ  $C_m(B)$ , единица – моль/кг) – это количество растворённого вещества  $n(B)$ , делённое на массу растворителя  $m_s$ :

$$C_m(B) = \frac{n(B)}{m_s}.$$

Зная, что количество вещества равно отношению массы вещества  $m(B)$  к молярной массе этого вещества  $M(B)$ , то есть  $n(B) = m(B)/M(B)$ , предыдущую формулу можно записать в виде:

$$C_m(B) = \frac{m(B)}{M(B)m_s},$$

где  $m(B)$  – масса растворенного вещества, г;  $M(B)$  – молярная масса растворённого вещества, г/моль;  $m_s$  – масса растворителя, кг.

**Объемная концентрация** – это отношение массы или количества растворённого вещества к объёму раствора.

Молярная концентрация вещества  $B$  (символ  $C(B)$ , единица – моль/л или сокращённо – М) – это отношение количества растворённого вещества  $n(B)$  к объёму раствора  $V_p$ :

$$C(B) = \frac{n(B)}{V_p}$$

или

$$C(B) = \frac{m(B)}{M(B)V_p},$$

где  $m(B)$  – масса растворённого вещества, г;  $M(B)$  – молярная масса вещества, г/моль;  $V_p$  – объём раствора, л.

Молярная концентрация эквивалентов вещества  $B$  (символ  $C_{\text{экв}}(B)$ , единица – моль/л или сокращённое обозначение буквой «н» от слова нормальный) – это отношение эквивалентного количества вещества  $n_{\text{экв}}(B)$  к объёму раствора  $V_p$ :

$$C_{\text{экв}}(B) = \frac{n_{\text{экв}}(B)}{V_p}$$

или

$$C_{\text{экв}}(B) = \frac{m(B)}{M_{\text{экв}}(B)V_p},$$

где  $M_{\text{экв}}(B)$  – молярная масса эквивалентов вещества, г/моль.

Титр раствора вещества  $B$  (символ  $T(B)$ , единица – г/мл) – концентрация стандартного раствора, равная массе вещества  $B$  ( $m(B)$ ), содержащегося в 1 мл раствора:

$$T(B) = m(B)/V_p.$$

Между титром  $T$ , молярной концентрацией эквивалентов вещества  $B$  и массовой долей  $\omega(B)$  раствора, выраженной в процентах существует взаимосвязь:

$$T(B) = \frac{C_{\text{экв}}(B)M_{\text{экв}}(B)}{1000},$$

$$T(B) = \frac{\omega(B)\rho}{100}.$$

Массовая доля вещества и моляльность раствора не зависят от температуры. Титр, молярная концентрация эквивалентов вещества и молярная концентрация вещества зависят от температуры, так как при нагревании увеличивается объём раствора.

**Растворимость.** Растворимостью называют способность данного вещества растворяться в том или ином растворителе.

Если при добавлении растворяемого вещества к раствору оно продолжает растворяться, такой раствор называют ненасыщенным.

При избытке растворенного вещества получается равновесная система (насыщенный раствор), где раствор граничит с осадком растворяемого вещества. В такой системе происходят одновременно два процесса – раство-

рение частиц растворимого вещества и кристаллизация такого же количества из раствора. При данной температуре концентрация насыщенного раствора является величиной постоянной. Концентрация насыщенного раствора – мера растворимости вещества при данной температуре.

Обычно растворимость твердого вещества  $S$  в воде определяют его максимальной массой, растворенной в 100 г чистой воды. Известно, что наименьшую растворимость обычно имеют ионные кристаллы, у которых радиусы катионов и анионов близки по размеру.

Насыщенный раствор даже без контакта с осадком – стабильная при данных условиях система, но если его медленно охлаждать определенным образом, можно получить нестабильную систему – пересыщенный раствор. Если воздействовать на такой раствор (бросить затравку), в его объеме начнется выделение осадка, которое будет продолжаться до тех пор, пока концентрация растворенного вещества не станет равной растворимости вещества при данной температуре.

Зависимость растворимости вещества от температуры зависит от конкретного случая (рис. 6.1.2).

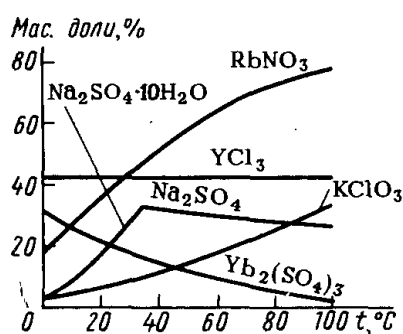


Рис. 6.1.2. Температурные зависимости растворимости некоторых неорганических солей

Растворимость газа в воде зависит от его давления над раствором и выражается **законом Генри**: растворимость газа при постоянной температуре прямо пропорциональна давлению газа над раствором. Растворимость твердых веществ и жидкостей в воде от давления практически не зависит.

На рис. 6.1.3 представлены температурные зависимости растворимости галогенов в воде.

Как видно, растворимость хлора уменьшается при повышении температуры, что характерно для газов. Растворение кристаллического йода увеличивается с температурой, что объясняется эндотермичностью процесса растворения из-за энергозатрат на разрушение кристаллической решетки. Растворимость жидкого брома в воде мало зависит от температуры.

В целом, растворимость вещества в определенном растворителе зависит от природы того и другого, их полярности, то есть природы межмолекулярных связей: давно известно, что подобное растворяется в подобном. Например, NaCl в воде растворяется очень хорошо, а в бензоле – плохо.

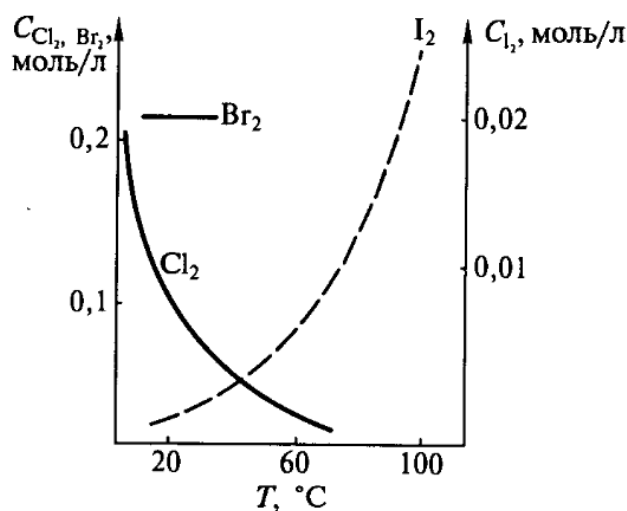


Рис. 6.1.3. Температурные зависимости растворимости галогенов в воде

Отметим, что отношение концентраций растворенного вещества в двух различных растворителях (коэффициент распределения) не зависит от выбранной концентрации и служит основой процесса экстракции.

**Коллигативные свойства растворов.** Коллигативными называют такие свойства растворов, которые зависят только от концентрации растворенных частиц, но не от их состава. Сюда относятся понижение давления пара над раствором, понижение температуры замерзания, повышение температуры кипения, осмотическое давление. Наиболее просты эти закономерности в отношении нелетучих веществ.

*Понижение давления пара над раствором.* Равновесное давление пара над раствором определяется **законом Рауля**: относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества

$$\frac{p_A^\circ - p_A}{p_A^\circ} = \frac{n_B}{n_A + n_B}.$$

где  $p_A^\circ$ ,  $p_A$  – давление насыщенного пара растворителя  $A$  над чистым растворителем и раствором соответственно;  $n_A$ ,  $n_B$  – число молей растворителя  $A$  и растворенного вещества  $B$  в растворе.

Это уравнение справедливо для идеальных растворов, в которых все частицы взаимодействуют между собой одинаково. С достаточной степенью достоверности закон Рауля можно применять для очень разбавленных растворов.

Из фазовой диаграммы чистой воды и раствора (рис. 6.1.4) видно, что при одной и той же температуре (373 К) давление пара над раствором всегда меньше, чем соответствующее давление над чистым растворителем. При увеличении концентрации эта разница увеличивается. Это связано с

тем, что в растворе часть молекул растворителя участвует в гидратации растворенного вещества и вследствие этого, в меньшем количестве покидает жидкую фазу при испарении.

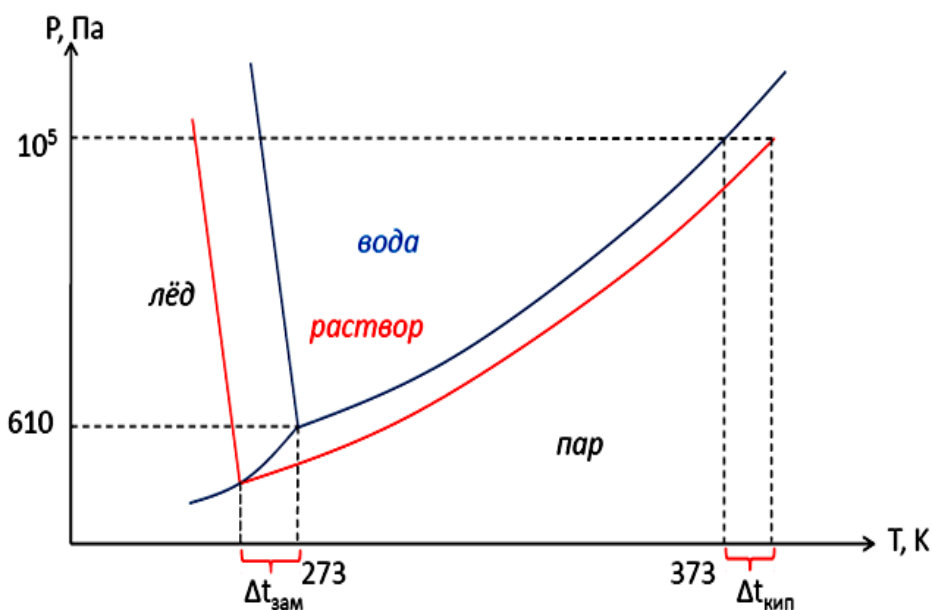


Рис. 6.1.4. Схематичная фазовая диаграмма воды и водного раствора

*Повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания.* Из графика также видно, что температура кипения раствора выше температуры кипения чистого растворителя при одном и том же давлении ( $10^5$  Па), с температурой замерзания все наоборот. Дело в том, что из-за разницы в давлениях пара растворителя над чистым растворителем и раствором приходится раствор немного перегреть, чтобы все уравнять. Либо дополнительно понизить температуру в случае замерзания.

**Температура кипения** — это температура, при которой давление насыщенного пара равно внешнему давлению.

**Температура замерзания** — это температура, при которой давление пара над раствором равно давлению насыщенного пара над льдом. Эти явления — следствия закона Рауля, математически выражаются следующим образом:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot C_m,$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot C_m,$$

где  $C_m$  — моляльная концентрация растворенного вещества, моль/кг;  $K$  — криоскопическая константа растворителя, К·кг/моль;  $E$  — эбулиоскопическая константа растворителя, К·кг/моль.

С физической точки зрения  $K$  и  $E$  отражают понижение температуры замерзания или повышение температуры кипения раствора, который содержит 1 моль растворённого вещества в 1000 г данного растворителя.

По определенным экспериментально  $\Delta T_{зам}$  или  $\Delta T_{кип}$ , и вооружившись справочными данными по константам, можно определить молярную массу молекул неизвестного растворенного вещества:

$$M = \frac{K \cdot m(B) \cdot 1000}{m(A) \cdot \Delta T_{зам}} = \frac{E \cdot m(B) \cdot 1000}{m(A) \cdot \Delta T_{кип}},$$

где  $m(B)$  – масса растворенного вещества, кг;  $m(A)$  – масса растворителя, кг.

Если в системе хлорид натрия | вода содержится 22,4% по массе NaCl, то она будет жидкой до  $-21,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Раствор с 30,22% по массе хлорида кальция замерзает при  $-49,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Примеры коллигативных характеристик некоторых веществ приведены в табл. 6.1.2.

Таблица 6.1.2

Коллигативные свойства некоторых чистых веществ

| Вещества                      | $t_{зам},\text{ }^{\circ}\text{C}$ | $t_{кип},\text{ }^{\circ}\text{C}$ | $K$  | $E$  |
|-------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------|------|
| H <sub>2</sub> O              | 0                                  | 100                                | 1,86 | 0,52 |
| CH <sub>3</sub> COOH          | 16,7                               | 118,1                              | 3,81 | 3,07 |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | 5,5                                | 80,1                               | 5,4  | 2,57 |

**Осмотическое давление.** Если в сосуд с растворителем внести емкость с раствором, отделенным от чистого растворителя полупроницаемой перегородкой (непроницаемой для частиц растворенного вещества) (рис. 6.1.5), то из-за разности в давлениях над раствором и чистым растворителем, молекулы растворителя будут переходить во внутренний сосуд. Это явление называется **осмосом**. Осмос можно подавить, если создать в сосуде с раствором избыточное давление. Давление, которое нужно создать, чтобы предотвратить диффузию растворителя через полупроницаемую мембрану, называют **осмотическим**.



Рис. 6.1.5. Опыт по определению осмотического давления

Если растворы характеризуются одинаковыми осмотическими давлениями, их называют изотоническими. Раствор с большим осмотическим давлением называют гипертоническим, а с меньшим – гипотоническим.

При малых концентрациях растворенного вещества осмотическое давление определяется **законом Вант-Гоффа**: осмотическое давление идеального раствора равно тому давлению, которое бы оказывало растворенное вещество, если бы оно, находясь в газообразном состоянии при той же температуре, занимало бы тот же объем, который занимает раствор.

$$\pi = CRT,$$

где  $C$  – молярная концентрация вещества, моль/л;  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная 0,082 л·атм/(моль·К);  $T$  – абсолютная температура, К.

При н.у. осмотическое давление 0,06 М раствора сахарозы составляет 1,34 атм. Тканевые жидкости млекопитающих имеют  $\pi = 6,7 \dots 8,1$  атм, клеточный сок у растений от 2 атм у болотных до 45 атм у степных. Осмотическое давление крови человека при 37°С составляет 7,7 атм (780 кПа); такое же давление имеет физиологический раствор (0,9% хлорида натрия).

Явление осмоса очень важно для жизнедеятельности различных биологических систем, так как стенки клеток являются полупроницаемыми мембранами.

## 6.2. Растворы электролитов

По способности проводить электрический ток в растворенном состоянии растворенные вещества делятся на электролиты и неэлектролиты.

Сам факт диссоциации электролитов известен еще со времен работ Майкла Фарадея (1834 г.), который сформулировал законы электролиза и тогда же предложил термины «ион», «катион», «анион». Однако до работ Аррениуса (1887 г.) считалось, что диссоциация электролитов возможна только под действием электрического поля. Аррениус показал, что ионные вещества диссоциируют в воде сами по себе, без приложенного тока. Однако он полагал, что ионы в растворе абсолютно свободны. Против упрощенной теории растворов Аррениуса, не учитывавшей взаимодействие электролитов и молекул растворителя, возражал Д.И. Менделеев в 1889 г.

Было обнаружено, что растворы электролитов не подчиняются коллигативным законам, так как, попадая в полярный растворитель (воду), ионные соединения и вещества с полярной ковалентной связью взаимодействуют с ним физико-химически и диссоциируют на ионы, которые сразу же сольватируются (обрастают «гидратной шубой» из десятков молекул растворителя) (рис. 6.2.1). То есть, концентрация растворенных частиц в данном случае намного больше теоретической, следовательно, эксперимен-



тальные величины  $\Delta T_{зам}$  и  $\Delta T_{кип}$ , а также осмотическое давление тоже увеличиваются.

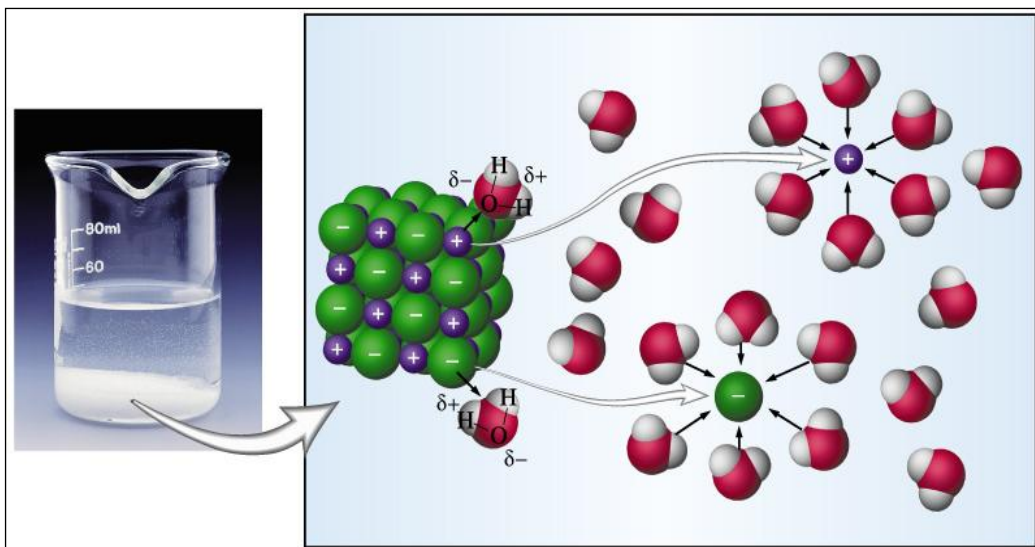


Рис. 6.2.1. Схема электролитической диссоциации и сольватации

Ослабление связей между ионами в кристаллической решетке за счет взаимодействия их с молекулами растворителя, к примеру с водой, согласуется с законом Кулона:

$$F = \frac{e_1 e_2}{\epsilon r^2},$$

где  $F$  – сила взаимодействия между ионами;  $e_1$  и  $e_2$  – заряды ионов;  $r$  – расстояние между центрами взаимодействующих ионов;  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды.

Величина  $\epsilon$  показывает, во сколько раз сила взаимодействия между двумя зарядами в данной среде меньше, чем в вакууме (табл. 6.2.1). Чем полярнее растворитель, тем больше его способность ослаблять при сольватации ионные связи в кристаллической решетке.

Таблица 6.2.1

Относительная диэлектрическая проницаемость некоторых жидкостей

| $\epsilon$ | аммиак | ацетон | бензол | вода | CH <sub>3</sub> COOH | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | SO <sub>2</sub> |
|------------|--------|--------|--------|------|----------------------|--------------------------------|-----------------|
| Вещество   | 25     | 21,7   | 2,3    | 81,7 | 6,2                  | 100                            | 15,4            |

Для восстановления применимости к растворам электролитов коллигативных законов вводится поправочный множитель  $i$ , который называется **изотоническим коэффициентом**.

$$\Delta T_{зам} = i K C_m \quad \Delta T_{кип} = i E C_m \quad \pi = i CRT.$$

Изотонический коэффициент всегда больше единицы, он вычисляется из отношения экспериментально измеренных коллигативных величин к теоретически рассчитанным.

По своей природе все вещества разделяют на сильные и слабые электролиты.

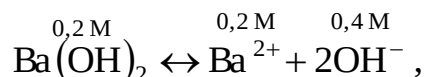
К сильным относятся:

- почти все соли (кроме нерастворимых);
- большинство минеральных кислот;
- основания щелочных и щелочноземельных кристаллов.

К слабым относятся:

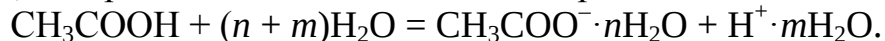
- почти все органические кислоты;
- некоторые минеральные кислоты;
- гидроксиды почти всех металлов, а также гидрат аммиака
- вода.

В достаточно разбавленных растворах сильные электролиты практически полностью диссоциированы и концентрация каждого иона связана с общей концентрацией вещества стехиометрически. Например, если мы имеем 0,2 М раствор  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , то концентрации ионов вычисляем следующим образом:



Молекулы слабых электролитов в растворах диссоциированы лишь частично.

**Степень и константа диссоциации.** Рассмотрим диссоциацию уксусной кислоты, которая относится к слабым электролитам.



Особенность сольватов (гидратов) состоит в том, что коэффициенты  $n$  и  $m$  меняются с изменением концентрации, температуры и других факторов.

Для краткости процесс диссоциации электролитов записывают без сольватирующих частиц в явном виде:



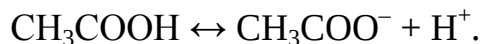
Количественно диссоциация может быть описана с помощью степени диссоциации  $\alpha$  и константы электролитической диссоциации  $K_0$ .

**Степень диссоциации** – это отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул растворенного вещества, это доля диссоциированных молекул электролита. Эта величина зависит от природы растворенного вещества, природы растворителя (его диэлектрической проницаемости и полярности), концентрации раствора, температуры и наличия одноименного иона.

Степень диссоциации возрастает с уменьшением концентрации электролита в растворе, принимая максимальное значение 1 в бесконечно разбавленном растворе.  $\alpha$  растет и при нагревании раствора.

Условно считается, что у сильных электролитов  $\alpha > 30\%$ , у слабых –  $\alpha < 3\%$ . Между этими категориями располагается обширная группа электролитов средней силы.

При постоянной температуре в растворе слабых электролитов устанавливается равновесие



Применяя к состоянию равновесия понятие о константе равновесия получаем ее частный случай – **константу диссоциации**:

$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

Чем больше  $K_d$ , тем сильнее электролит.  $K_d$  зависит от природы электролита, природы растворителя, температуры, но не зависит от концентрации электролита, поэтому является более общей характеристикой электролита, чем степень диссоциации. Константы диссоциации кислот и оснований часто обозначаются специальным образом  $K_a$  (англ. acid – кислота) и  $K_b$  (англ. base – основание) (рис. 6.2.2).

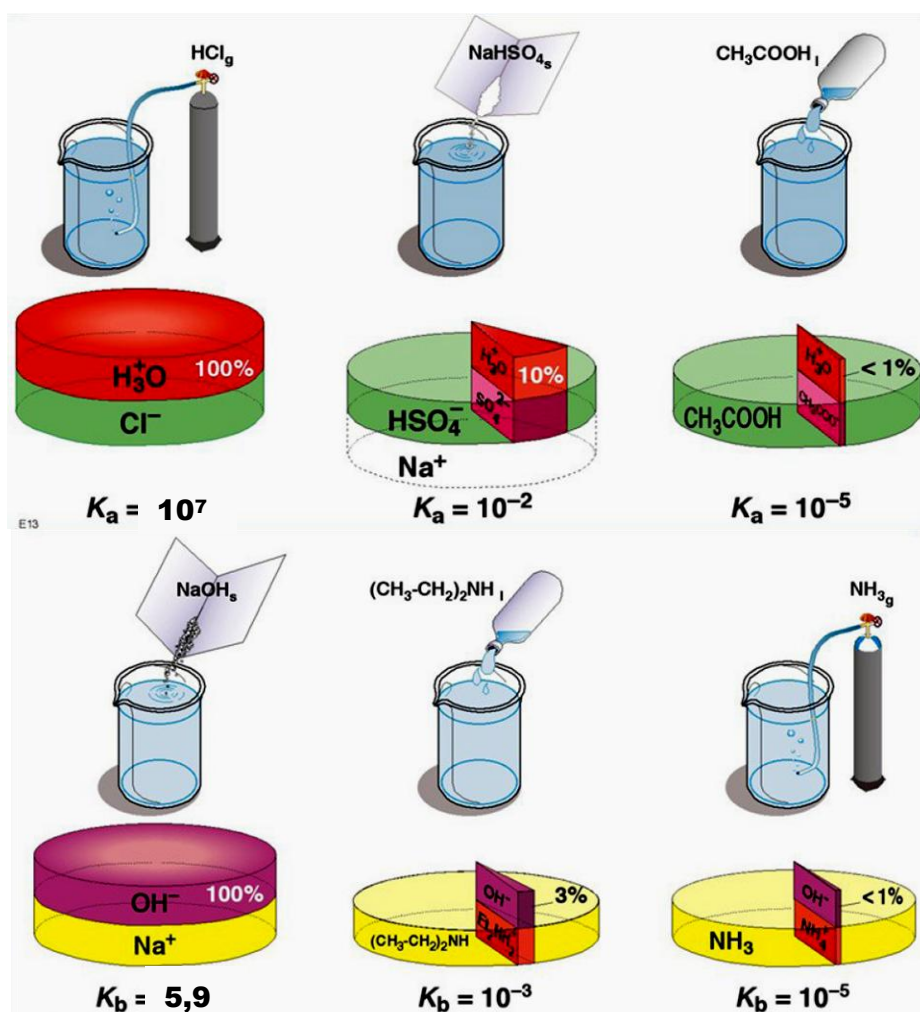
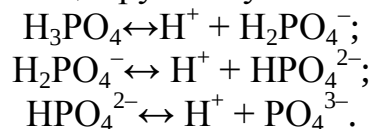


Рис. 6.2.2. Константа и степень диссоциации некоторых кислот и оснований

Все ионные вещества диссоциируют ступенчато:



Для каждой стадии можно записать соответствующую константу диссоциации:

$$\begin{aligned}K_1 &= \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7,5 \cdot 10^{-3} \\ K_2 &= \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6,2 \cdot 10^{-8} \\ K_3 &= \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 2,2 \cdot 10^{-13}\end{aligned}$$

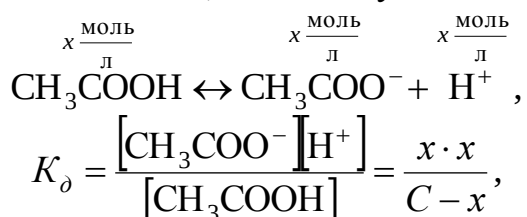
Всегда  $K_1 > K_2 > K_3$ , поэтому в растворах таких электролитов имеются практически только те ионы, которые образовались по первой ступени диссоциации. Лайнус Полинг подметил закономерность, которая сейчас носит его имя (правило Полинга): каждая последующая константа диссоциации электролита меньше предыдущей на пять порядков.

В справочниках константы диссоциации чаще записывают в виде  $pK$ :

$$pK = -\lg K_\partial.$$

Во многих случаях константы диссоциации нескольких стадий диссоциации вещества так близки между собой, что можно считать соответствующее вещество распавшимся на ионы в одну стадию (диссоциация средних солей может служить отличным примером).

Определим зависимость между  $K_\partial$ ,  $\alpha$  и первоначальной молярной концентрацией раствора  $C$  для бинарных электролитов (каждая молекула электролита диссоциирует на два иона). Если концентрация распавшегося на ионы электролита равна  $x$  моль/л, тогда получаем:



тогда, если  $\alpha = x/C$ :

$$K_\partial = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C(1 - \alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}.$$

Для слабого электролита при достаточной концентрации степень диссоциации мала и  $(1 - \alpha) \approx 1$ , тогда  $K_\partial = C\alpha^2$ , откуда  $\alpha = \sqrt{\frac{K_\partial}{C}}$ . Эти уравнения характеризуют **закон разбавления Оствальда**, согласно которому степень диссоциации слабого электролита обратно пропорциональна корню

квадратному из концентрации раствора, то есть увеличивается с разбавлением раствора.

Экспериментально степень диссоциации определяют двумя способами:

- по значению изотонического коэффициента  $i$ , при условии, что отклонение раствора от идеальности обусловлено только диссоциацией, и если молекула электролита распадается на  $n$  ионов, то

$$\alpha = (i - 1)/(n - 1).$$

- по молярной электропроводности  $\lambda$ :

$$\alpha = \lambda/\lambda_{\infty}.$$

**Активность ионов и молекул.** Молекулы сильных электролитов в растворе диссоциированы практически полностью, следовательно, в таких растворах концентрация заряженных частиц намного значительнее, чем в случае слабых электролитов. Это приводит к тому, что в концентрированных растворах сильных электролитов каждый ион окружен, в среднем, «ионной атмосферой» из противоположно заряженных ионов, что уменьшает его подвижность. Электромагнитное взаимодействие между ионами сильно влияет на все свойства электролита, вследствие чего ионы в реакциях проявляют себя так, будто их концентрация меньше фактической.

Для учета влияния межионных сил введено понятие активности (активной концентрации, термодинамической активности).

**Активностью** иона или условной молекулы называется их концентрация, соответственно которой они действуют в химических реакциях. Например, активность ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в 1 М растворе NaCl равна 0,65 моль/л, это означает, что эти ионы действуют так, будто их концентрация равна не 1 моль/л, а 0,65 моль/л.

Активность обозначается как  $a$  и имеет размерность молярной концентрации.

Отношение активности к молярной концентрации называется коэффициентом активности  $f$ :

$$a/C = f.$$

Коэффициент активности определяется экспериментально. При  $f < 1$  ионы в растворе находятся под взаимным влиянием и  $a < C$ . Если  $f \approx 1$ , то  $a = C$ , что наблюдается в растворах разбавленных слабых электролитов и сильно разбавленных растворах сильных электролитов ( $C = 10^{-4}$  моль/л и ниже).

Употребляя активности вместо молярных концентраций  $K_{\phi}$  записывают так:

$$K_{\phi} = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

или

$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot f_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot [\text{H}^+] \cdot f_{\text{H}^+}}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot f_{\text{CH}_3\text{COOH}}},$$

где  $f_{\text{CH}_3\text{COOH}} \approx 1$ .

В этом случае константа диссоциации называется термодинамической константой диссоциации.

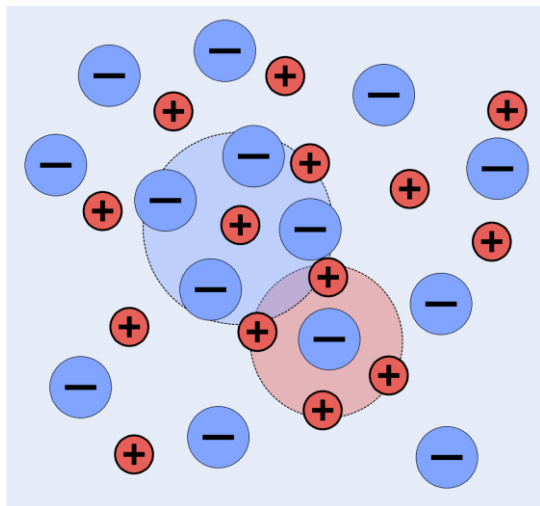


Рис. 6.2.3. «Ионная пара»: в концентрированном растворе электролита каждый ион окружен «ионной атмосферой» из противоположно заряженных ионов

В растворе сильных электролитов нет недиссоциированных молекул, но есть «квазимолекулы» или ионные пары (рис. 6.2.3), поэтому применительно к таким растворам говорят о *кажущейся степени диссоциации*.

Употребление активностей предпочтительнее употребления молярных концентраций, так как в этом случае все законы применимы к растворам различных веществ без оговорок.

Еще одной количественной характеристикой растворов сильных электролитов является ионная сила  $I$ , которая учитывает взаимодействие всех находящихся в растворе ионов:

$$I = 1/2(C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots C_n z_n^2),$$

где  $C$  – молярные концентрации ионов;  $z$  – заряды ионов.

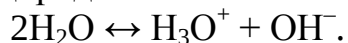
Коэффициент активности связан с ионной силой раствора: чем сильнее разбавлен раствор, чем меньше  $I$ , тем выше значение  $f$ , то есть тем ближе активность к молярной концентрации по величине. Математически это выражается уравнением Дебая-Гюккеля:

$$-\lg f = 0,502z^2(I)^{1/2}.$$

Разбавленные растворы с одинаковой ионной силой имеют одинаковый коэффициент активности.

**Водородный показатель.** Рассмотрим первый частный случай константы равновесия, связанной с процессом диссоциации слабого электролита.

Вода является слабым электролитом, подвергающимся автопротолизу вследствие невозможности существования свободных протонов. Их диаметр настолько мал, а поляризующая способность настолько велика, что они притягивают любые молекулы, содержащие неподеленные электронные пары ( $\Delta H$  взаимодействия протонов с молекулами воды равна примерно  $-1300$  кДж/моль). В результате в воде образуются ионы гидроксония ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), в которых все три водорода эквивалентны:



Ионы гидроксония далее также гидратируются с образованием еще более сложных частиц (к примеру,  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ ). Но для простоты в записи это не учитывается:

$$K_o = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

$K_o(\text{H}_2\text{O}) = 1,8 \cdot 10^{-16}$  при 25 °С. Так как вода диссоциирована в малой степени, концентрацию молекул воды считают постоянной:

$$[\text{H}_2\text{O}] = (1000 \text{ г/л}) / (18 \text{ г/моль}) = 55,56 \text{ моль/л.}$$

Тогда мы приходим к новой величине

$$K_o[\text{H}_2\text{O}] = K_e = [\text{OH}^-][\text{H}^+].$$

Константу равновесия  $K_e$  называют **ионным произведением воды**, и как любая константа равновесия, эта характеристика зависит от температуры.

Таблица 6.2.2

Ионное произведение воды при различных температурах

| $t, ^\circ\text{C}$ | $K_e, \text{моль}^2/\text{л}^2$ | $pK_e$ |
|---------------------|---------------------------------|--------|
| 10                  | $0,36 \cdot 10^{-14}$           | 14,45  |
| 18                  | $0,74 \cdot 10^{-14}$           | 14,13  |
| 22                  | $1,00 \cdot 10^{-14}$           | 14,00  |
| 50                  | $5,60 \cdot 10^{-14}$           | 13,25  |
| 100                 | $74 \cdot 10^{-14}$             | 12,13  |

Для чистой воды  $[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] = (K_e)^{1/2} = 10^{-7}$  моль/л (при 25 °С). Если к воде добавить кислоты, то значение  $[\text{H}^+]$  превысит величину  $10^{-7}$ , а  $[\text{OH}^-]$  станет меньше  $10^{-7}$ . В растворе щелочи все будет наоборот. Следовательно, степень кислотности или щелочности раствора можно выражать через концентрацию одного из указанных ионов:

- в нейтральной среде  $[\text{H}^+] = 10^{-7}$  моль/л;
- в кислой среде  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$  моль/л;
- в щелочной среде  $[\text{H}^+] < 10^{-7}$  моль/л.

На практике используют не концентрацию иона водорода, а логарифмическую величину, которую называют **водородным показателем pH**:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+].$$

Соответственно

- в нейтральной среде  $\text{pH} = 7$ ;
- в кислой среде  $\text{pH} < 7$ ;
- в щелочной среде  $\text{pH} > 7$ .

Кроме водородного показателя существует **гидроксильный**:

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\lg[\text{OH}^-], \\ \text{pH} + \text{pOH} &= 14. \end{aligned}$$

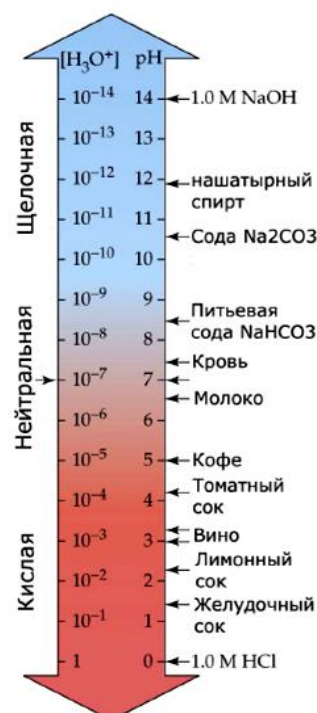
Еще раз отметим, что все изложенные выкладки относятся к температуре 25 °С.



Примеры значений водородного показателя растворов кислот, солей, оснований и биологических жидкостей приведены на рис. 6.2.4.

| Класс соединений |         | Вещество                          | pH раствора |
|------------------|---------|-----------------------------------|-------------|
| Кислота          | сильная | HCl                               | 1,0         |
|                  | слабая  | CH <sub>3</sub> COOH              | 2,9         |
|                  |         | H <sub>2</sub> S                  | 4,1         |
| Соль             |         | AlCl <sub>3</sub>                 | 3,0         |
|                  |         | KNO <sub>3</sub>                  | 7,0         |
|                  |         | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>   | 11,6        |
|                  |         | Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>   | 12,5        |
| Основание        | слабое  | NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O | 11,1        |
|                  | сильное | NaOH                              | 13,0        |

Рис. 6.2.4. Водородный показатель растворов электролитов с концентрацией 0,1 моль/л и различных биологических систем



Одним из наиболее простых методов определения  $pH$  раствора является метод, основанный на изменении цвета специальных веществ, или смесей веществ – **индикаторов**. Чаще всего они представляют собой слабые органические кислоты с различной окраской молекулярной и анионной формы. При изменении  $pH$  раствора каждый индикатор изменяет свой цвет в определенной области значений  $pH$ , которая называется областью перехода (рис. 6.2.5).

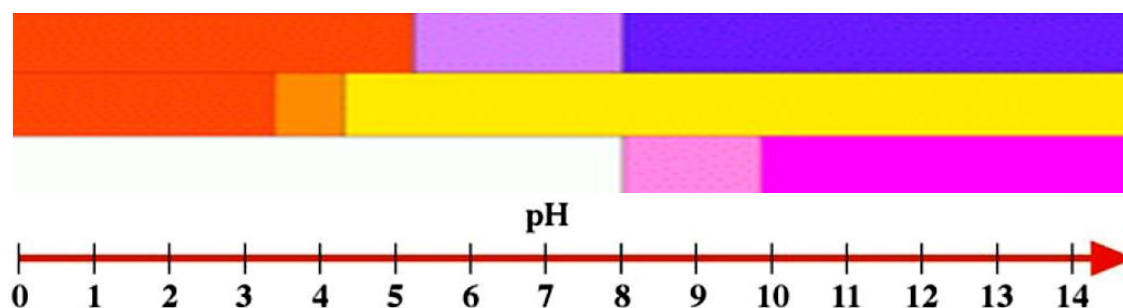


Рис. 6.2.5. Шкала  $pH$  и изменение окраски индикаторов: лакмуса, метилового-оранжевого и фенол-фталеина

Лакмус – красящее вещество природного происхождения, один из первых и наиболее широко известных кислотно-основных индикаторов. Природный лакмус представляет собой сложную смесь 10...15 различных веществ, главными из них являются азолитмин и эритролитмин.

Метиловый-оранжевый относится к кислотно-основным индикаторам азогруппы (рис. 6.2.6). Интервал перехода – 3,1 (красный)...4,4 (желтый).

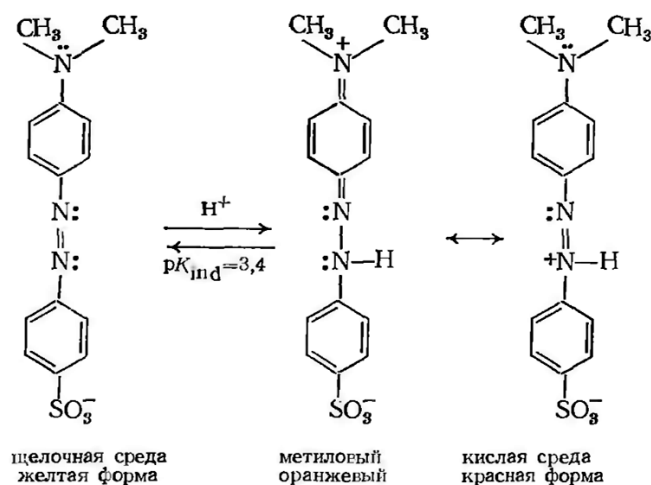


Рис. 6.2.6. Структура метилового-оранжевого при различных  $pH$

Фенолфталеин – кислотно-основный индикатор группы трифенилметановых красителей (интервал перехода окраски при  $pH$  8,2...9,8) (рис. 6.2.7). При растворении фенолфталеина в разбавленных растворах щелочей он приобретает пурпурный цвет и обесцвечивается при прибавлении кислоты, а также в сильнощелочном растворе.

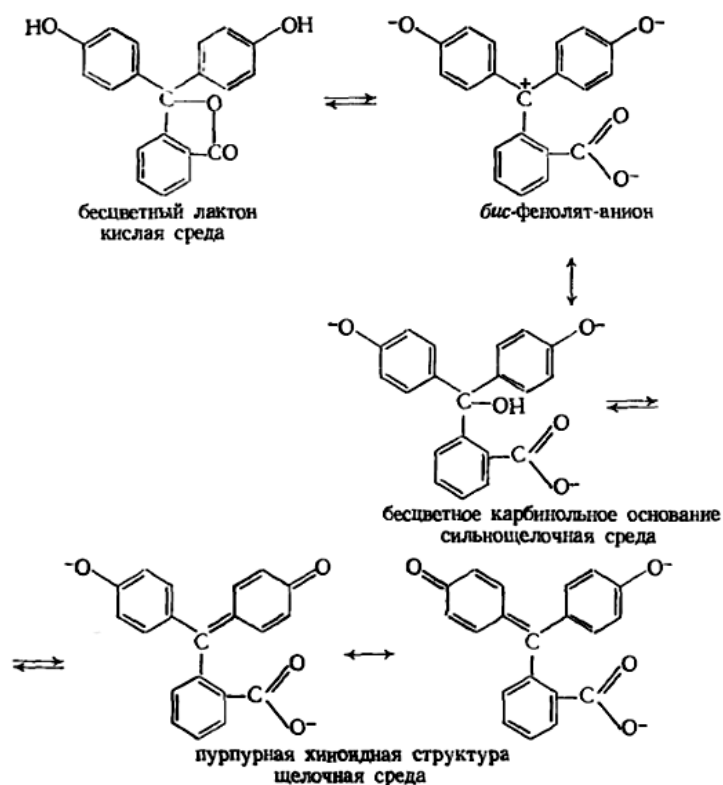


Рис. 6.2.7. Структура фенол-фталеина в различных средах

Наиболее точно  $pH$  растворов можно измерить потенциометрически. Потенциометрия основана на измерении разности потенциалов, возникающей между каким-либо электродом, чувствительным к концентрации ионов  $H^+$ , и электродом сравнения. Разницу потенциалов можно соотнести с  $pH$ , считывая показания со шкалы  $pH$ -метра.

**Буферные растворы.** Многие реакции протекают в нужном направлении только при определенной концентрации ионов водорода (гидроксид-ионов). Изменение ее в ту или иную сторону от оптимального в данных условиях значения приводит к появлению новых, часто нежелательных продуктов. В связи с этим, поддержание постоянного значения  $pH$  на протяжении всего времени осуществления реакции часто является важным условием ее успешного завершения.

Это особенно актуально для биохимических процессов. Большинство из них катализируется различными ферментами или гормонами, проявляющими свою биологическую активность только в строго определенном, узком интервале значений  $pH$ .

Растворы, способные сохранять постоянной концентрацию ионов  $H^+$  при добавлении к ним небольших количеств сильной кислоты или щелочи, а также при разбавлении, называются **буферными растворами**.

Буферным действием обладают следующие системы.

- Слабая кислота – ее соль с сильным основанием, а также сочетание кислой и средней солей слабых кислот или двух кислых солей, например:



- Слабое основание – его соль с сильной кислотой:



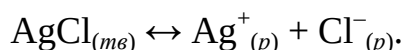
Основной характеристикой буферных растворов является **буферная емкость**, которая измеряется количеством кислоты или щелочи (моль или моль-эквивалентов), добавление которого к 1 л буферного раствора изменяет  $pH$  на единицу.

Формулы для расчета  $pH$ :

- кислотного буфера  $pH = pK_{кисл} + \lg \frac{[соль]}{[кислота]}$ ;
- основного буфера  $pH = 14 - pK_{осн} - \lg \frac{[соль]}{[основание]}$ .

$pK_{кисл}$  и  $pK_{осн}$  – соответственно отрицательные десятичные логарифмы констант диссоциации слабой кислоты и слабого основания в составе буферов.

**Произведение растворимости.** Рассмотрим второй частный случай константы равновесия, относящейся к процессу диссоциации в гетерогенной системе, где насыщенный раствор малорастворимого электролита существует в равновесии с осадком. Абсолютно нерастворимых веществ нет, поэтому на границе раздела фаз устанавливается равновесие:



Константа диссоциации в этом случае записывается как

$$K_{\theta} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}_{(m\theta)}]}.$$

Поскольку в знаменателе указана концентрация твердого вещества, являющаяся константой, мы имеем право преобразовать соотношение следующим образом:

$$K_{\theta} \cdot [\text{AgCl}_{(m\theta)}] = PP_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-].$$

**Произведение растворимости (PP)** – константа, характеризующая способность малорастворимых веществ диссоциировать: чем больше PP, тем более растворимо вещество.

Это постоянная величина при данной температуре.

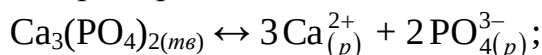
Из уравнения для PP следует, что растворимость вещества уменьшается при увеличении концентрации одного из ионов, но полного осаждения вещества добиться нельзя, так как PP не может быть равным нулю.

Если  $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] < PP_{\text{AgCl}}$  – раствор ненасыщенный (осадок не выпадает);

если  $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = PP_{\text{AgCl}}$  – раствор насыщенный (осадок не выпадает);

если  $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] > PP_{\text{AgCl}}$  – раствор пересыщенный (осадок выпадает).

Рассмотрим еще один пример:



$$K_{\theta} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2}{[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_{2(m\theta)}]},$$

откуда получаем

$$PP_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2.$$

Растворение такого осадка происходит тогда, когда произведение концентраций ионов в растворе становится меньше величины PP электролита. Это реализуется в том случае, когда один из ионов, посылаемых осадком в раствор, связывается с образованием либо менее растворимого соединения, чем исходное, либо малодиссоциирующего вещества, либо в том случае, когда происходит изменение самого иона, например, в окислительно-восстановительной реакции.

### 6.3. Гидролиз солей

**Гидролизом соли** называется взаимодействие ионов соли с водой, приводящее к образованию слабого электролита и изменению pH среды.

Особенности гидролиза солей зависят от природы соли.

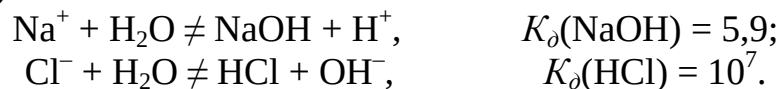
Рассмотрим четыре частных случая.

1. Соль = сильная кислота + сильное основание.

Примером такого вещества служит хлорид натрия:



После диссоциации ионы соли имеют возможность взаимодействовать с молекулами воды, но в данном случае этого не происходит, потому что продукты взаимодействия  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  с водой являются сильными электролитами ( $K_d > 1$ ):



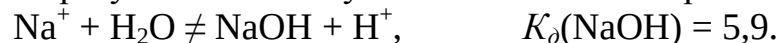
В результате гидролиз исходной соли не идет, мы не получаем слабые электролиты и среда раствора остается нейтральной ( $pH = 7$ ).

2. Соль = слабая кислота + сильное основание.

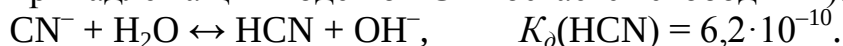
Возьмем для примера цианид натрия:



Как мы уже видели из предыдущего случая, гидролиз катиона не происходит, так как в результате не получается слабый электролит:

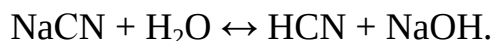


Однако, цианид-ион соответствует слабой цианистой кислоте, поэтому, он с удовольствием гидролизуется ( $\text{H}^+$  из молекулы воды связывается цианид-ионом, а принадлежащий воде ион  $\text{OH}^-$  остается свободным):

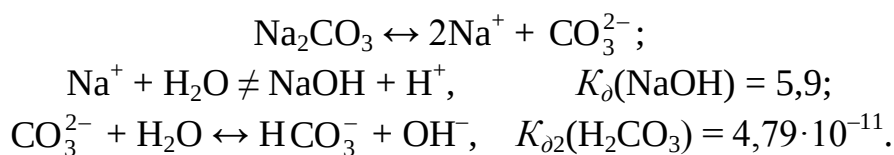


Следовательно, соли такого типа гидролизуются по аниону, а среда становится щелочной из-за выделения свободных гидроксид-ионов ( $pH > 7$ ).

Суммарное молекулярное уравнение гидролиза будет выглядеть следующим образом:

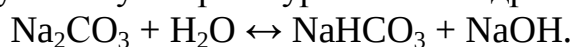


Если получаемая слабая кислота многоосновна, то в результате гидролиза исходной соли, получаются кислые соли. Покажем это на еще одном примере:



Для характеристики карбонат-иона мы взяли вторую константу диссоциации угольной кислоты по той причине, что именно вторая стадия характеризует способность карбонат-иона взаимодействовать с ионом водорода.

В результате, получаем суммарное уравнение гидролиза:



Внимательно проанализировав данный пример, можно отметить, что гидролиз, вообще говоря, мог бы перейти во вторую стадию, потому что ион  $\text{HCO}_3^-$  также способен взаимодействовать с водой:



Для характеристики текущей второй стадии гидролиза исходного  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  мы взяли  $K_{01}(\text{H}_2\text{CO}_3)$ , поскольку именно первая ступень диссоциации угольной кислоты имеет отношение к процессу взаимодействия ионов  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{H}^+$ .

Суммарное уравнение:



Первая стадия гидролиза солей активно идет уже при комнатной температуре, последующие стадии можно осуществить при нагревании.

### 3. Соль = сильная кислота + слабое основание.

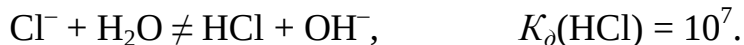
Примером такой соли может служить хлорид аммония.



Катион взаимодействует с гидроксид-ионом воды с получением слабого гидроксида аммония (гидрата аммиака), при этом среда раствора подкисляется:

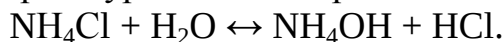


Гидролиз аниона не происходит, так как в результате получается сильный электролит:



Поскольку соли такого типа гидролизуются только по катиону, среда раствора становится кислой ( $\text{pH} < 7$ ).

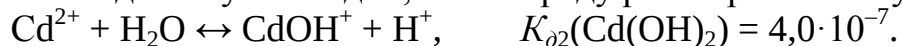
Суммарное молекулярное уравнение гидролиза:



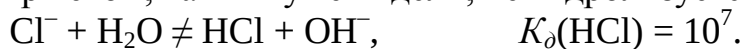
Если получаемое слабое основание многокисотно, в результате образуются основные соли. Рассмотрим, к примеру, гидролиз хлорида кадмия (II):



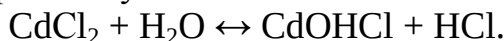
Катион взаимодействует с водой, меняя среду раствора на кислую:



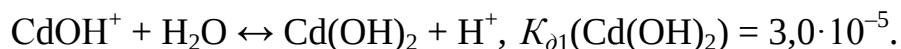
Хлорид-ион при этом, как мы уже видели, не гидролизуется:



В молекулярной форме получаем:



Хлорид гидроксокадмия, в свою очередь, способен гидролизоваться дальше:



Суммарно получаем:

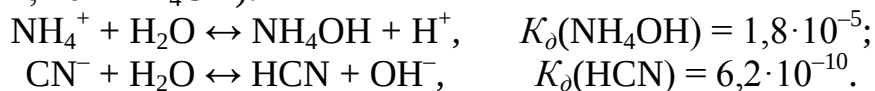


#### 4. Соль = слабая кислота + слабое основание.

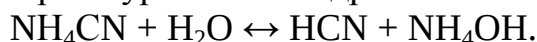
Последний случай рассмотрим на примере цианида аммония:



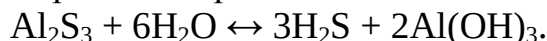
И катион, и анион гидролизуются, взаимодействуя с соответствующими частями молекул воды, среда при этом остается близкой к нейтральной (в данном случае – слабощелочной, поскольку HCN является более слабым электролитом, чем  $\text{NH}_4\text{OH}$ ):



Суммарное молекулярное уравнение гидролиза:



Соли такого типа, какими бы сложными по составу они ни были, гидролизуются сразу полностью, потому что взаимодействие катионов и анионов с водой взаимно ускоряет оба процесса:

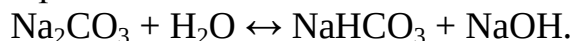


**Обратимость гидролиза.** Поскольку процесс гидролиза соли обратим, к нему применимо понятие о константе равновесия.

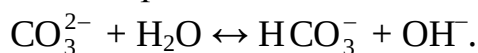
Рассмотрим два случая расчета констант гидролиза солей в отдельности.

- Первый случай относится к ситуации, когда соль гидролизуеться либо только по катиону, либо только по аниону.

В качестве конкретного примера возьмем  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , по 1-й стадии гидролиз идет следующим образом:



И сама соль, и соответствующее ей основание хорошо растворимы, поэтому в ионном виде реакция гидролиза выглядит как



Соответствующая константа равновесия

$$K = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_2\text{O}]}$$

имеет в знаменателе постоянную величину  $[\text{H}_2\text{O}]$ , поэтому мы можем, объединив ее с константой равновесия, получить новую постоянную, которая и называется **константой гидролиза**:

$$K_h = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}.$$

Равновесие ионного уравнения гидролиза характеризуется  $K_{\text{a}2}(\text{H}_2\text{CO}_3)$ , поскольку именно во второй стадии диссоциации угольной кислоты фигурируют ионы  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{HCO}_3^-$ :

$$K_{\text{a}2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,79 \cdot 10^{-11}.$$



Выразим из последнего уравнения знаменатель и подставим его в выражение для константы гидролиза:

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{K_{\partial 2}(\text{H}_2\text{CO}_3)}, \quad K_h = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{K_{\partial 2}(\text{H}_2\text{CO}_3)}.$$

Поскольку  $[\text{OH}^-][\text{H}^+] = K_{\epsilon}$ , окончательно получаем:

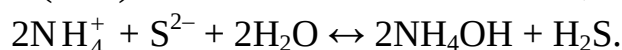
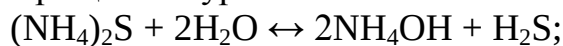
$$K_h = \frac{K_{\epsilon}}{K_{\partial 2}(\text{H}_2\text{CO}_3)}.$$

Таким образом, для расчета константы гидролиза в данном случае достаточно знать ионное произведение воды и константу диссоциации получающегося слабого электролита по нужной ступени.

• Второй случай расчета константы гидролиза касается солей, которые образованы слабой кислотой и слабым основанием.

Для примера рассмотрим гидролиз сульфида аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .

Молекулярное и сокращенное уравнения:



Выражение для константы гидролиза:

$$K_h = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]^2[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{NH}_4^+]^2[\text{S}^{2-}]}.$$

Запишем константы диссоциации слабых электролитов, получающихся в результате гидролиза:

$$K_{\partial}(\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]};$$

$$K_{\partial \Sigma}(\text{H}_2\text{S}) = K_{\partial 1} \cdot K_{\partial 2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \cdot \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}.$$

Поскольку в реакциях полного гидролиза катионы и анионы гидролизуются по всем ступеням сразу, для сульфид-иона применяем суммарную константу диссоциации  $K_{\partial \Sigma}(\text{H}_2\text{S})$ .

Выразим из уравнений констант диссоциации знаменатели и подставим их в уравнение константы гидролиза:

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{K_{\partial}(\text{NH}_4\text{OH})}, \quad [\text{H}_2\text{S}] = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{K_{\partial \Sigma}(\text{H}_2\text{S})};$$

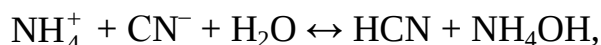
$$K_h = \frac{[\text{NH}_4^+]^2[\text{OH}^-]^2}{K_{\partial}^2(\text{NH}_4\text{OH})} \cdot \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{K_{\partial \Sigma}(\text{H}_2\text{S})} \cdot \frac{1}{[\text{NH}_4^+]^2[\text{S}^{2-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2[\text{H}^+]^2}{K_{\partial}^2(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot K_{\partial \Sigma}(\text{H}_2\text{S})}.$$

Фактически, мы получили в числителе удвоенное ионное произведение воды и константа гидролиза принимает окончательный вид:

$$K_h = \frac{K_\Sigma^2}{K_\Sigma^2(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot K_\Sigma(\text{H}_2\text{S})}.$$

Для случаев гидролиза солей, образованных однозарядными слабыми электролитами, окончательное выражение получается более простым.

Например, для цианида аммония, гидролизующегося в соответствии со следующим сокращенным уравнением



выражение для константы гидролиза выглядит как

$$K_h = \frac{K_\Sigma}{K_\Sigma(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot K_\Sigma(\text{HCN})}.$$

При одинаковой температуре и концентрации соли ее гидролиз протекает в тем большей степени, чем больше величина константы гидролиза. Кроме того, по каждой следующей ступени гидролиз протекает все слабее и соответствующие константы все меньше по величине.

В количественном отношении гидролиз соли можно также охарактеризовать **степенью гидролиза  $h$** , под которой понимают отношение количества частиц, подвергшихся гидролизу, к общему числу частиц, которые могут быть гидролизваны. Степень гидролиза тесно взаимосвязана с константой гидролиза.

В случае гидролиза солей, образованных только одним слабым электролитом (кислотой или основанием), выражение для степени гидролиза выглядит так:

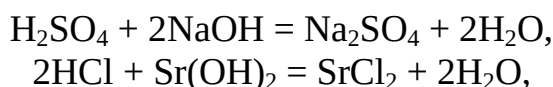
$$h = \sqrt{\frac{K_h}{C_{\text{соли}}}}.$$

Если гидролизуется соль, образованная двумя слабыми электролитами (кислотой и основанием):

$$\frac{h}{1-h} = \sqrt{K_h}.$$

## 6.4. Типы обменных реакций

В случае обменных реакций в растворах электролитов могут присутствовать недиссоциированные молекулы слабых электролитов, твердые вещества, газы и ионы. Поэтому сущность протекающих процессов лучше выражается при их записи в форме ионно-молекулярных и сокращенных ионных уравнений. Например, уравнения реакций нейтрализации сильных кислот щелочами

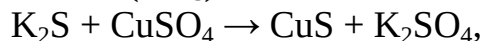
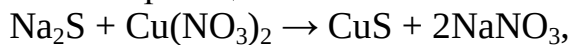


приводят к одному и тому же сокращенному ионному уравнению:

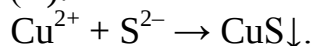


из которого следует, что сущность этих реакций сводится к образованию малодиссоциирующего электролита – воды.

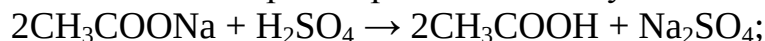
Или, например, уравнения реакций



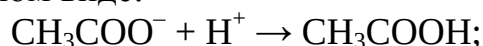
выражают одинаковый процесс образования осадка малорастворимого электролита – сульфида меди (II):



На основании рассмотренных примеров можно сделать вывод о том, что реакции в растворах электролитов всегда идут в сторону образования более слабых электролитов, если таковые не наблюдаются – реакция не происходит. Именно поэтому сильные кислоты и основания вытесняют слабые кислоты и основания из растворов соответствующих солей:



В сокращенном ионном виде:



При написании ионно-молекулярных уравнений реакций, слабые электролиты, малорастворимые соединения и газы записываются в молекулярной (недиссоциированной) форме, а находящиеся в растворе сильные электролиты – в виде составляющих их ионов.

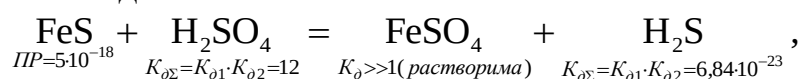
Все до сих пор рассмотренные уравнения реакций являлись необратимыми, так как равновесие в них полностью смещено вправо вследствие отсутствия слева каких-либо слабых электролитов, будь то малорастворимые вещества, слабо диссоциирующие, хотя и хорошо растворимые электролиты или газы.

Однако если в обменную реакцию вступает хоть что-то из вышеперечисленного, она становится обратимой. Причем равновесие в таких случаях смещено в сторону образования более слабых электролитов (более прочного связывания ионов).

Выяснить это довольно легко при сравнении соответствующих  $K_\theta$ ,  $PP$  или констант нестойкости (устойчивости) комплексных соединений  $K_{\text{нест}}$ .

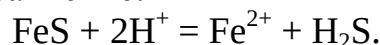
Рассмотрим несколько конкретных случаев.

- Растворение осадка в кислоте.

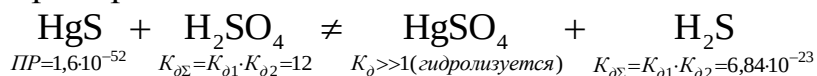


В приведенной реакции видим по одному слабому электролиту слева ( $\text{FeS}$ ) и справа ( $\text{H}_2\text{S}$ ), следовательно, процесс обратим. И поскольку более слабый электролит расположен справа, равновесие смещено в ту же сторону, то есть осадок растворяется.

Сокращенное ионное уравнение:



Во втором примере



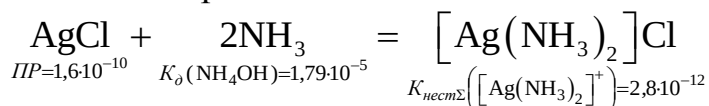
самый слабый электролит находится слева (HgS), равновесие смещено в сторону обратной реакции и осадок не растворяется. В таких случаях написание уравнения реакции теряет смысл, поскольку процесс просто не идет.

Таким образом, осадок растворяется в кислотах только в том случае, когда вытесняемая в результате слабая кислота имеет суммарную константу диссоциации меньше, чем произведение растворимости исходной соли:

$K_{\partial\Sigma}(\text{H}_2\text{S}) = K_{\partial 1}(\text{H}_2\text{S}) \cdot K_{\partial 2}(\text{H}_2\text{S}) < PP_{\text{FeS}}$ , следовательно, осадок растворяется;

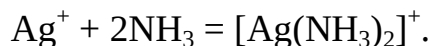
$K_{\partial\Sigma}(\text{H}_2\text{S}) = K_{\partial 1}(\text{H}_2\text{S}) \cdot K_{\partial 2}(\text{H}_2\text{S}) > PP_{\text{HgS}}$ , следовательно, осадок не растворяется.

- Растворение осадка с образованием комплексного соединения.

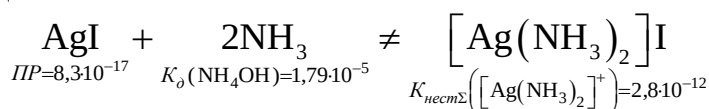


Немногочисленные ионы хлорида натрия связываются в прочный комплексный ион, являющийся еще более слабым электролитом, чем исходная соль, поэтому равновесие реакции смещено вправо и соль прекрасно растворяется.

Сокращенное уравнение:



В случае процесса



картина противоположная – исходная соль является более слабым электролитом и реакция в прямом направлении практически не протекает, осадок не растворяется.

Таким образом, осадок растворяется с образованием растворимого комплекса только в том случае, когда образующийся комплексный ион в результате имеет общую константу нестойкости меньше, чем произведение растворимости исходной соли:

$K_{\text{нест}\Sigma}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = K_{\text{нест}1}([\text{AgNH}_3]^+) \cdot K_{\text{нест}2}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) < PP_{\text{AgCl}}$ , следовательно, осадок растворяется;

$K_{\text{нест}\Sigma}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = K_{\text{нест}1}([\text{AgNH}_3]^+) \cdot K_{\text{нест}2}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) > PP_{\text{AgI}}$ , следовательно осадок не растворяется.

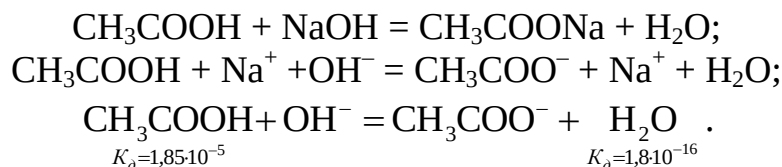
- Реакции нейтрализации.

Сущность реакций нейтрализации скрыта в наборе исходных веществ. Как мы уже видели, сильные кислоты и сильные основания реагируют одинаково и тепловой эффект их взаимодействия (57,7 кДж/моль) всегда соответствует процессу

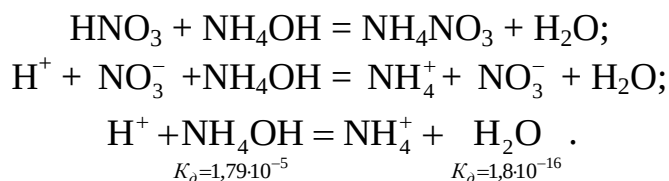


В остальных случаях процесс включает те или иные слабые электролиты и тепловой эффект реакции индивидуален.

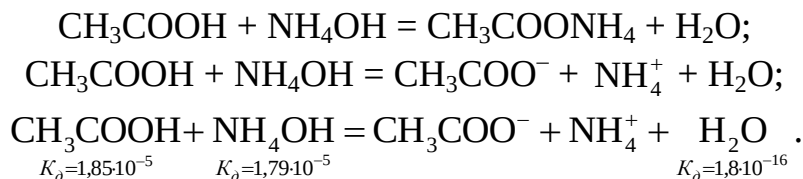
■ Слабая кислота + сильное основание:



■ Сильная кислота + слабое основание:



■ Слабая кислота + слабое основание:



Все эти реакции обратимы и, судя по величинам констант диссоциации, равновесие смещено вправо.

## 6.5. Теории кислот и оснований

Львиную долю реакций обмена в растворах представляют собой кислотно-основные взаимодействия.

Эволюция учения о таких процессах включает несколько исторических этапов, наиболее важными из которых можно считать следующие концепции:

- кислородную (Лавуазье, 1778 г.);
- водородную (Дэви, 1814 г.; Дюлонг, 1816 г.; Либих, 1838 г.);
- дуалистическую (Берцелиус, 1819 г.);
- теорию электролитической диссоциации (шведский физико-химик Аррениус, 1888 г.);
- теорию сольвосистем (американские химики Кэди, 1896; Франклин, 1905 г.; Краус, 1922 г.);
- теорию сопряженных кислот и оснований (датский химик Бренстед, 1923 г.; английский ученый Лоури, 1923 г.);

- донорно-акцепторную теорию (американский физико-химик Льюис, 1924 г.);
- ряд других.

Все теории в рамках пособия мы охватить не можем, но для лучшего понимания стоит рассмотреть хотя бы несколько из них, тех, что являлись самыми исторически значимыми.

А.Л. Лавуазье был первым химиком, который отнес кислоты в отдельный класс соединений, связав кислотные свойства с наличием атомов кислорода в составе молекулы кислоты. Недостаток таких представлений стал очевидным, как только Гэмфри Деви (1810 г.), затем и Ж.Л. Гей-Люссак (1814 г.) показали, что кислотными свойствами обладают растворы галогеноводородных и синильной кислот, не имеющих кислород в составе соединений.

Г. Дэви доказал отсутствие кислорода в соляной кислоте и установил, что кислотность обусловлена наличием в веществе водорода.

Ю. Либих в своих работах доказал, что кислотность соединений связана не с любым водородом химического соединения, а с водородом, способным замещаться на металл с образованием солей. Это очень важное уточнение для органических кислот, у которых, как известно, не все атомы водорода способны участвовать в реакциях замещения с металлами.

**Концепция Аррениуса – Оствальда.** Согласно данной концепции, **кислоты** – это водородсодержащие соединения, при электролитической диссоциации которых в воде образуются ионы водорода  $H^+$ , а **основания** – соединения, диссоциирующие с отщеплением гидроксид-ионов  $OH^-$ . При кислотно-основном взаимодействии по Аррениусу основным условием является реакция нейтрализации



Отметим, что подобный подход к кислотно-основным взаимодействиям неплохо объясняет различие в электрических проводимостях и химических активностях кислот и оснований разной силы, но одинаковой концентрации. Сильными кислотами являются вещества, при диссоциации которых создается высокая концентрация ионов  $H^+$ , они отличаются значительной проводимостью. Кислоты, степень диссоциации которых в воде незначительна, являются либо слабыми, либо очень слабыми и соответственно имеют низкую электрическую проводимость.

Такая интерпретация концепции кислот и оснований была достаточно правомерной и имела свое дальнейшее развитие.

Данный подход был развит Оствальдом, который ввел понятие о константе диссоциации слабых электролитов  $K = \frac{[Kt^{n+}][An^{n-}]}{[KtAn]}$ . Здесь  $[Kt^{n+}]$  –

концентрация катионов;  $[An^{n-}]$  – концентрация анионов;  $[KtAn]$  – концентрация недиссоциированных молекул электролита.

Теория электролитической диссоциации и закон разбавления Оствальда дают основание для количественной оценки силы кислот и оснований, выраженной посредством концентрационной константы равновесия  $K$  в обратимом процессе, например, в растворах кислот:



$$K = \frac{[H^+]^n [An^{n-}]}{[HAn]}.$$

Для растворов оснований:



$$K = \frac{[M^{n+}] [OH^-]^n}{[MOH]}.$$

Для растворов солей:

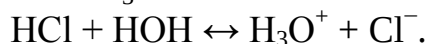


$$K = \frac{[M^{n+}]^m [An^{m-}]^n}{[M_mAn_n]}.$$

Таким образом, в свете вышеприведенных рассуждений становятся понятными различные поведение кислот и оснований, особенности кислотно-основного равновесия, появилась возможность количественной оценки равновесного процесса диссоциации. Правда, для более точных расчетов и для получения объективных данных в уравнениях для количественной оценки констант диссоциации необходимо вводить активность вместо обычных молярных концентраций.

Представления Аррениуса и Оствальда о кислотах и основаниях используются и в настоящее время, хотя они не могли учитывать специфику химического взаимодействия растворенного вещества с растворителем, в частности, с водой. На химическое взаимодействие электролита и его ионов с молекулами растворителя при описании кислотно-основных реакций обратил внимание Д.И. Менделеев в своей гидратной теории растворов: чистый жидкий хлороводород  $HCl$  почти не проводит электрический ток, а соляная кислота (то есть водный раствор хлороводорода) является эффективным проводником.

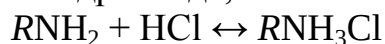
Этот феномен можно объяснить тем, что в водном растворе  $HCl$  образует с водой ионы гидроксония  $H_3O^+$  – носители кислотных свойств:



Нужно помнить, что в действительности полученные ионы будут гидратированы несколькими диполями воды, числом не менее трех.



Было также установлено впоследствии, что диссоциация кислот и оснований не обязательно является предпосылкой кислотно-основных взаимодействий и не всегда сопутствует им, так как они могут протекать и без участия ионов гидроксония и гидроксида, как во взаимодействии



( $R = \text{H}$ , алкильный радикал, арильный радикал), так как хлороводород в газообразном или жидком состоянии при обычных температурах не диссоциирует на ионы.

Кроме того, по теории Аррениуса – Оствальда основаниями являлись соединения, имеющие в своем составе группу  $\text{OH}^-$ , хотя известны вещества, обладающие основными свойствами, не имеющие в составе гидроксид-ионы (например, аммиак и органические амины).

Теория Аррениуса – Оствальда не могла объяснить протекание большого количества химических реакций в среде органических растворителей. Хотя на тот момент было известно титрование различных кислот этилатом и амилатом натрия в бензоле, толуоле, хлороформе, четыреххлористом углероде. При этом даже очень слабые кислоты, практически не титруемые в воде, прекрасно титруются в органических растворителях с получением четких скачков потенциала на кривых титрования.

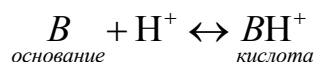
Добавим, что одно и то же соединение может вести себя в различных реакциях и как кислота, и как основание, проявляя амфотерные свойства. Поэтому способность вещества реагировать как кислота или как основание является не абсолютным его свойством, а выражается в конкретных условиях кислотно-основного взаимодействия (уксусная кислота ведет себя в воде как слабая кислота, в жидком аммиаке – как сильная кислота, а в чистой фтороводородной кислоте – как основание).

**Протонная концепция кислот и оснований.** Свойства кислот и оснований строго зависят от природы растворителя, в котором протекает кислотно-основное взаимодействие. В связи с этим было предложено выделить базисную функцию, которая может отвечать за отнесение соединений к классам кислот и оснований.

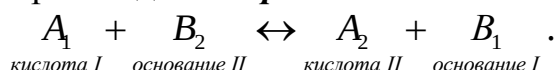
Дж. Бренстед и Т. Лоури показали, что такой базисной функцией является протон, то есть **кислота** – это протонодонор, а **основание** протоноакцептор, кислотно-основное взаимодействие при этом представляет собой передачу протона от кислоты к основанию. Концепция Бренстеда-Лоури принципиально отличалась от всех предыдущих тем, что кислотные свойства в ней определяются не только наличием, но и переносом протона, то есть кислоты не могут существовать без оснований, так же как и основания без кислот. Понятие о кислотах и основаниях было объединено в единое целое, проявляющееся в кислотно-основном взаимодействии. В основу теории Бренстеда-Лоури положена схема:



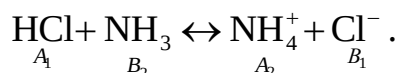
Бренстед также проводил аналогию между кислотно-основными и окислительно-восстановительными реакциями: сущностью кислотно-основного процесса является передача протона от кислоты к основанию, а в окислительно-восстановительном процессе основополагающей является передача электрона от восстановителя к окислителю. При этом кислота, передав протон основанию, сама становится основанием, так как может снова присоединять протон, а основание, присоединяя протон, становится кислотой, образуя протонированную частицу, способную в последующем отдавать протон:



Объединив оба уравнения, можно получить бренстедовскую схему кислотно-основного взаимодействия, в котором участвуют две пары кислот и оснований, названные Бренстедом **сопряженными**:



Например:



В этой реакции  $\text{NH}_4^+$  ( $A_2$ ) является сопряженной кислотой основания  $\text{NH}_3$  ( $B_2$ ), а  $\text{Cl}^-$  ( $B_1$ ) – сопряженным основанием кислоты  $\text{HCl}$  ( $A_1$ ).

При реакции между кислотой ( $A_1$ ) и основанием ( $B_2$ ) по Бренстеду происходит не нейтрализация по Аррениусу, а трансформация их в новую пару: кислота ( $A_2$ ) – основание ( $B_1$ ). Обратная реакция, как и прямая, сопровождается переносом протона и продукты обратной реакции также выполняют роль кислот ( $A_2$ ) и оснований ( $B_1$ ) по отношению друг к другу.

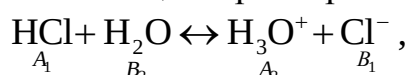
В рассматриваемой концепции Бренстеда протон и анион сами по себе не являются кислотой или основанием. Химическое соединение проявляет кислотные свойства (становится кислотой) только при взаимодействии с основанием, и, наоборот, основные свойства проявляются только при взаимодействии с кислотой.

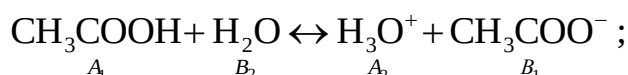
Итак, способность вещества реагировать как кислота или как основание не является абсолютным его свойством, а является его функциональной характеристикой, выражаясь в конкретных химических реакциях кислотно-основного взаимодействия.

Это отчетливо проявляется в реакциях амфотерных веществ, в зависимости от условий реакции обладающих свойствами или кислоты, или основания.

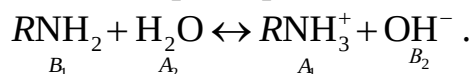
В нижеприведенных примерах растворитель вода проявляет свойства:

- слабого основания, являясь акцептором протона

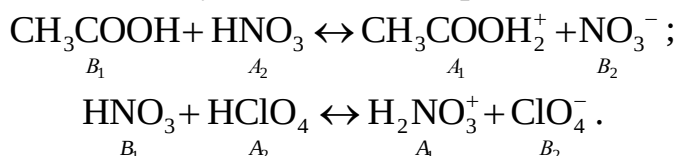




- слабой кислоты, являясь донором протона



При взаимодействии уксусной кислоты с безводной азотной кислотой уксусная ведет себя как основание, а азотная – как кислота, в то время как даже такая сильная кислота, как азотная, по отношению к еще более сильной хлорной кислоте ( $\text{HClO}_4$ ) ведет себя как основание, то есть кислоты в зависимости от свойств второго компонента, участвующего в кислотно-основном взаимодействии, ведут себя как доноры или акцепторы протона:



Убедительным примером зависимости свойств вещества от таковых второго участника реакции может быть поведение аминокислот, проявляющих в зависимости от среды амфотерность. Так, в щелочной среде они проявляют кислотные свойства, в кислой – основные свойства, в воде они нейтральны.

Согласно представлениям Бренстеда можно различить три типа кислот и оснований: нейтральные, катионные и анионные (табл. 6.5.1).

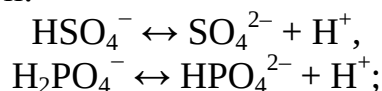
Таблица 6.5.1

Типы кислот и оснований (по Дж. Бренстеду)

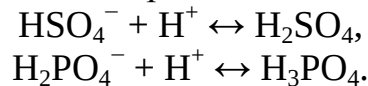
| Электролит                        | Кислоты                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Основания                                                                                                                                         |
|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Нейтральные<br>(незаряженные)     | $\text{HCl}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,<br>$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$                                                                                                                                                                                                                                                                                | $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{NH}_3$ , $\text{NR}_3$ , $\text{PR}_3$                                                                              |
| Анионные<br>(отрицательные ионы)  | $\text{HSO}_4^-$ , $\text{HCO}_3^-$ , $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , $\text{HP}$<br>$\text{O}_4^{2-}$ , $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{COOH})\text{COO}^-$                                                                                                                                                                                                                                     | $\text{OH}^-$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ ,<br>$\text{ClO}_4^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$               |
| Катионные<br>(положительные ионы) | $\text{H}_3\text{O}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{RNH}_3^+$ ,<br>гидратированные ионы<br>металлов:<br>$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \leftrightarrow$<br>$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+} + \text{H}^+$ ,<br>комплексные ионы:<br>$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{4+} \leftrightarrow$<br>$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{3+} + \text{H}^+$ . | $\text{NH}_2\text{-NH}_3^+$ , $\text{R}_2\text{N-NR}_3^+$ ,<br>комплексные катионы<br>металлов с аминными,<br>амидными, гидроксидными<br>группами |

Многие соединения, имеющие амфотерные свойства, в зависимости от условий могут быть или кислотами, или основаниями. Например, к амфотерным Бренстед отнес протолитические соединения ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  и др.),

анионы многоосновных кислот ( $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и др.), которые могут быть и кислотами, отдавая протон:



и основаниями, акцептируя ион водорода:



Главный вывод из концепции Бренстеда можно сформулировать следующим образом: способность соединения реагировать в качестве кислоты или основания является функциональной характеристикой вещества, а не его абсолютным свойством.

**Концепция Льюиса.** В данной концепции, достаточно известной и популярной, особенно в органической химии, рассматриваются в единстве конституционный критерий, обусловленный строением кислот и оснований, и функциональный критерий, связанный с поведением этих молекул в ходе химических реакций.

Подобный подход позволил Льюису выдвинуть следующую идею: основанием является вещество, обладающее неподеленной парой электронов, которая может быть использована для образования стабильной электронной конфигурации другого атома, а кислотой – вещество, комплектуемое устойчивую группировку на одном из собственных атомов за счет неподеленной пары электронов другой молекулы.

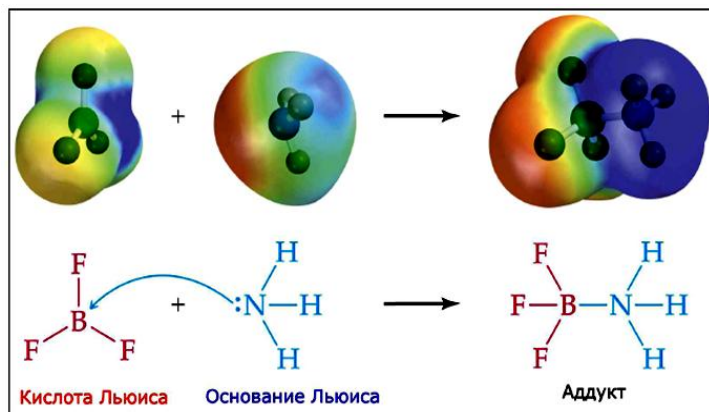


Рис. 6.5.1. Реакция нейтрализации по Льюису

Тогда кислотно-основное взаимодействие может быть объяснено так: кислота представляет собой координационно-ненасыщенное соединение и, следовательно, способное присоединять электронную пару основания с образованием координационной ковалентной связи (рис. 6.5.1).

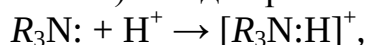
Согласно Льюису, в основу конституционного критерия кислот и оснований положено строение электронной оболочки, а кислотно-основное взаимодействие связано с обобщением пары электронов, поэтому правомерно теорию Льюиса называть «электронной теорией кислот и оснований».

В теории Льюиса кислотно-основные взаимодействия можно охарактеризовать четырьмя случаями.

• 1-й случай. Протекание реакции нейтрализации с образованием координационной ковалентной связи – первичный процесс, зачастую сопровождающийся ионизацией и диссоциацией.

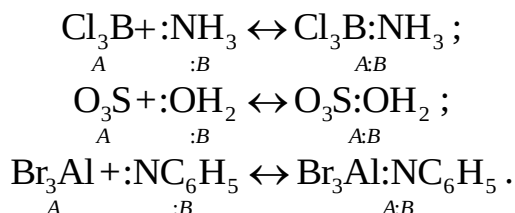
В продукте нейтрализации (аддукте) электронная пара обобществлена соответствующими атомами. Этим и отличается кислотно-основной процесс от окислительно-восстановительного, в котором электроны полностью переходят от восстановителя к окислителю (причем, не обязательно в виде пары).

Из этого становится понятным то, что к кислотам относятся не только вещества, содержащие водород, способный переходить к другому веществу (в данном случае – к основанию) в виде протона, например,

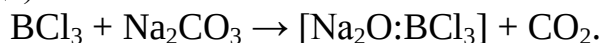


но и соединения, не содержащие водород.

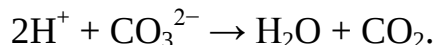
Поэтому данная концепция ликвидирует некоторый барьер между протонными и апротонными кислотами: кислоты Бренстеда можно называть «*H*-кислотами», а кислоты Льюиса – «*L*-кислотами». Соединения, не имеющие в своем составе водород:  $BCl_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $SO_3$  по теории Льюиса должны быть причислены к кислотам, так как способны при взаимодействии с основаниями присоединять свободную пару электронов и быстро образовывать аддукт:



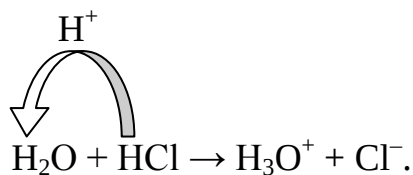
• 2-й случай. Более слабая кислота (или основание) может быть вытеснена более сильной кислотой (или более сильным основанием) из ее соединения. Например, трихлорид бора – более сильная кислота, нежели угольная (если быть точным, то трихлорид бора – более сильная кислота, чем диоксид углерода):



Еще один пример реакции вытеснения более слабой кислоты из ее соли более сильной кислотой:

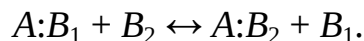


Покажем также пример вытеснения слабого основания более сильным, который демонстрирует еще раз, что концепция Льюиса не противоречит таковой Бренстеда:



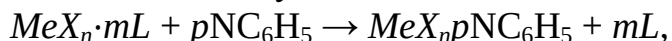
Как видно, вода, являясь более сильным основанием, чем хлорид-ион, вытесняет его из соединения с водородом (HCl).

Общую схему реакции вытеснения слабых оснований более сильными из его аддуктов льюисовских кислот можно представить следующим образом:



В данной схеме  $A$  – кислота,  $B_1$  и  $B_2$  – основания разной силы.

Лигандный обмен по принципу вытеснения лежит в основе получения координационных соединений следующего состава:



где, например:  $MeX_n = SnCl_4$ ,  $L = CH_3COOH$ ,  $m = p = 2$ ;  $MeX_n = BCl_3$ ,  $L = CH_3(CO)CH_3$ ,  $m = p = 1$ .

● 3-й случай. Как известно, количественное определение кислот или оснований проводят в присутствии кислотно-основных индикаторов. Было показано, что апротонные кислоты Льюиса реагируют с индикаторами так же, как и протонные кислоты. Например, пиридин или триметиламин (основания Льюиса) количественно оттитровываются в бензоле или четыреххлористом углероде титрантами – кислотами Льюиса  $BCl_3$  или  $SnCl_4$  с такими известными индикаторами, как кристаллический-фиолетовый или тимоловый-синий.

Сходное действие протонных и апротонных кислот на кислотно-основные индикаторы можно было объяснить присоединением акцепторов (кислот) к одним и тем же электронодонорам (основаниям).

Таким образом, электронная теория Льюиса впервые объяснила сходный механизм действия протонных и апротонных кислот на индикаторы, связав его с образованием аддуктов, то есть первичных продуктов кислотно-основного взаимодействия, что в значительной мере подтверждает идентичность кислот Бренстеда и Льюиса.

● 4-й случай. Установлено, что кислоты и основания могут служить в некоторых ситуациях катализаторами химических процессов. Так, такие апротонные кислоты Льюиса, как галогениды алюминия и олова, являются более эффективными катализаторами многих органических реакций (галогенирование бензола, реакция Фриделя-Крафтса и так далее), чем привычные  $H$ -кислоты Бренстеда.

Правда, позже было показано, что тщательно очищенные апротонные льюисовские кислоты в сухих инертных растворителях оказываются не способны катализировать ряд процессов, так как в этом случае, например, полимеризация этиленовых углеводородов инициируется следами все-таки  $H$ -кислот, образующихся при взаимодействии фторида бора с водой.

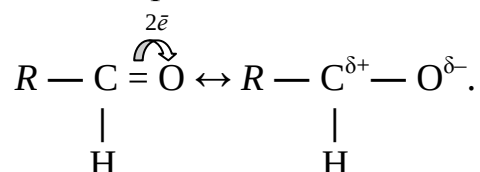
Более поздними исследованиями было показано, что казавшиеся весьма простыми представления о каталитическом действии апротонных льюисовских кислот являются в действительности гораздо более сложны-

ми и требуют учета многих факторов. Среди таковых тщательная очистка реагентов, высушивание и подготовка катализаторов, знание физических свойств среды (включая сольватирующую способность и диэлектрическую постоянную), наличие сокатализаторов и так далее.

В концепции Льюиса, иногда называемой *теорией обобщенных кислот и оснований*, различаются первичные и вторичные кислоты и основания.

К первичным кислотам отнесены кислоты, легко соединяющиеся с основаниями и не требующие для этого энергии активации.

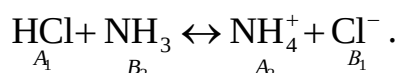
К вторичным кислотам отнесены кислотоподобные вещества, имеющие электронные формулы, не характерные для акцепторов электронных пар. Реакция нейтрализации с ними, как правило, протекает медленно и требует значительной энергии активации. Они не являются изначально кислотами, но могут становиться ими в результате возбуждения. Так, в реакции альдегидов с аммиаком первые по отношению ко вторым проявляют себя как кислоты, так как электроотрицательный атом кислорода в альдегиде оттягивает на себя электроны от атома углерода. Тогда электронная плотность у атома углерода уменьшается и он заряжается частично положительно, тогда как кислород заряжается отрицательно:



В таком представлении альдегид может реагировать как кислота, так как углеродный атом, имеющий шесть электронов, стремится достроить свою электронную оболочку до октета за счет электронов другого вещества (основания).

Итак, Дж. Льюис идентифицировал критерии кислотно-основного взаимодействия с электронной структурой кислот и оснований, гораздо шире рассматривая все классы названных соединений, в этом и состоит преимущество его концепции.

**Концепция Усановича.** Взаимодействие кислоты с основанием по Бренстеду не приводит к их взаимной нейтрализации, а всегда образуется новая кислота и новое основание:



М.И. Усанович, хотя подчеркивал, что этот недостаток не вносит в теорию каких-либо внутренних противоречий, но отмечал, что такое выражение кислотно-основного взаимодействия приводит к конфликту с основными химическими представлениями. Так, хлорид натрия в водном растворе диссоциирует на ионы  $Na^+$  и  $Cl^-$ . Хлорид-ион по Бренстеду является



основанием, а между тем раствор нейтрален, хотя ион  $\text{Na}^+$  по Бренстеду не является кислотой.

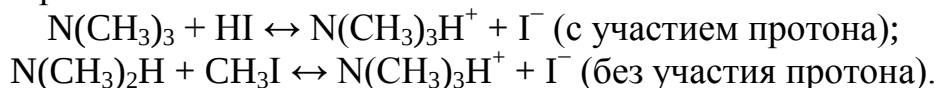
Кроме того, Усанович считал, что еще менее обоснованным является исключение Бренстедом солеобразования, как характерного признака кислотно-основного взаимодействия. Бренстед отмечал, что реакция солеобразования не всегда представляет собой результат кислотно-основного взаимодействия, ссылаясь в качестве примера на следующую реакцию с образованием соли, которая протекает без участия кислоты и основания:



В последующем было показано, что эта реакция в принципе носит характер взаимодействия кислоты и основания, так как иодистый метил является кислотой, а триметиламин – основанием.

М.И. Усанович, как и в свое время Дж. Льюис, считал очевидным недостатком теории Бренстеда связывание кислотной функции вещества с его свойством отдавать протон. Кислотными свойствами могут обладать не только протонсодержащие вещества, всякие химические процессы, приводящие к образованию солей, являются кислотно-основными.

Например:



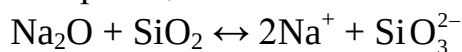
Первая реакция – типичное протолитическое кислотно-основное взаимодействие: кислота HI передает протон основанию  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ , образуя при этом новую катионную кислоту  $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{H}^+$  и новое основание  $\text{I}^-$ .

Усанович обращает внимание на то, что хотя вторая реакция аналогична первой по полученным продуктам и также приводит к образованию тех же катионной кислоты и основания, но в ней не участвует кислота в бренстедовском понимании. Возникает как бы некоторое противоречие: механизмы реакций аналогичны, продукты реакций одинаковы, но при этом вторая реакция по Бренстеду не является кислотно-основной.

Исходя из этого, Усанович предложил новые определения кислоты и основания, примиряющие эти противоречия и удовлетворяющие его основному положению: всякое кислотно-основное взаимодействие – это реакция солеобразования. Он называет *кислотой* вещество, которое способно быть донором катиона в том числе и протона. Затем он расширил это понятие и относил к кислотам также вещества, способные присоединять анионы, в том числе электроны. **Основание** – это частица, которая может присоединять протоны или отдавать анионы, также как и электроны.

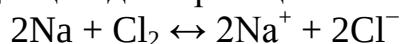
Таким образом, данная формулировка кислот и оснований позволяет отнести к кислотно-основным взаимодействиям и окислительно-восстановительные реакции.

По концепции Усановича реакцию



можно рассматривать как кислотно-основное взаимодействие, так как в ней основание  $\text{Na}_2\text{O}$  отдает анион  $\text{O}^{2-}$ , а кислота  $\text{SiO}_2$  его присоединяет, образуя анион  $\text{SiO}_3^{2-}$ .

По предложенной концепции даже реакцию



надо отнести к кислотно-основным, так как она сопровождается образованием соли (так же, как и во всех кислотно-основных реакциях), хлор является кислотой, поскольку может присоединять к себе анион (в данном случае – электрон), а натрий – основание, отдающее этот анион (в рассматриваемом примере – электрон). Далее, ион  $\text{Cl}^-$  служит основанием, присоединяющим катион, а ион  $\text{Na}^+$  – кислота, присоединяющая анион.

Таким образом, теория Усановича включает все предшествующие концепции кислот и оснований, а окислительно-восстановительные реакции также рассматривает как кислотно-основные, это одна из самых общих концепций из всех существующих до недавнего времени.

Данная теория во многом объединяет протонную и электронную теории. Автор электронной концепции Льюис, как известно, не противопоставлял свою теорию бренстедовской протолитической, а рассматривал протонные кислоты как частный случай класса кислот, считая, что водородные кислоты не являются сильнейшими, а их представители не всегда наиболее типичны.

Дж. Льюис, как было показано ранее, в основу своих представлений положил строение электронной оболочки молекул и участие пары электронов в образовании связи между кислотой и основанием, а М.И. Усанович не ограничивал кислотно-основное взаимодействие акцептированием только электронной пары, считая, что кислотой может являться любой катион, а основанием – анион. Тогда появляется возможность сравнить кислотность катионов и основность анионов. Так, предполагается, что уменьшение кислотности катионов при одинаковых зарядах и строении внешних электронных оболочек будет уменьшаться от  $\text{Li}^+$  к  $\text{Cs}^+$ , а уменьшение основности анионов – от  $\text{F}^-$  к  $\text{I}^-$ .

Недостатком теории Усановича является то, что она не рассматривает неионогенные кислотно-основные процессы и не имеет строгой количественной основы.

**Протонно-электронно-гидридная концепция кислот и оснований (ПЭГ) Крешкова.** Из рассмотренных выше концепций кислот и оснований видно, что на сегодня пока нет приемлемой теории для объяснения всех явлений, наблюдающихся в водных и многочисленных неводных растворах сильных и слабых электролитов, а также в молекулярных растворах неэлектролитов. В связи с этим более подробно остановимся на концепции профессора А.П. Крешкова.

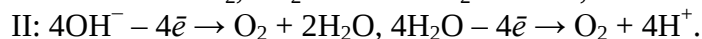
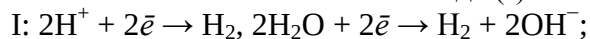
Согласно ПЭГ к кислотам и основаниям в более широком понимании можно отнести частицы вещества (молекулы, атомы, ионы, а также электроны и протоны), проявляющие при взаимодействиях кислотные или основные свойства. Вступая во взаимо-

действие друг с другом, они ведут себя как антиподы или как вещества, обладающие противоположными кислотно-основными свойствами.

Важно при этом отметить, что кислотно-основные функции могут проявлять вещества, относящиеся к различным классам химических соединений неорганической или органической природы, содержащие или не содержащие водород, но являющиеся носителями протонов или электронов, причем одно и то же вещество в зависимости от изменяющихся условий может вести себя и как кислота, и как основание.

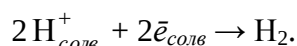
Иначе говоря, кислотные функции присущи протонам (кстати, самым сильным кислотам) или носителям протонов (самыми сильными кислотами из которых являются сольватированные протоны), а основные функции свойственны электронам (самым сильным основаниям) или носителям электронов (самыми сильными основаниями среди которых являются сольватированные электроны и гидрид-ионы).

Было установлено, что в неводных растворах электролиты ведут себя не совсем адекватно с точки зрения поведения растворенных в воде электролитов. Известно, что в электролизере при прохождении постоянного тока сама вода (растворитель) и ее ионы способны восстанавливаться на катоде (I) и окисляться на аноде (II).



Образующиеся при этом на катоде гидроксид-ионы могут нейтрализовать кислоты, а ионы водорода на аноде могут нейтрализовать основания.

В неводных растворах в связи с очень слабым автопротолизом отмеченные процессы не протекают, а нейтрализация кислот происходит в результате непосредственного взаимодействия сольватированных электронов  $\bar{e}_{\text{солв}}$  с ионами лиония кислоты (катионами кислоты):

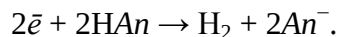


Это взаимодействие можно представить иначе:

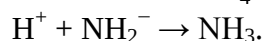
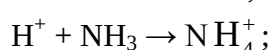
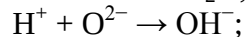
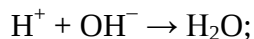


Как видно, в неводных растворах электроны проявляют свойства сильных оснований.

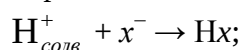
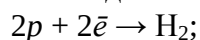
Это находится в полном согласии с представлениями У. Джолли, который показал, что возможно титрование кислот  $\text{HAn}$  электроном, сольватированным молекулами жидкого аммиака (в среде жидкого аммиака), генерируемым на поверхности инертного платинового катода:



Наблюдается также взаимодействие протонов  $p$  ( $\text{H}^+$ ) с носителями электронов (например,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ) и с нейтральными соединениями ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{RNH}_2$ ), характеризующимися относительно высокими значениями протонного сродства:



Протонно-электронно-гидридная концепция продемонстрирована на следующих реакциях протонов  $p$  (или носителей протонов) с электронами (или носителями электронов  $x^-$ , а также гидрид-ионами  $\text{H}^-$  – антиподами положительных ионов водорода):

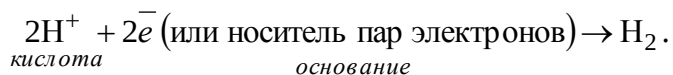


Итак, протоны проявляют свойства кислот независимо от того, способны они или нет отщепляться в виде ионов водорода, а свойства кислот могут проявлять вещества, не содержащие в своем составе водорода, а многие вещества, содержащие атомы водорода, проявляют свойства оснований ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{ONa}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{LiAlH}_4$  и др.).

Ранее неизменным условием кислотности являлось наличие в соединении атомов водорода, способных к образованию положительных ионов водорода или гидратированных (сольватированных) протонов. Это давало вполне полное объяснение ярко выраженных кислотных свойств водородсодержащих соединений, не наблюдающихся у апротонных кислот. Такое, несколько обособленное, выделение атома водорода среди других атомов можно было объяснить совершенно уникальным положением водорода в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева, малыми размерами его ионов, аномальной подвижностью в связи с эстафетным механизмом движения ионов  $\text{H}^+$ , способностью отщепляться, реагировать в водных растворах с неблагородными металлами с образованием газообразного водорода, а также способностью образовывать водородную связь. По концепции А.П. Крешкова протоны могут и не отщепляться, оказывая, тем не менее, влияние на кислотную функцию данного соединения, зависящую при прочих равных условиях от порядкового номера элемента в Периодической системе, радиусов ионов и степени их окисления, электронной структуры атомов или ионов, входящих в состав соединений, природы и характера связанных анионов. При этом массы ядер не играют существенной роли в химических превращениях, так как силы взаимодействия определяются скорее электронными и ядерными зарядами, чем массами.

Подведем итоги.

Итак, как нам теперь известно, **кислотой** в широком понимании является вещество, вступающее в кислотно-основное взаимодействие с другим соединением (основанием), отличающимся от него более высоким протонным сродством. В частности, в качестве примера можно привести следующее взаимодействие:



Согласно концепции ПЭГ кислотные свойства в зависимости от среды (растворителя) проявляют не только протонные неорганические кислоты, но и органические кислоты, содержащие О-Н, С-Н,  $\text{COOH}$ , сульфоновые, фосфоновые, амино- и другие группы, а также свободные и сольватированные протоны и соединения, несущие связанные протоны:  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_n\text{F}_{(n-1)}^+$ ,  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$ ,  $\text{H}_2\text{NO}_3^+$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}^+$ , карбониевые ионы и др.

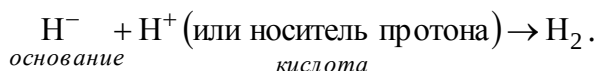
К кислотам в соответствии с концепцией ПЭГ также относятся: положительно заряженные комплексные и сольватированные ионы, которые могут образоваться в водных и неводных растворах, а также в отсутствие растворителя под влиянием различных факторов (электролитической и термической диссоциации, таутомеризации, поляризации, диспропорционирования, действия электрических зарядов, столкновения с атакующими их основаниями и так далее); отрицательно заряженные соединения, комплексные и сольватированные ионы, характеризующиеся относительно высокими константами кислотности по сравнению с их константами основности, например  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HOOC-COO}^-$  и др.

Кроме всего прочего, к кислотам в концепции ПЭГ отнесены некоторые координационно-ненасыщенные соединения, не имеющие свободных пар электронов для образования стабильной электронной структуры одного из атомов, но способных присоединять чужую пару электронов, например,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$ , а также протоли-

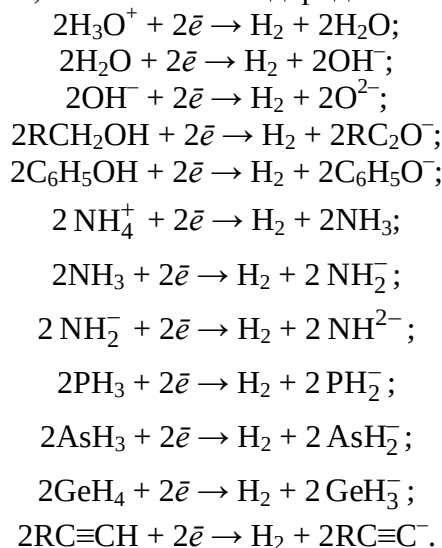
тические растворители, включая воду.

Как известно, электролиты, хорошо диссоциирующие и проявляющие сильные кислотные свойства в воде, слабее диссоциируют во многих органических растворителях и, тем не менее, проявляют достаточно сильные кислотные свойства. Это можно объяснить не диссоциацией их в неводных растворах, а следствием проявления сильного сродства к электронам (в том числе к свободной паре электронов). Так же как и в воде, наиболее сильными кислотами в органических растворителях являются свободные или сольватированные протоны.

Мы также установили, что **основанием** является вещество, вступающее в кислотно-основное взаимодействие с другим веществом (кислотой), характеризующимся более низким сродством к протону:



К самым сильным основаниям относятся свободные или сольватированные электроны, нейтрализующие не только общеизвестные неорганические и органические кислоты, но и носителей протонов, а также ионы водорода сильных оснований:



В ряде растворителей при определенных условиях свойства оснований могут кроме электронов проявлять не только неорганические и органические основания, но и соединения со связанными электронами – отрицательно заряженными простыми, сложными, комплексными и сольватированными ионами, которые могут образоваться в водных и неводных растворах, а также в отсутствие растворителя под влиянием различных факторов:  $\text{H}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SH}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_{n-1}\text{F}_n^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{SeOCl}_3^-$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_3^-$ ,  $\text{COCl}_3^-$ ,  $\text{R}(\text{Ar})\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , карбанионы и так далее.

Данные основания с кислотами образуют слабые электролиты, молекулы неэлектролитов, прочных комплексов, малорастворимых соединений.

Основные свойства наряду с отрицательно заряженными ионами проявляют положительно заряженные сложные, комплексные и сольватированные ионы с высокими константами основности по сравнению с константами кислотности, а также координационно-насыщенные соединения со свободными парами электронов, пригодными для образования более прочных электронных конфигураций одного из своих атомов, способных обобществлять их с координационно-ненасыщенными атомами других соединений, например,  $\text{MeO}$ ,  $\text{MeOH}$ ,  $\text{MeNH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ , протофильные растворители, в том

числе вода (*Me* – металл).

Как известно, сродство к протону является наиболее важной характеристикой оснований. В табл. 6.5.2 представлены сведения по протонному сродству некоторых из рассматриваемых оснований.

Таблица 6.5.2

Протонное сродство оснований

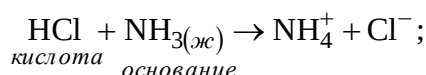
| Носители электронов              | Носители протонов              | Энергия протонирования, кДж/моль | Носители электронов                            | Носители протонов                   | Энергия протонирования, кДж/моль |
|----------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>    | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | 720                              | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO H | 1444                             |
| H <sub>2</sub> O                 | H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>  | 773                              | HCOO <sup>-</sup>                              | HCOOH                               | 1453                             |
| NH <sub>3</sub>                  | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>   | 890                              | CN <sup>-</sup>                                | HCN                                 | 1457                             |
| ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>    | HClO <sub>4</sub>              | 1193                             | F <sup>-</sup>                                 | HF                                  | 1520                             |
| HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>    | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1239                             | OH <sup>-</sup>                                | H <sub>2</sub> O                    | 1604                             |
| I <sup>-</sup>                   | HI                             | 1285                             | NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>                   | NH <sub>3</sub>                     | 1754                             |
| Br <sup>-</sup>                  | HBr                            | 1319                             | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                  | HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>       | 1803                             |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>     | HNO <sub>3</sub>               | 1340                             | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                  | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>       | 2085                             |
| Cl <sup>-</sup>                  | HCl                            | 1361                             | S <sup>2-</sup>                                | HS <sup>-</sup>                     | 2265                             |
| HS <sup>-</sup>                  | H <sub>2</sub> S               | 1436                             | O <sup>2-</sup>                                | OH <sup>-</sup>                     | 2575                             |
| CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> | CH <sub>3</sub> COO H          | 1436                             | H <sup>-</sup>                                 | H <sup>+</sup>                      | 2575                             |

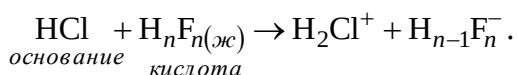
Из табл. 6.5.2 видно, что наиболее слабым основанием является этилен, затем – вода, а наиболее выраженным сродством к протону отличаются носители электронов: C O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup>, O<sup>2-</sup>, H<sup>-</sup>. Пожалуй, что самым высоким сродством к протону обладают гидрид-ионы.

Таким образом, понятие «кислота» и «основание» распространяются на значительно более широкий круг химических соединений, к которым необходимо отнести не только те, что содержат подвижные атомы водорода и гидроксид-ионы, но и соединения, проявляющие при определенных условиях свойства кислот или оснований (в зависимости от растворителя и свойств атакующего агента).

Концепция ПЭГ, в отличие от рассмотренных ранее теорий, к кислотам, например, относит соединения, не обязательно содержащие атом водорода: кислотно-основное взаимодействие может протекать не только между водородсодержащими соединениями, но и между апротонными кислотами и основаниями, являющимися носителями протонов и электронов. При этом одно и то же вещество при определенных условиях может вести себя в одних случаях как кислота, в других же случаях – как основание.

Как отмечалось выше, в различных растворителях по-разному ведут себя не только электролиты, но и образующие их ионы, проявляя неодинаковые по силе кислотные или основные свойства:



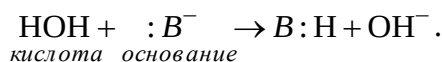


При растворении HCl в амфипротном (способном проявлять свойства как кислоты, так и основания) растворителе (например, вода) ионы водорода проявляют кислотные свойства, Cl<sup>-</sup>-ионы проявляют слабоосновные свойства. В протофильном (способном принимать протоны) растворителе (жидкий аммиак) та же кислота HCl проявляет более сильные кислотные свойства, но Cl<sup>-</sup> – ионы практически не проявляют себя как основания даже в таком сильном протофильном растворителе, как жидкий аммиак. В протогенном (способном отдавать протоны) же растворителе (H<sub>n</sub>F<sub>n</sub>) рассматриваемая кислота HCl не проявляет кислотных свойств, являясь основанием, так как Cl<sup>-</sup>-ионы проявляют в среде жидкого фторида водорода основные свойства.

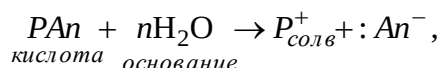
Следовательно, не все катионы (включая и ионы водорода) и не все анионы (включая гидроксид-ионы) всегда проявляют в одинаковой мере, независимо от среды, кислотные или основные свойства.

Основные процессы кислотно-основного взаимодействия можно представить на примере следующих реакций.

• Вода в реакциях с оксидами, гидридами, амидами, алкоксидами и другими сильными основаниями нивелирует их силу, проявляя свойства кислоты:

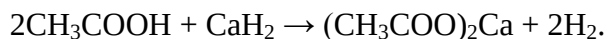


В реакциях с сильными кислотами вода нивелирует (делает менее выраженной) их силу, проявляя при этом свойства основания:

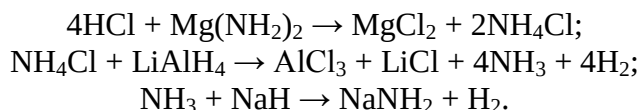


где  $P = \text{H}^+, \text{NH}_4^+, \text{Me}^{n+}$  и другие носители протонов.

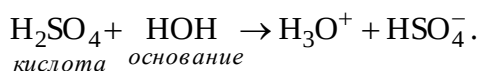
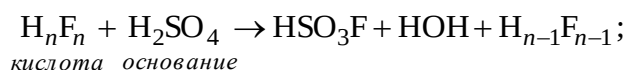
• В ледяной уксусной кислоте:



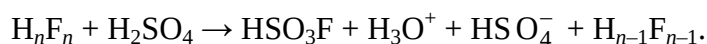
• В жидком аммиаке:



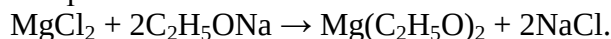
• В серной кислоте



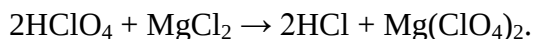
Просуммируем эти реакции:



• В среде этилового спирта:



• В среде ацетона:



Хотя ПЭГ-концепция отличается от известных теорий кислот и оснований, но она не противоречит основным их положениям. Для решения практических задач стало важно то, что на основании ПЭГ установлена закономерность изменения кислотно-основных свойств в зависимости от положения химических элементов в Периодической системе, от степени окисления элементов, ионных радиусов, а также от физико-химических свойств растворителей. Так, установлено, что нитраты, хлориды, иодиды,

перхлораты бериллия, магния, кальция, стронция, бария и ряд других соединений проявляют в среде органических растворителей различные по силе кислотно-основные свойства, что позволило разработать методы дифференцированного определения многокомпонентных смесей методом потенциометрического титрования.

Соберем воедино все основные отличия концепции ПЭГ Крешкова от других теорий кислот и оснований.

- В отличие от концепции Аррениуса ПЭГ объясняет реакции кислотно-основного взаимодействия в неводных растворах, которые характеризуются тем, что в них не существуют равновесия между ионами водорода и гидроксид-ионами в классическом понимании.

- Пожалуй, впервые показано, что электроны или носители электронов проявляют свойства оснований, а не вещества, отдающие электроны (по Усановичу). Причем отмечено, что самым сильным основанием являются гидрид-ионы – антиподы протонов. Также показано, что свойства кислот проявляют протоны, не только свободные, а и связанные, то есть антиподы электронов, или носители протонов, из которых самой сильной кислотой в данном растворителе являются ионы лиония, то есть сольватированные ионы водорода – антиподы ионов лиата.

- Вещества проявляют кислотно-основные свойства не только в среде того или иного растворителя, а также в отсутствие растворителя.

- В данной концепции в отличие от теории Бренстеда охарактеризованы кислоты, не содержащие в своем составе водорода. Это не противоречит воззрениям Льюиса и Усановича.

- Согласно Бренстеду реакции между кислотой и основанием сопровождаются образованием новой кислоты и нового основания, а по Усановичу – образованием соли или молекулы растворителя. По ПЭГ-концепции среда определяет кислотно-основное поведение вещества и не всегда при взаимодействии кислот и оснований образуются новые кислота или основание, соль или молекула растворителя. При кислотно-основном взаимодействии нередко наблюдается образование газов, малорастворимых осадков, очень слабых электролитов, устойчивых сложных или комплексных ионов, ионных пар или ионных тройников или еще более сложных ассоциатов.

- Реакции кислотно-основного взаимодействия по ПЭГ-концепции (в отличие от теории Бренстеда, в которой этот процесс заключается в переходе протонов от кислоты к основанию) сопровождаются рядом сложных превращений (комплексобразованием, ионизацией, сольватацией, диссоциацией, ассоциацией), завершающихся соединением протонов или носителей протонов с генерируемыми электронами или носителями электронов, при этом образование соли и молекул растворителя не обязательно.

- Усанович констатировал, что переход электронов от одного вещества (восстановителя) к другому веществу (окислителю) можно квалифицировать как кислотно-основное взаимодействие. Теория ПЭГ относит такой процесс к окислительно-восстановительным реакциям.

- Химическое соединение в зависимости от свойств растворителя, в котором оно растворено, согласно ПЭГ может проявлять и кислотные, и основные свойства. Так, дигидрофосфат натрия в среде воды проявляет кислотные свойства, а в безводной серной кислоте ведет себя как основание.

- Катионы, в отличие от гипотезы Усановича, не всегда проявляют кислотные свойства, и не все анионы ведут себя как основания.

Не любое вещество, содержащее водород, в определенных условиях может проявлять кислотные свойства.

- Отличие от электронной теории обобщенных кислот и оснований Льюиса заклю-



чается в том, что согласно ПЭГ-теории кислоты нейтрализуются носителями электронов или электронами (может быть, в некоторых случаях и за счет обобществления свободных пар электронов льюисовых оснований). Основания нейтрализуются протонами или носителями протонов, проявляющими акцепторный характер по отношению к электронам (иногда и за счет обобществленных свободных пар электронов льюисовых оснований). Иначе говоря, если теория Льюиса рассматривает только случаи ковалентной связи, то ПЭГ-концепция рассматривает практически все случаи взаимодействия соединений, имеющих не только ковалентные, но и другие химические связи. Таким образом, рассмотрев всевозможные теории кислот и оснований, мы можем сделать вывод о том, что все они в разной степени дополняют друг друга, и что не существует взаимоисключающих концепций кислот и оснований.

## 7. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ

Для синтеза веществ с заданными составом и свойствами нужно знать условия равновесия фаз в исследуемой системе. К фазовым равновесиям относятся процессы испарения, плавления, растворения, полиморфизации и так далее. Уравнения состояния систем при этом подразумевают равенство нулю изменения энергии Гиббса и графически выражаются в виде фазовых диаграмм. На основе фазовых диаграмм получают информацию о характере взаимодействия веществ, определяют условия получения и выделения веществ в чистом виде.

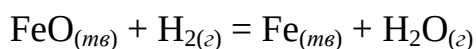
### 7.1. Основные понятия теории фазовых равновесий

Как мы уже знаем, вещества, образующие термодинамическую систему, могут находиться в различных агрегатных состояниях – твердом, жидком и газообразном. Система, между частями которой нет поверхностей раздела, а интенсивные свойства одинаковы в любых точках, называется **гомогенной** (смесь газов, ненасыщенный раствор соли в воде, смесь кристаллов чистого вещества, сплав серебра и золота). Если части системы разграничены поверхностями раздела, на которых происходит скачкообразное изменение некоторых свойств, то такие системы относят к **гетерогенным** (смесь двух кристаллических веществ, насыщенный раствор с твердой солью, смесь двух ограниченно растворимых друг в друге жидкостей, сплав свинца и олова).

Любая гетерогенная система состоит из нескольких фаз. **Фаза** – гомогенная часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела.

Фазы и составляющие вещества выбирают, как правило, на основании результатов фазового или химического анализов.

Понятие «фаза» шире понятия «агрегатное состояние». Например, в системе



существуют два агрегатных состояния и три фазы (смесь газов и две кристаллические фазы). По числу фаз системы делятся на однофазные, двухфазные и многофазные.

Фаза может быть образована одним или несколькими составляющими веществами. **Составляющими** называют любые структурные единицы, которые отражают количественный и качественный состав фазы и могут быть выделены из системы. Например: система –  $\text{KCl-H}_2\text{O}$ ; составляющие –  $\text{KCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , но не  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

Если в системе отсутствует какая-либо химическая реакция, то концентрация каждого из составляющих веществ не зависит от концентраций других веществ. Состав фаз равновесной системы в этом случае определяется концентрациями всех составляющих веществ.

Если в системе протекает химическая реакция, то концентрации составляющих веществ зависят друг от друга, в этом случае равновесный состав фазы можно определить, зная концентрации лишь части составляющих веществ, которые называют компонентами.

**Компоненты** – это минимальный набор составляющих веществ, достаточный для однозначного выражения состава каждой фазы при любых условиях существования системы. Число компонентов равно или меньше числа составляющих.

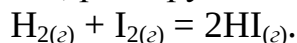
Рассмотрим несколько примеров.

- Простейшая однофазная многокомпонентная система – смесь газов, не реагирующих между собой: He, H<sub>2</sub>, Ar.

Так как в системе невозможны никакие химические реакции, то равновесная смесь существует при любых концентрациях каждого из составляющих веществ, следовательно, число компонентов равно числу составляющих веществ. Следовательно:

фаза – 1; составляющих – 3; компонент – 3.

- Газообразная смесь веществ, реагирующих между собой:



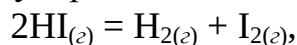
При равновесии парциальные давления составляющих веществ связаны между собой:

$$K_p = \frac{p_{\text{HI}}^2}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{I}_2}}.$$

$K_p$  – постоянная при данной температуре. В этом случае состав равновесной системы определяется парциальными давлениями (концентрациями) двух, произвольно взятых веществ, а давление (концентрацию) третьего вещества определяют по данному уравнению. В этом случае система двухкомпонентна:

фаза – 1; составляющих – 3; компонент – 2.

Если рассматривать обратную реакцию



$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{I}_2}}{p_{\text{HI}}^2},$$

$$p(\text{H}_2) = p(\text{I}_2).$$

Парциальные давления водорода и йода будут равны, следовательно, число независимых компонентов уменьшено до одного:

фаза – 1; составляющих – 3; компонент – 1.

При подсчете числа компонентов в системе учитываются только те уравнения, которые связывают равновесные концентрации или парциальные давления, но не уравнения, связывающие числа молей составляющих веществ. Это особенно важно в случае гетерогенных систем.

Рассмотрим систему



$$K_p = p_{\text{CO}_2},$$

$$n(\text{CaO}) = n(\text{CO}_2),$$

$$p(\text{CaO}) \neq p(\text{CO}_2).$$

Данная система двухкомпонентна.

фаза – 3; составляющих – 3; компонент – 2.

В общем случае число компонент равно числу составляющих веществ системы за вычетом числа уравнений, связывающих концентрации (парциальные давления) этих веществ в равновесной системе.

По числу компонентов системы делятся на однокомпонентные, двухкомпонентные и так далее.

Система может при изменении параметров состояния переходить в другое состояние, в котором могут исчезать старые фазы и появляться новые. Возможность изменения числа фаз при изменении равновесного состояния системы определяется вариантностью (числом степеней свободы).

**Число степеней свободы** – число независимых термодинамических переменных, которым можно в определенных пределах придавать произвольные значения, не изменяя числа фаз, находящихся в равновесии. Число степеней свободы определяется как общее число параметров системы за вычетом числа уравнений, их связывающих.

## 7.2. Условие фазового равновесия

**Фазовое равновесие** – равновесие в гетерогенных системах, в которых не происходит химическое взаимодействие между компонентами, а имеет место лишь фазовый переход. Это термодинамический процесс перехода из одной фазы в другую.

Такие равновесия наблюдаются при кипении жидкости при постоянном давлении, плавлении веществ, при выделении кристаллов соли из насыщенного раствора и так далее.

Способность данного компонента к выходу из данной фазы характеризует химический потенциал  $\mu$ .

В изобарных условиях имеем следующее:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_{i \neq j}} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{i \neq j}}.$$

**Химический потенциал** характеризует приращение соответствующего термодинамического потенциала (например, энергии Гиббса) при изменении количества данного вещества и постоянстве естественных переменных и количеств остальных веществ. То есть, это часть изобарного потенциала системы, приходящаяся на 1 моль компонента. Равенство химических потенциалов веществ является признаком химического равновесия в системе;

разность химических потенциалов является движущей силой в химической реакции и фазовом переходе.

Переход компонента может происходить самопроизвольно только из фазы, для которой его химический потенциал больше, в фазу с меньшим химическим потенциалом.

При равновесии химический потенциал каждого компонента должен быть одинаков во всех фазах. Также, в момент равновесия во всех фазах системы  $p$  и  $T$  одинаковы.

### 7.3. Правило фаз Гиббса

В гетерогенных системах число компонентов и фаз связаны между собой соотношением, получившим название **правила фаз Гиббса**.

Рассмотрим систему, образованную  $K$  компонентами с числом фаз  $\Phi$ . Причем каждый из компонентов присутствует во всех фазах. Состав фазы обычно выражается в массовых процентах. Для выражения состава любой двухкомпонентной системы достаточно знать массовую или молярную долю одного компонента. Для выражения состава фазы, содержащей  $K$  компонентов достаточно указать содержание  $(K - 1)$  компонентов. А для описания состава  $\Phi$  фаз потребуется  $\Phi(K - 1)$  данных. К этим переменным нужно добавить еще две –  $p$  и  $T$ , то есть внешние факторы, которые для всех фаз должны быть одинаковы. Таким образом, общее число переменных равно  $\Phi(K - 1) + 2$ .

Число уравнений, связывающих эти переменные, определяется из условий равновесия в гетерогенных системах, а именно, из равенства химического потенциала любого компонента в каждой из сосуществующих фаз.

Выведем формулу для расчета степеней свободы системы. Для этого нужно из общего числа переменных, описывающих составы всех возможных фаз  $(\Phi(K - 1) + 2)$  вычесть количество уравнений, их связывающих. Для вычисления числа уравнений составляется таблица равенств химических потенциалов каждой фазы попарно.

$$\begin{aligned} \mu_1^1 &= \mu_1^2; \mu_1^1 = \mu_1^3; \dots; \mu_1^1 = \mu_1^\Phi; \\ \mu_2^1 &= \mu_2^2; \mu_2^1 = \mu_2^3; \dots; \mu_2^1 = \mu_2^\Phi; \\ &\dots \\ \mu_K^1 &= \mu_K^2; \mu_K^1 = \mu_K^3; \dots; \mu_K^1 = \mu_K^\Phi. \end{aligned}$$

Индексы соответствуют:

$$\mu_{\substack{1-\text{номер} \\ \text{компонента}}}^{\substack{1-\text{номер} \\ \text{фазы}}}.$$

Всего получается  $K$  строк, в каждой строке  $(\Phi - 1)$  уравнений, то есть число уравнений равно  $K(\Phi - 1)$ . Следовательно, число степеней свободы равно:

$$C = (\Phi(K - 1) + 2) - K(\Phi - 1) = K - \Phi + 2.$$

В равновесной термодинамической системе, на которую из внешних факторов оказывают влияние только давление и температура, число термодинамических степеней свободы равно числу компонентов за вычетом числа фаз, с учетом числа внешних факторов. Число  $C$  растет с ростом числа компонентов и уменьшается с увеличением числа фаз.

Если из внешних факторов на систему оказывает влияние только  $p$ , или только  $T$ , уравнение приходит к виду

$$C = K - \Phi + 1.$$

Если же состояние системы определяется кроме  $p$  и  $T$  такими внешними факторами как электрические и магнитное поле, их тоже следует учитывать при подсчете числа степеней свободы:

$$C = K - \Phi + n,$$

$n$  – число внешних факторов, влияющих на систему.

Определим наибольшее количество фаз, которые могут находиться в равновесии в системе, состоящей из воды и хлорида натрия (условно, они между собой не взаимодействуют):

$$C = 2 - \Phi + 2,$$

$\Phi = 4 - C$ ,  $C_{min} = 0$ , следовательно максимальное количество сосуществующих фаз в системе – четыре:  $\text{NaCl}_{(тв)}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ ,  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}_{(ж)}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{(г)}$ . Такая система **инвариантна**, то есть существует единственный набор параметров системы (уникальные давление и температура), обеспечивающих появление такой системы.

#### 7.4. Равновесие в однокомпонентных системах

**Применение правила фаз к однокомпонентным системам.** В однокомпонентных системах отдельные фазы представляют собой одно и то же вещество в различных агрегатных состояниях. Если вещество может давать различные кристаллические модификации, то каждая такая модификация является отдельной фазой.

Определим максимальное число фаз, сосуществующих в равновесии:

$$C = K - \Phi + 2 = 1 - \Phi + 2 = 3 - \Phi.$$

Следовательно, система инвариантна при наличии трех равновесных фаз (тройная точка).

Для однокомпонентной системы могут существовать диаграммы 3-х типов: с 1 фазой, 2 фазами, 3 фазами.

**Диаграммы состояния однокомпонентных систем.** В общем случае неизвестен вид зависимости между параметрами состояния различных фаз как многокомпонентных, так и однокомпонентных систем. Исключением являются идеальные газы, состояние которых описывается уравнением Менделеева-Клапейрона.

Единственной возможностью определить зависимость между параметрами состояния является метод экспериментальных измерений различных параметров  $T, p, C$  в состоянии равновесия системы. По полученным данным строят графики – диаграммы состояния, представляющие в явном виде искомые зависимости.

В однокомпонентной системе в уравнение состояния входят три переменные:  $T, p, C (V)$ . Любые два из них можно рассматривать как независимые переменные, а третий – как функцию.

Обычно в качестве независимых параметров выбирают  $T$  и  $p$ , при этом получается  $T, p$ -диаграмма. Откладывая значения  $T$  и  $p$  на диаграмме, получают так называемые **фигуративные точки**. Совокупность всех фигуративных точек превращается в диаграмму состояния (рис. 7.4.1).

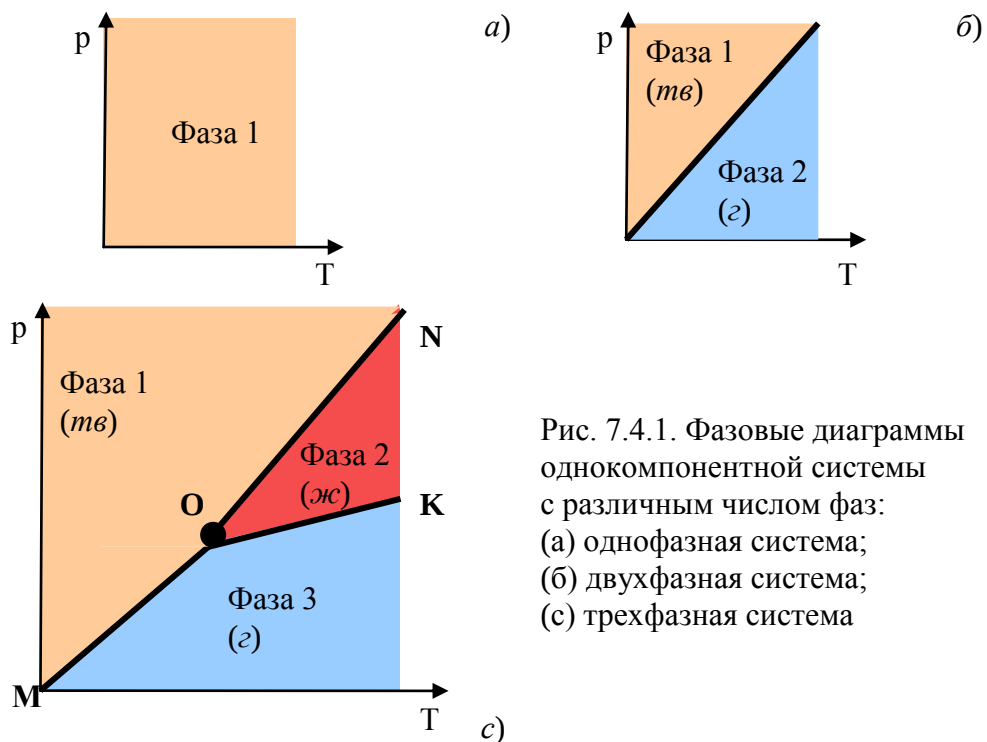


Рис. 7.4.1. Фазовые диаграммы однокомпонентной системы с различным числом фаз:  
(а) однофазная система;  
(б) двухфазная система;  
(с) трехфазная система

- Рассмотрим однокомпонентную однофазную систему.

$$K = 1; \Phi = 1; C = 1 - 1 + 2 = 2.$$

Система двухвариантна, то есть можно менять в определенных пределах  $T$  и  $p$  независимо друг от друга, и это не вызовет изменения числа и вида фаз.

Сразу отметим, что совокупность точек фазового равновесия занимает часть площади графика, которая называется **поле фазы** или **область фазы**.

- Однокомпонентная двухфазная система.

$$K = 1; \Phi = 2; C = 1 - 2 + 2 = 1.$$

Система одновариантна, то есть можно менять в определенных пределах только один параметр, при этом другой приобретает вполне конкрет-

ное значение. Таким образом, существует функция  $p = f(T)$ , конкретный вид которой может быть неизвестен, но на диаграмме состояния этой функции соответствует линия.

- Однокомпонентная трехфазная система.

$$K = 1; \Phi = 3; C = 1 - 3 + 2 = 0.$$

Система инвариантна, то есть существует только при конкретном  $p$  и конкретной  $T$ . На диаграмме этому состоянию соответствует точка.

Рассмотрим типичную диаграмму состояния однокомпонентной системы на примере воды (рис. 7.4.2).

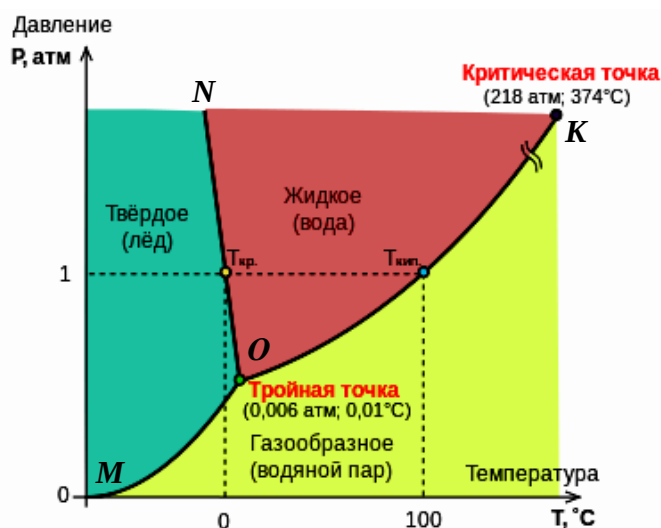


Рис. 7.4.2. Упрощенная  $p, T$ -диаграмма воды

Такой вид имеют диаграммы имеют не только индивидуальные вещества, но и для химические соединения, обладающие постоянством состава во всех агрегатных состояниях (данная диаграмма соответствует ситуации, когда объем системы при переходе из твердого состояния в жидкое растет).

На диаграмме имеется тройная точка  $O$  – точка пересечения кривых  $OM, ON, OK$ , разделяющая диаграмму на три поля. Эти поля представ-

ляют собой области существования трех фаз: твердой, жидкой и газообразной.

Линии  $OM, ON$  и  $OK$ , ограничивающие поля однофазных равновесий, соответствуют двухфазным состояниям системы.

$OK$  – характеризует монвариантное равновесие между паром (газом) и жидкостью. И представляет собой зависимость давления насыщенного пара жидкости от температуры (кривая кипения).

$ON$  – отражает монвариантное равновесие между жидкостью и твердой фазой (кривая плавления).

$OM$  – монвариантное равновесие между твердым телом и газом, зависимость давления насыщенного пара над твердой фазой (кривая возгонки).

Наклон всех кривых на диаграмме определяется величиной  $\frac{dp}{dT}$ , входящей в состав уравнения Клаузиуса-Клапейрона

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}.$$

Для процессов возгонки, кипения и плавления  $\Delta H > 0$ .



Для процессов кипения и возгонки  $\Delta V > 0$ , так как молярный объем газа больше молярного объема жидкости и твердого вещества. Следовательно, в этих случаях  $\frac{dp}{dT} > 0$ , то есть процессы идут на графике вправо, причем линия  $OM$  поднимается круче, чем линия  $OK$ , так как  $\Delta H_{\text{возг}} > \Delta H_{\text{кип}}$ .

Линия плавления  $ON$  может быть наклонена влево или вправо, в зависимости от соотношения между молярными объемами твердой и жидкой фаз. Процессы плавления большинства веществ идут с увеличением объема, то есть линия  $ON$  идет слева направо. Но для воды, висмута, сурьмы и некоторых других веществ, все происходит наоборот.

Большинство диаграмм состояния однокомпонентных систем оказываются более сложными, это связано с явлением полиморфизма в твердом состоянии. Каждая аллотропная модификация является отдельной фазой и имеет свое поле на диаграмме.

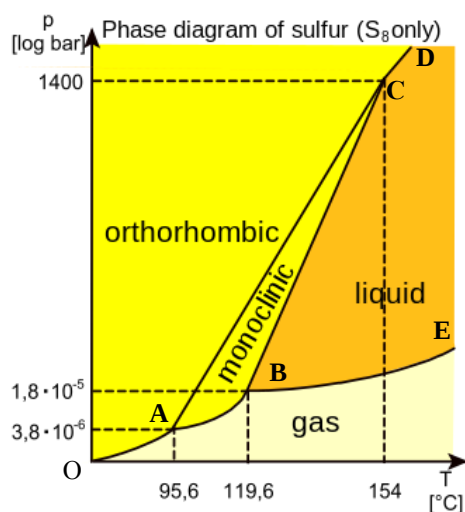


Рис. 7.4.3.  $p, T$ -диаграмма серы

Рассмотрим диаграмму состояния серы (рис. 7.4.3).

Кристаллическая сера может существовать в двух полиморфных модификациях: ромбической и моноклинной, поэтому на диаграмме состояния имеются четыре поля существования каждой фазы:  $S_{\text{ромб.}}$ ,  $S_{\text{мон.}}$ ,  $S_{\text{ж}}$  и  $S_{\text{г}}$ .

Области существования ромбической и моноклинной серы разграничены линией  $AC$ , соответствующей двухфазовому равновесию  $S_{\text{ромб.}} \leftrightarrow S_{\text{мон.}}$ .

По диаграмме легко определить другие кривые двухфазовых равновесий:  $BE$  – кипение жидкой серы;  $CD$  – плавление ромбической серы;  $AB$  – возгонка моноклинной серы;  $CB$  – плавление моноклинной серы.

На диаграмме также присутствуют три тройные точки –  $A, B, C$ . Каждая из них характеризует трехфазовое равновесие.

На диаграмме также присутствуют три тройные точки –  $A, B, C$ . Каждая из них характеризует трехфазовое равновесие.

Точка  $A$ :  $S_{\text{ромб.}} \leftrightarrow S_{\text{мон.}} \leftrightarrow S_{\text{г}}$ ;  
 $T = 368,65 \text{ К}$ ;  
 $p = 0,496 \text{ Па}$ .

Точка  $C$ :  $S_{\text{ромб.}} \leftrightarrow S_{\text{мон.}} \leftrightarrow S_{\text{ж}}$ ;  
 $T = 424,15 \text{ К}$ ;  
 $p = 1,305 \cdot 10^8 \text{ Па}$ .

Точка  $B$ :  $S_{\text{мон.}} \leftrightarrow S_{\text{ж}} \leftrightarrow S_{\text{г}}$ ;  
 $T = 392,45 \text{ К}$ ;

$$p = 3,346 \text{ Па.}$$

Кривая  $BE$  (кривая кипения) при очень высоких давлениях и температуре заканчивается в критической точке  $E$ , где жидкость и газ становятся неразличимыми по своим свойствам (прежде всего, плотности). Здесь система становится однофазной.

## 7.5. Равновесие в двухкомпонентных системах

**Физико-химический анализ.** Для изучения многокомпонентных систем, которые нельзя было рассматривать препаративно, был создан метод физико-химического анализа. Его основу заложил Менделеев, а окончательное развитие он получил в работах Вант-Гоффа, Коновалова и Курнакова с учениками. Этот метод основан на изучении зависимости физических свойств системы от факторов, влияющих на ее равновесие. Под физическими свойствами подразумеваются теплопроводность, теплоемкость, твердость, электрические, магнитные и другие свойства.

Основным фактором, влияющим на равновесие в системе, является ее состав. На основании изучения физических свойств равновесной системы строят диаграммы в координатах свойство-состав. При анализе геометрических особенностей таких диаграмм (изломов, точек пересечения, линий) можно непосредственно судить о химической природе образующихся веществ, числе фаз в системе, границах их устойчивости, условиях их существования и так далее.

В случае двухкомпонентных систем используются плоские диаграммы, трехкомпонентных – объемные.

Курнаков сформулировал два важных принципа, устанавливающих связь между геометрией диаграммы и составом.

Принцип непрерывности. При непрерывном изменении  $p$ ,  $T$ ,  $C$ , свойства отдельных фаз системы меняются тоже непрерывно. Свойства системы в целом меняются непрерывно лишь до тех пор, пока не меняется число или характер фаз. При появлении новых или исчезновении старых фаз, свойства системы в целом меняются скачком.

Принцип соответствия. Каждой совокупности фаз, находящейся в равновесии в данной системе отвечает на диаграмме определенный геометрический образ.

Таким образом, в основе физико-химического анализа лежат эти принципы и правило фаз Гиббса.

**Применение правила фаз Гиббса к двухкомпонентным системам.** В общем случае, для характеристики состояния двухкомпонентных систем необходимо знать четыре переменные:  $T$ ,  $p$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ .

Если концентрации выражать в мольных долях или массовых процентах, число независимых переменных уменьшается до трех, следовательно,

состояние двухкомпонентной системы может быть представлено точкой в трехмерном пространстве с координатами  $(T, p, X_1 (X_2))$ . Совокупность фигуративных точек в таком случае образует объемную диаграмму (рис. 7.5.1):

$$C = K - \Phi + 2 = 2 - \Phi + 2 = 4 - \Phi,$$

Следовательно, максимальное число фаз в равновесии равно 4. Таким образом, двухкомпонентные системы можно разделить на:

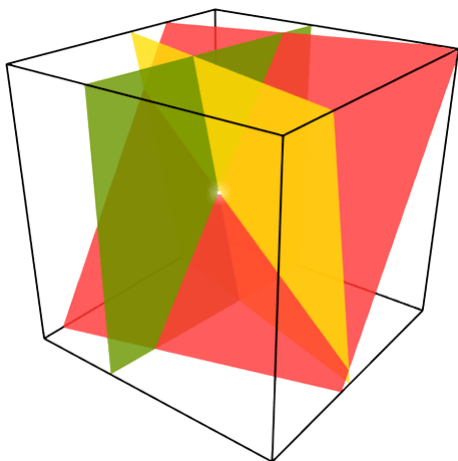


Рис. 7.5.1. Схематичная  $p, T, X_1$ -диаграмма двухкомпонентной системы

- однофазные системы ( $C = 4 - 1 = 3$ ) – трехвариантные (объемная однородная область на диаграмме);
- двухфазные системы ( $C = 4 - 2 = 2$ ) – бивариантные (плоскость, разделяющая объемные области);
- трехфазные системы ( $C = 4 - 3 = 1$ ) – моновариантные (линия пересечения двух плоскостей);
- четырехфазные системы ( $C = 4 - 4 = 0$ ) – инвариантные (точка пересечения трех плоскостей).

На практике чаще используют плоские двумерные диаграммы (срезы трехмерных), отвечающие постоянному  $p$  или  $T$ .

**Равновесие в системах жидкость-жидкость.** Растворимость жидкости в другой жидкости зависит от природы растворителя и растворенного вещества,  $T$ , присутствия в растворе примесей.

Существуют три типа таких систем:

- с неограниченной взаимной растворимостью;
- с ограниченной взаимной растворимостью;
- с практически полной взаимной нерастворимостью.

Диаграмма системы с неограниченной взаимной растворимостью двух жидкостей  $A$  и  $B$  выглядит как однородное поле (рис. 7.5.2), так как такая система гомогенна (состоит из одной фазы) и бивариантна:

$$C = K - \Phi + 1 \text{ (так как } p = \text{const);}$$

$$C = 2 - 1 + 1 = 2.$$

Далее рассмотрим систему с ограниченной взаимной растворимостью, наблюдающейся в системах со значительным отклонением от идеальности. Растворимость в таких системах сильно зависит от  $T$ .

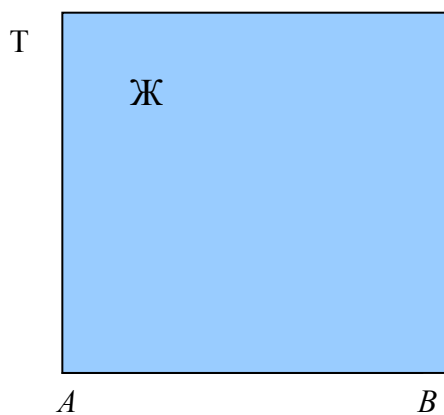


Рис. 7.5.2.  $T, X_1$ -диаграмма системы Ж+Ж с неограниченной растворимостью

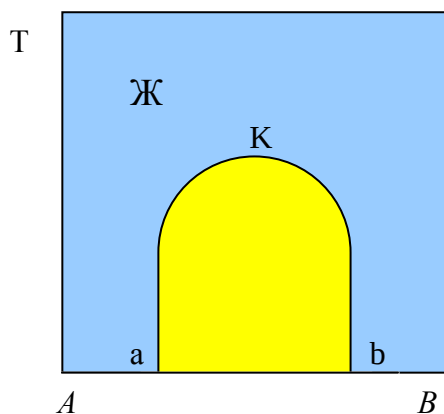


Рис. 7.5.3.  $T, X_1$ -диаграмма системы  $Ж_1+Ж_2$  с верхней  $T_{крит}$

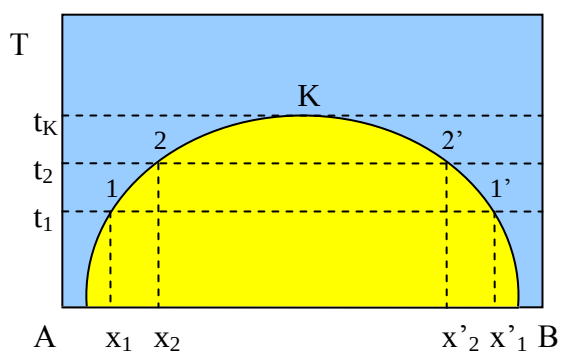


Рис. 7.5.4. Фигуративные точки  $T, X_1$ -диаграммы системы  $Ж_1+Ж_2$  с верхней  $T_{крит}$

В одних системах взаимная растворимость с ростом  $T$  растёт (системы с верхней критической температурой растворения, рис. 7.5.3), в других – уменьшается (системы с нижней критической температурой растворения).

**Критическая температура растворения** – это температура, при которой составы двух равновесных фаз одинаковы. Для изображения зависимости взаимной растворимости жидкостей от  $T$  при  $p = \text{const}$ , строят диаграммы состояния в координатах  $T$ -состав (диаграммы растворимости).

Кривая  $aKb$  называется кривой расслоения, выше нее находится гомогенная область, то есть однофазная система (жидкий ненасыщенный раствор). В этой области система бивариантна:

$$C = K - \Phi + 1 \text{ (так как } p = \text{const);}$$

$$C = 2 - 1 + 1 = 2.$$

Ниже кривой расслоения находится гетерогенная область, она состоит из двух жидких фаз, насыщенных взаимно – растворов  $Ж_1 + Ж_2$  разных составов. В этой области система моновариантна:

$$C = 2 - 2 + 1 = 1.$$

Рассмотрим систему с верхней критической температурой подробнее (рис. 7.5.4). При  $t_1$  в равновесии существуют раствор вещества  $B$  в  $A$  ( $Ж_1$ ) состава  $x_1$  и раствор вещества  $A$  в  $B$  ( $Ж_2$ ) состава  $x'_1$ . При увеличении  $T$  взаимная растворимость жидкостей возрастает и составы  $Ж_1$  и  $Ж_2$  изменяются до  $x_2$  и  $x'_2$ . При  $T = T_k$ , различия между растворами  $Ж_1$  и  $Ж_2$  исчезает, образуется раствор определенного состава, при этом система становится условно инвариантной, так как  $T_k = \text{const}$  при данном давлении.

К таким системам относятся: вода-анилин, вода-фенол, вода-нитробензол.

В системах с нижней критической температурой взаимная растворимость жидкостей усиливается при уменьшении температуры, то есть гомогенная область лежит ниже кривой расслоения, а гетерогенная – выше. К таким системам относится, например, система вода-3-этиламин.

Существуют системы, в которых взаимная растворимость жидкостей увеличивается как с повышением, так и с понижением температуры, это системы с верхней и нижней критическими температурами растворения, например, вода-никотин.

В некоторых системах критические температуры растворения не достигаются, если одна из жидкостей начинает испаряться или кристаллизоваться.

**Равновесие в системе жидкость-пар.** Диаграмма состояния такой системы разделена на три области (рис. 7.5.5). Нижняя и верхняя однофазны и гомогенны, они соответствуют неограниченно смешивающимся компонентам и парам соответственно. Срединная область двухфазна и гетерогенная, она состоит из пара и жидкой смеси определенных составов.

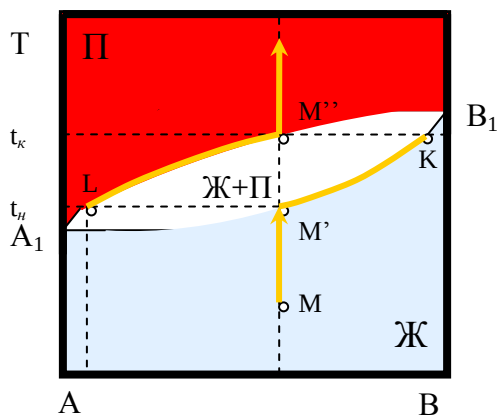


Рис. 7.5.5.  $T, X_1$ -диаграмма двухкомпонентной системы Ж+П

Жидкая смесь кипит в интервале температур, в отличие от индивидуального вещества, поскольку по мере выкипания ее состав меняется. Точки  $A_1$  и  $B_1$  соответствуют температурам кипения чистых компонентов. В этих точках система инвариантна ( $C = 1 - 2 + 1 = 0$ ). В области пара  $C = 2 - 1 + 1 = 2$ . В области жидкости  $C = 2 - 1 + 1 = 2$ . В срединной области  $C = 2 - 2 + 1 = 1$ .

При температуре  $t_n$  жидкая фаза будет иметь состав, соответствующий точке  $M$ , а газовая фаза первого пузырька кипящей жидкости будет иметь состав, соответствующий точке  $L$ . При дальнейшем нагреве от  $t_n$  до  $t_k$  состав жидкой и газообразной фаз будет непрерывно меняться соответственно кривым  $M'K$  и  $LM''$ , а в точке  $M''$  вся жидкая фаза перейдет в газовую.

Такая диаграмма характерна для систем с незначительным отклонением от идеальности, однако реальные растворы способны образовывать азеотропы. На диаграммах таких систем присутствуют экстремумы и в точках экстремумов кривые Ж и П касаются друг друга.

**Дистилляция смесей.** Рассмотрим изменения состояния системы при нагревании жидкости состава  $a_1$  (рис. 7.5.6).

Когда температура достигает  $T_2$ , жидкость закипает. При этом состав жидкости  $a_2$  остается прежним, а пар имеет состав  $a'_2$ .

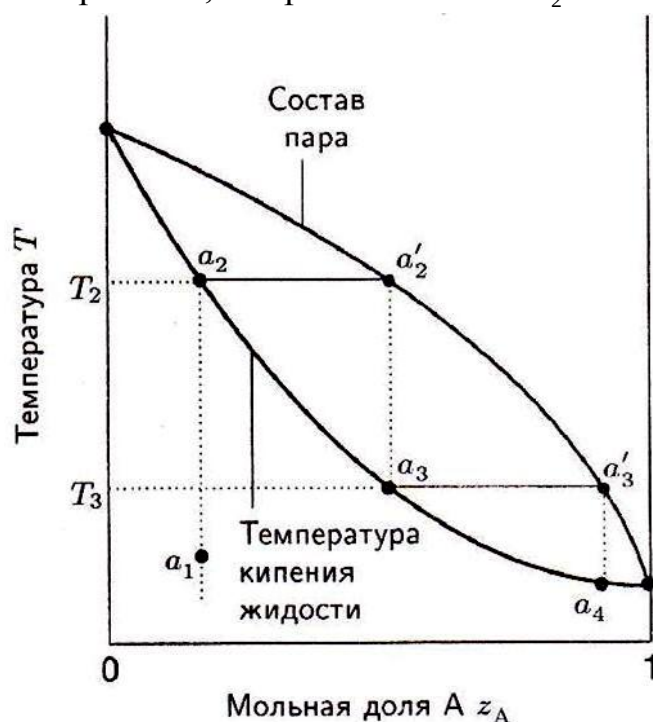


Рис. 7.5.6. Перегонка в двухкомпонентной системе

Пар обогащен легколетучим компонентом  $A$  (веществом с более низкой температурой кипения). Зная положение точки  $a_2$ , можно установить состав пара при температуре кипения, а положение линии, соединяющей  $a_2$  и  $a'_2$ , дает возможность определить температуру кипения  $T_2$  исходной жидкой смеси.

При простой дистилляции пар отгоняется и конденсируется. Если пар в рассмотренном примере отогнать и полностью сконденсировать, то состав первой капли будет соответствовать  $a_3$ , то есть конденсат обогатится легколетучим компонентом  $A$ .

При фракционной дистилляции цикл кипения и конденсации повторяется много раз. Проследим за изменениями, происходящими при повторном нагревании конденсата состава  $a_3$ . Эта смесь кипит при  $T_3$ , образуя пар состава  $a'_3$ , который еще более богат компонентом  $A$ . Пар отгоняется и конденсируется в первые капли жидкости состава  $a_4$ . Цикл можно повторять до тех пор, пока не будет получено практически чистое вещество  $A$ .

Эффективность ректификационной колонны выражается через число **теоретических тарелок**, то есть число циклов испарения-конденсации, необходимых для получения конденсата заданного состава из исходного раствора.



Чтобы достичь степени разделения, показанной на рис. 7.5.7 (а), ректификационная колонна должна соответствовать трем теоретическим тарелкам. Чтобы получить ту же степень разделения в системе, компоненты которой имеют более близкие значения давления пара (рис. 7.5.7 (б)), ректификационная колонна должна соответствовать пяти теоретическим тарелкам.

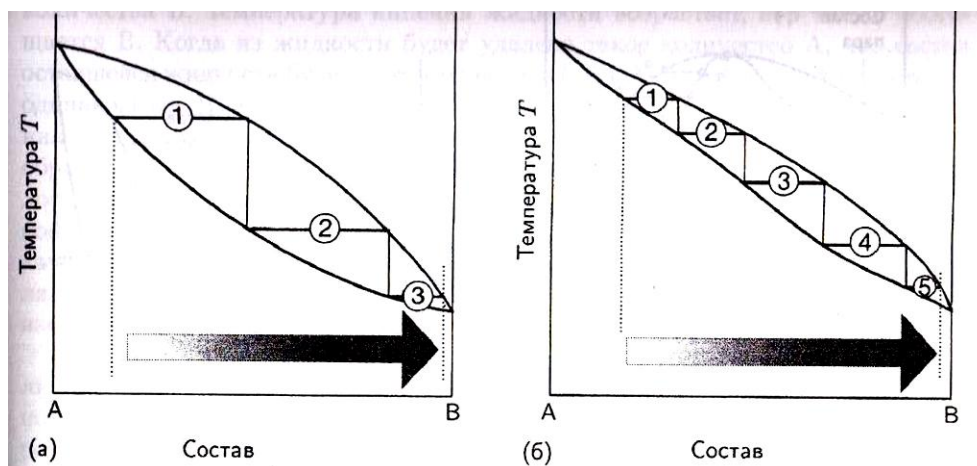


Рис. 7.5.7. Соотношение между давлением паров двух компонентов и числом теоретических тарелок

**Азеотропные смеси.** Максимум на фазовых диаграммах (рис. 7.5.8 (а)) имеется в тех случаях, когда в результате ассоциации молекул жидкостей  $A$  и  $B$  давление пара над раствором становится ниже соответствующей идеальной величины, то есть, когда взаимодействия  $A$ - $B$  стабилизируют жидкость. В этом случае химический потенциал системы таков, что более выгодно энергетически образование ассоциированного раствора, а не идеального. В качестве примеров можно привести системы трихлорметан-пропанон или азотная кислота-вода.

Наличие минимума на фазовой диаграмме (рис. 7.5.8 (б)) свидетельствует о дестабилизации смеси относительно идеального раствора в случае, когда преобладает отталкивание частиц  $A$  и  $B$ . Это может быть связано как с энтальпийным, так и с энтропийным эффектом. Примеры таких систем: диоксан-вода и этанол-вода.

Наличие максимумов в таких системах сказывается на разделении смесей. Рассмотрим жидкость состава  $a$  на диаграмме с максимумом. Пар в точке  $a'_2$  при температуре кипения смеси  $a_2$  обогащен  $A$ . Если отогнать и сконденсировать этот пар, фигуративная точка неотогнанной жидкой фазы будет перемещаться в сторону составов, богатых  $B$ , например,  $a_3$ . Равновесный с этой жидкостью пар имеет состав  $a'_3$ . Если отогнать этот пар, состав кипящей жидкости сдвинется к  $a_4$ , соответственно пар будет иметь

состав  $a'_4$ . Следовательно, по мере удаления компонента  $A$  состав оставшейся жидкости изменяется в сторону увеличения количества  $B$ . Температура кипения жидкости растет, пар также обогащается  $B$ .

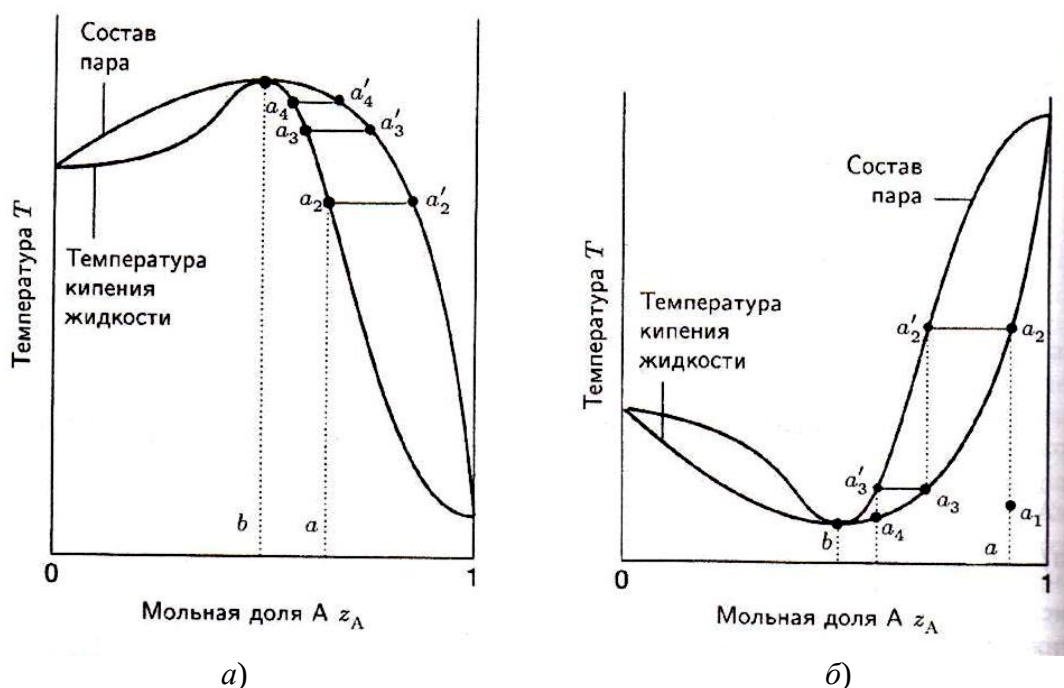


Рис. 7.5.8. Азеотропные смеси

Когда из жидкости будет удалено такое количество  $A$ , что состав оставшейся жидкости будет соответствовать  $b$ , составы жидкости и пара станут одинаковыми. При этом дальнейшее испарение будет происходить без дальнейшего изменения состава, то есть смесь образовала азеотроп. Когда достигнут состав азеотропа, две жидкости не могут быть разделены перегонкой. Такой системой является раствор соляной кислоты в воде при 80 мас.% воды, который кипит при  $108,6^\circ\text{C}$ .

Рассмотрим в системе с минимумом перегонку смеси состава  $a_1$ . Кипению жидкости отвечает фигуративная точка  $a_2$ , состав пара –  $a'_2$ . Этот пар конденсируется, образуя жидкость состава  $a_3$ , равновесный состав пара –  $a'_3$ . Новый состав конденсата –  $a_4$ . В результате получается набор фракций, состав которых приближается к  $b$ , но не переходит за него.

Пример подобной системы: 96%-ный раствор этанола в воде, который кипит при температуре  $78^\circ\text{C}$ .

**Равновесие в системе жидкость-твердое вещество.** Фазовые диаграммы температура-состав в области сосуществования жидких и твердых фаз широко используются при разработке многих технологических процессов, в частности в металлургии, при очистке смесей и индивидуальных



веществ, изготовлении ЖК-дисплеев и другой техники, работающей на принципе фазового перехода.

В самом простом случае фазовая диаграмма плавкости двухкомпонентной системы-идеального сплава будет выглядеть аналогично диаграмме жидкость-пар (рис. 7.5.9).

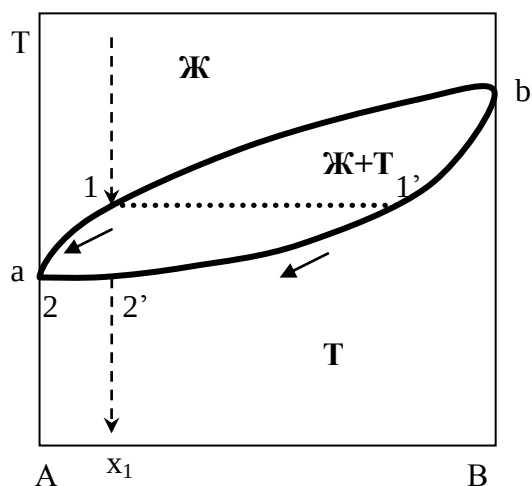


Рис. 7.5.9.  $T, X_1$ -диаграмма  $T+Ж$  идеального двухкомпонентного сплава

Рассмотрим охлаждение расплава состава  $x_1$ . Выше точки 1 система представляет собой ненасыщенный жидкий раствор. При температуре точки 1 происходит выделение кристаллов твердого раствора состава  $1'$ . При дальнейшем охлаждении продолжается выделение твердого сплава, обогащенного более тугоплавким компонентом  $B$ , при этом жидкость обогащается компонентом  $A$ . По мере охлаждения составы жидкого раствора меняются по **линии ликвидуса** (1-2), а составы твердого сплава — по **линии солидуса** (1'-2'). При температуре, соответствующей точке 2 сплав полностью затвердевает и фигуративная точка выходит в поле твердой фазы.

Отметим, что чаще в двухкомпонентных системах существуют гораздо более сложные равновесия.

Растворимость веществ в кристаллическом состоянии, как правило ниже, чем в жидком, то есть вещества, неограниченно растворимые друг в друге в жидком состоянии, могут быть полностью нерастворимы друг в друге как твердые вещества. Примером такой системы является бинарная смесь нафталина и фенола. Неограниченная растворимость в твердом состоянии — явление редкое, обычно это характерно для веществ, имеющих близкие значения атомных или ионных радиусов, сходный стехиометрический состав и одинаковый тип кристаллической решетки (изоморфы, например: бромид-хлорид натрия).

Рассмотрим охлаждение двухкомпонентной жидкости состава  $a_1$  (рис. 7.5.10).

При охлаждении от  $a_1$  до  $a_2$  фигуративная точка перемещается в двухфазную область сосуществования жидкого раствора и твердого компонента  $B$ , который начинает выделяться в чистом виде, раствор при этом обогащается  $A$ .

При охлаждении до  $a_3$  увеличивается количество твердой фазы  $B$ , равновесной с жидкостью состава  $b_3$ , обогащенной компонентом  $A$ .

При охлаждении до  $a_4$  жидкости становится меньше, чем в точке  $a_3$ , и состав ее изменяется до  $e$ . Эта жидкость кристаллизуется с образованием двухфазной смеси чистых  $B$  и  $A$ .

Точка  $e$  соответствует *эвтектическому составу* – смеси с самой низкой температурой плавления.

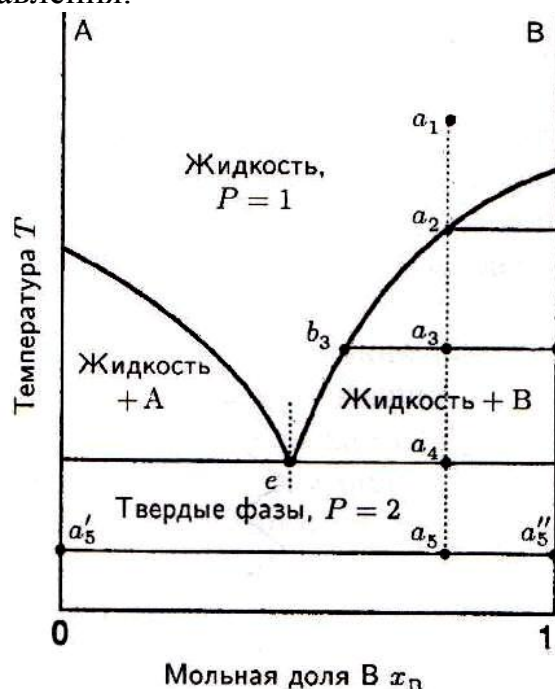


Рис. 7.5.10. Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы с взаимной нерастворимостью в твердом состоянии

Жидкость эвтектического состава затвердевает при единственной температуре, без предварительного постепенного выделения твердого  $A$  или  $B$ . Твердая фаза эвтектического состава плавится без изменения состава, как псевдоиндивидуальное вещество.

Эвтектики образуются в большинстве бинарных металлических систем. Хотя твердая эвтектика представляет собой двухфазную систему, при ее кристаллизации образуется практически гомогенная смесь микрокристаллов.

Многие водные растворы солей представляют собой системы, не образующие химических соединений. Их диаграммы состояния аналогичны представленной выше. При затвердевании они также образуют эвтектические смеси чистых компонентов.

**Системы с образованием химических соединений.** Многие бинарные смеси реагируют с образованием соединений (рис. 7.5.11). Практическую ценность, например, имеют полупроводники III/V, например, система галлий-мышьяк с соединением  $\text{GaAs}$ . Это двухкомпонентная система, в которой соединение образуется по простой реакции  $\text{Ga} + \text{As} \leftrightarrow \text{GaAs}$ . Данная система плавится конгруэнтно (без разложения химического соединения).

Рассмотрим некоторые особенности такой системы в предположении что соединение  $C$  образует эвтектические смеси с компонентами  $A$  и  $B$ .

Смесь, приготовленная из  $A$  и избыточного  $B$ , состоит из  $C$  и непрореагировавшего  $B$ . Ее можно рассматривать, как квазибинарную систему. Основное отличие фазовой диаграммы такой системы от простой диаграммы с эвтектикой заключается в том, что вся фазовая диаграмма уместается в интервале составов между эквимольной смесью  $A$  и  $B$  и чистым  $B$ .

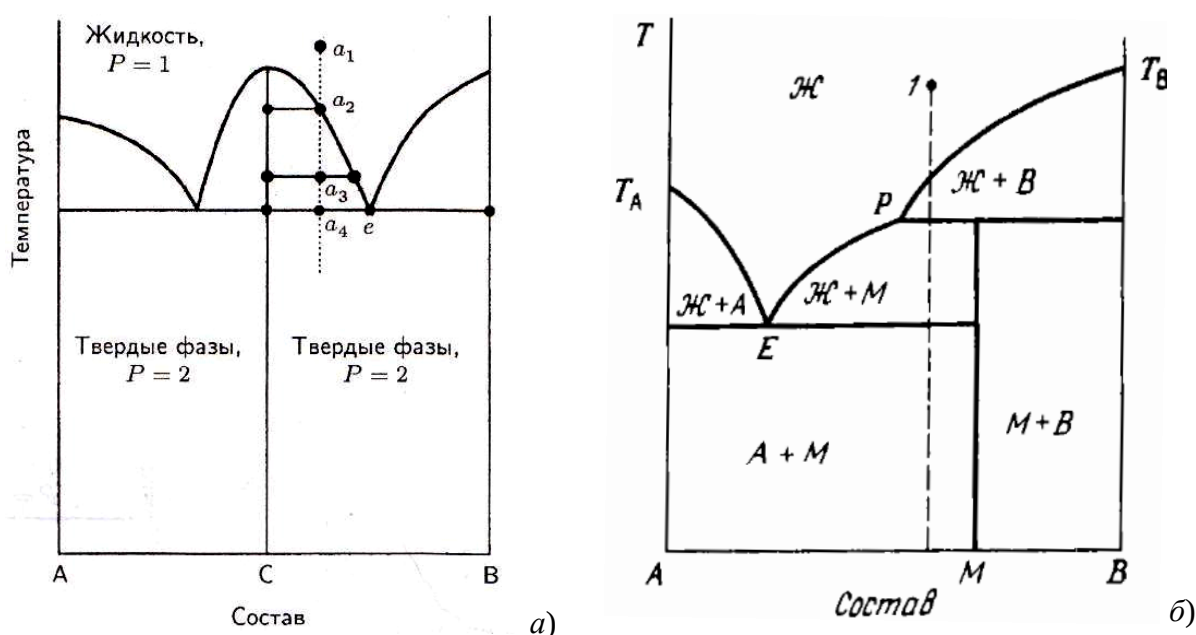


Рис. 7.5.11. Фазовые диаграммы двухкомпонентных систем, образующих химические соединения, плавящихся:  
(а) – конгруэнтно; (б) – инконгруэнтно

Интерпретируется диаграмма аналогично предыдущей. При охлаждении жидкости состава  $a_1$  будет выделяться в твердом состоянии соединение  $C$ , а жидкость будет обогащаться чистым  $B$ . При температурах ниже  $a_4$  в равновесии находятся твердые фазы  $C$  и  $B$ .

В двухфазных системах возможны такие химические соединения, которые плавятся инконгруэнтно (с разложением). Началу разложения химического продукта всегда соответствует одна единственная температура. Примером такой системы является жидкий расплав ртути с медью.

Рассмотрим обобщенную диаграмму такого рода.

Перитектическая точка  $P$  соответствует температуре, выше которой соединение  $M$  существовать не может. Смеси, содержащие компонента  $B$  больше, чем в перитектическом сплаве, плавятся с разложением  $M$ .

При охлаждении данного расплава фигуративная точка переходит из однофазной области жидкости в двухфазную область равновесия жидкого расплава и компонента  $B$ . При достижении температуры точки  $P$ , из расплава начинает кристаллизоваться химическое соединение  $M$ , при этом ус-

пешее закристаллизоваться вещество  $B$ , реагируя с  $A$ , дает соединение  $M$ . Так происходит вплоть до температуры эвтектической точки  $E$ , где затвердевает последняя капля расплава и образуется микрогетерогенная смесь кристалликов вещества  $A$  и соединения  $M$ .

В заключение отметим некоторые возможности использования фазовых диаграмм.

- Определение характера взаимодействия компонентов. Сравнение фазовых диаграмм родственных соединений дает информацию об их относительной устойчивости (конгруэнтное/инконгруэнтное плавление).

- Определение условий получения и выделения химических соединений. Фазовые диаграммы прямо указывают на условия синтеза/разложения на составляющие искомого соединения самым простым путем.

- Определение условия очистки веществ. Фазовые диаграммы позволяют рассчитывать условия получения как чистых компонентов, так и их смесей определенного состава, либо определяют принципиальную невозможность получения чистого вещества перегонкой или перекристаллизацией.

## 8. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ

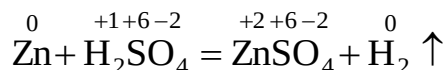
### 8.1. Равновесия в окислительно-восстановительных реакциях

**Окислительно-восстановительные реакции (ОВР)**, то есть реакции, идущие с изменением степеней окисления элементов, можно условно разделить на две группы:

- протекающие в отсутствие растворителя;
- протекающие в растворе.

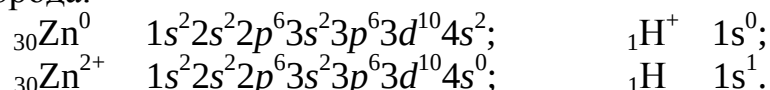
Независимо от деления все ОВР подчиняются термодинамическим и кинетическим законам, но имеют и свои особенности.

**Основные аспекты окисления и восстановления.** В ОВР всегда участвуют две сопряженные пары, включающие свои окислитель и восстановитель:

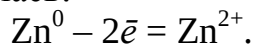


Изменились степени окисления атомов элементов цинка и водорода, следовательно, реакция окислительно-восстановительная.

Произошли следующие изменения электронной структуры атомов цинка и ионов водорода:

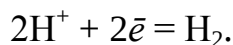


Как видно из электронных формул, атом цинка отдал два электрона. Степень окисления его повысилась:



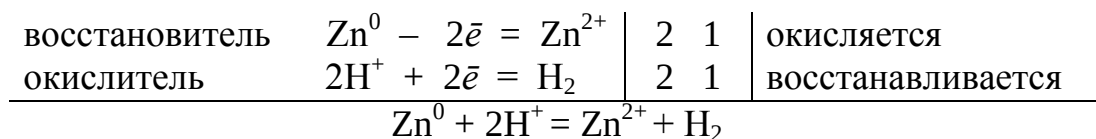
Атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны, называются **восстановителями**, а процесс отдачи электронов называется **окислением**. Восстановителем является  $\text{Zn}^0$ , он окисляется.

Каждый ион водорода принял один электрон, степень окисления его понизилась:



Атомы, молекулы или ионы, принимающие электроны, называются **окислителями**, а процесс принятия электронов называется **восстановлением**. Окислителем является ион  $\text{H}^+$ , он восстанавливается.

В любой окислительно-восстановительной реакции число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем, так есть устанавливается электронный баланс.



Окисление всегда сопровождается восстановлением и наоборот. Эти процессы идут одновременно и могут происходить как в одном месте, так и могут быть разделены в пространстве.

Наиболее часто встречающиеся в ОВР вещества-окислители:

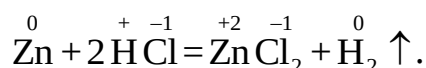
- кислород  $O_2$ ;
- озон  $O_3$ ;
- пероксиды  $KO_2$ ;
- азотная кислота  $HNO_3$ ;
- серная кислота  $H_2SO_4$ ;
- хлорная кислота  $HClO_4$ ;
- царская водка  $HNO_{3(к)} + HCl$  (1:3 по объему);
- оксид марганца (IV)  $MnO_2$ ;
- перманганат калия  $KMnO_4$ ;
- хлорная кислота  $HClO_4$ ;
- хромат калия  $K_2CrO_4$ ;
- дихромат калия  $K_2Cr_2O_7$ ;
- галогены  $Cl_2$ ;
- фториды благородных газов  $XeF_6$ ;
- межгалогенные соединения  $ClF_3$ .

Наиболее часто встречающиеся вещества-восстановители:

- углерод  $C$ ;
- оксид углерода (II)  $CO$ ;
- водород  $H_2$ ;
- активные металлы  $Na$ ;
- сульфит натрия  $Na_2SO_3$ ;
- гидриды металлов  $CaH_2$ ;
- соединения, содержащие неметаллы в отрицательных степенях окисления  $H_2S$ ;
- аммиачные растворы щелочных и щелочноземельных металлов;

По местоположению в стехиометрическом уравнении окислителя и восстановителя выделяют четыре типа окислительно-восстановительных реакций.

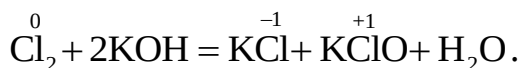
■ Межмолекулярные, в которых окислитель и восстановитель являются различными веществами:



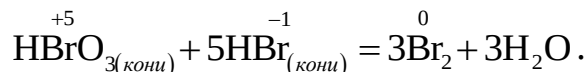
■ Внутримолекулярные, в которых окислитель и восстановитель входят в состав одного и того же вещества:



■ Диспропорционирование, в котором степень окисления одного и того же элемента и понижается и повышается:



■ Контрпропорционирование, в котором взаимодействуют окислитель и восстановитель, содержащие один и тот же элемент в различных степенях окисления:



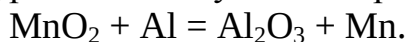
В последнем случае продуктом является вещество с элементом в промежуточной степени окисления.

**Методы составления уравнений ОВР.** Существуют несколько способов уравнивания стехиометрии реакций окисления-восстановления, но основными являются два: метод электронного и ионно-электронного баланса.

Рассмотрим их в отдельности.

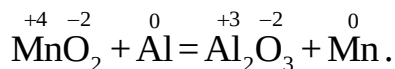
● Метод электронного баланса.

Допустим, нам нужно уравнивать следующее выражение:



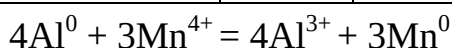
Задача: расставьте коэффициенты, используя метод электронного баланса.

Первый шаг: расставляем степени окисления элементов во всех веществах.

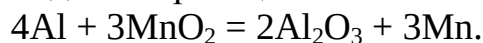


Второй шаг: подбираем коэффициенты.

|                |                                           |   |                   |
|----------------|-------------------------------------------|---|-------------------|
| восстановитель | $\text{Al}^0 - 3\bar{e} = \text{Al}^{3+}$ | 4 | окисляется        |
| окислитель     | $\text{Mn}^{4+} + 4\bar{e} = \text{Mn}^0$ | 3 | восстанавливается |



Для подбора коэффициентов находим наименьшее кратное числу электронов, участвующих в реакции (3 и 4). Это наименьшее кратное (12) делим на число электронов, отданных восстановителем (3) и принятых окислителем (4), и расставляем соответствующие коэффициенты перед окислителем и восстановителем в данной реакции:



● Метод ионно-электронного баланса (полуреакций).

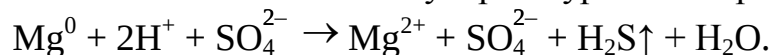
Задача: расставьте коэффициенты, используя метод ионно-электронного баланса.



Первый шаг: устанавливаем вещества окислитель и восстановитель. Из уравнения реакции видно, что Mg меняет степень окисления от 0 до +2. То есть, он окисляется и является восстановителем.

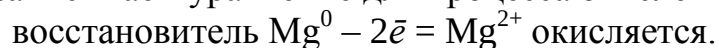
Сера изменяет степень окисления от +6 до -2, то есть сера восстанавливается и является окислителем.

Второй шаг: записываем ионно-молекулярное уравнение реакции:



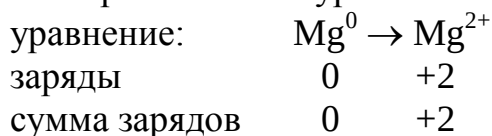
$\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{MgSO}_4$  – сильные электролиты,  $\text{H}_2\text{O}$  – слабый электролит,  $\text{H}_2\text{S}$  – газообразное вещество. Сильные электролиты записываются в ионно-молекулярном уравнении в виде ионов. Слабые электролиты, газообразные, твердые вещества и комплексные ионы записываются в недиссоциированном состоянии.

Третий шаг: записываем уравнение для процесса окисления:

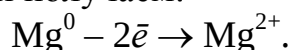


Четвертый шаг: уравниваем число атомов магния. В левой и правой частях уравнения реакции их по одному.

Пятый шаг: количество атомов магния уравнено, поэтому подсчитываем сумму зарядов в левой и правой частях уравнения.

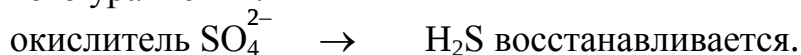


В левой части уравнения сумма зарядов равна нулю. В правой части уравнения два положительных заряда, поэтому отнимаем 2 электрона в левой части уравнения реакции и получаем:



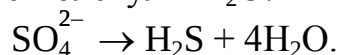
Шестой шаг: проверяем количество отданных электронов по изменению степени окисления магния:  $0 \rightarrow +2$ . Магний отдает 2 электрона и переходит в состояние +2.

Седьмой шаг: записываем уравнение для процесса восстановления, на основании ионного уравнения:

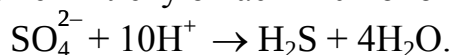


Атомов серы в правой и левой частях уравнения реакции по одному. Уравниваем атомы кислорода. В левой части их 4, а в правой – 0.

Избыточные 4 атома кислорода в левой части уравнения реакции в кислой среде образовали четыре молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ .



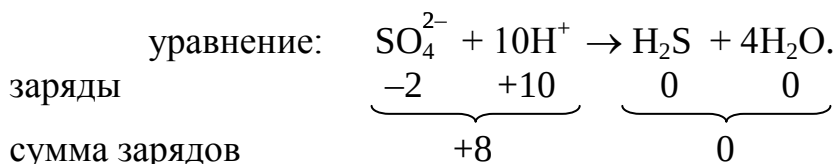
Наконец, уравниваем атомы водорода. В правой части их 10, в левой их нет. Ионно-молекулярное уравнение показывает, что они содержатся в виде  $\text{H}^+$ –ионов. Добавляем в левую часть 10 ионов  $\text{H}^+$ :



В кислой среде всегда «избыток» кислорода связывается ионами  $\text{H}^+$  среды, каждый атом кислорода связывается двумя ионами  $\text{H}^+$ , образуя молекулу  $\text{H}_2\text{O}$ .

Восьмой шаг: количество атомов всех элементов уравнено, подсчитываем сумму зарядов в правой и левой частях уравнения:

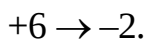




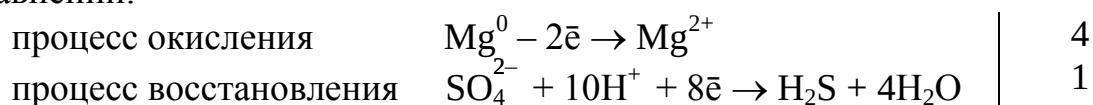
В левой части 8 избыточных положительных зарядов, поэтому добавляем сюда 8 электронов. Окончательно получается:



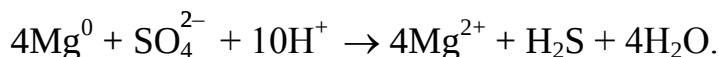
Девятый шаг: проверяем число принятых электронов по изменению степени окисления серы:



Сера принимает 8 электронов. В итоге получаем следующую систему уравнений:



Десятый шаг: находим коэффициенты для процессов окисления и восстановления, используя общее правило: число электронов, принятых окислителем должно быть равно числу электронов, отданных восстановителем. Число отданных и принятых электронов равно 2 и 8. Наименьшее кратное – 8, отсюда получаем коэффициенты: для процесса окисления – 4, для процесса восстановления – 1. Проверяем: отдается восемь электронов ( $4 \times 2$ ), принимается также восемь ( $1 \times 8$ ). Складываем электронные уравнения процессов окисления и восстановления, предварительно умножив их на найденные коэффициенты, и получаем полное ионно-молекулярное уравнение реакции:



Одиннадцатый шаг: перенесем полученные коэффициенты в молекулярное уравнение:



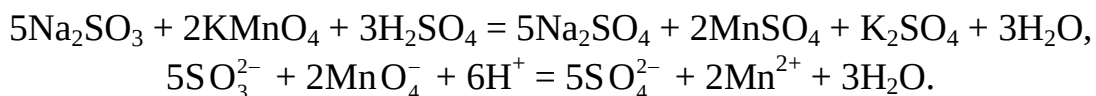
Метод электронно-ионного баланса предпочтителен для реакций, протекающих в водном растворе, хотя часто он применим к далеким от растворов процессам, например, к реакциям горения сложных углеводородов.

Молекулы растворителя (воды) или ионы среды ( $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ) также могут участвовать в процессе окисления-восстановления. Поэтому среда должна учитываться при составлении уравнений ОВР в соответствии со следующими правилами.

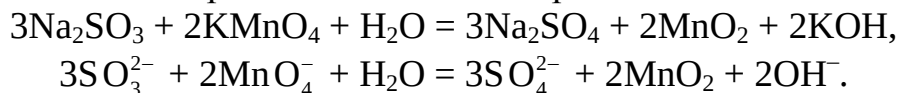
- В кислой среде при составлении уравнений полуреакций можно использовать ионы  $\text{H}^+$  и молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ .
- В щелочной – молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и ион  $\text{OH}^-$ .
- В нейтральной среде в левой части уравнения полуреакции пишут только молекулы воды, а в правой как ионы  $\text{H}^+$ , так и  $\text{OH}^-$ .

Рассмотрим на конкретном примере влияние среды на состав продуктов реакции.

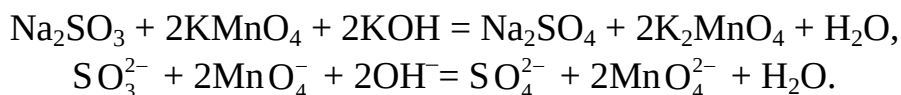
В кислой среде перманганат калия склонен восстанавливаться до ионов  $\text{Mn}^{2+}$ :



В нейтральной он переходит в диоксид марганца:



В щелочной – в манганат калия:



**Направление окислительно-восстановительных реакций. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал.** О направленности ОВР судят по изменению энергии Гиббса системы, как и во всех других случаях. Однако энергия Гиббса подобных процессов тесно связана со специфической величиной – *потенциалом полуреакции* (рис. 8.1.1).

Электродные или окислительно-восстановительные потенциалы количественно характеризуют окислительно-восстановительную активность веществ в различных системах, в том числе в растворах.

$$-\Delta G = nF\varphi.$$

$n$  – количество вещества передаваемых в процессе электронов;  $F$  – постоянная Фарадея (96500 Кл/моль);  $\varphi$  – потенциал системы, В.

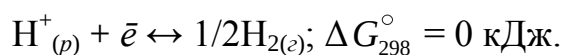
Поскольку самопроизвольность процессов определяется отрицательностью энергии Гиббса, следовательно, самопроизвольный окислительно-восстановительный процесс возможен только при  $\varphi > 0$ .

Для реакции, протекающей при стандартных условиях, предыдущее уравнение имеет вид:

$$-\Delta G^\circ = nF\varphi^\circ.$$

$\varphi^\circ$  относят к растворам с  $C = 1$  моль/л и  $t = 25$  °С, а для газовых систем применяется стандартное давление 101325 Па.

Значения электродных потенциалов являются относительными, они измерены относительно системы:



Стандартный потенциал этой системы принят равным 0 В при любых температурах.

Такая система называется *стандартным водородным электродом*, или *нормальным водородным электродом* (СВЭ, НВЭ) (рис. 8.1.2).

Потенциал стандартного водородного электрода зависит только от  $p\text{H}$  раствора с учетом постоянного давления.

| Полуреакция восстановления                                                        |                                                                                | $E^{\circ}, \text{В}$ |
|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| $\text{F}_2(\text{г}) + 2 \text{e}^-$                                             | $\longrightarrow 2 \text{F}^-(\text{aq})$                                      | 2.87                  |
| $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$        | $\longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{л})$                               | 1.78                  |
| $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) + 5 \text{e}^-$              | $\longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{л})$   | 1.51                  |
| $\text{Cl}_2(\text{г}) + 2 \text{e}^-$                                            | $\longrightarrow 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$                                     | 1.36                  |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14 \text{H}^+(\text{aq}) + 6 \text{e}^-$ | $\longrightarrow 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\text{л})$ | 1.33                  |
| $\text{O}_2(\text{г}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^-$                   | $\longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{л})$                               | 1.23                  |
| $\text{Br}_2(\text{л}) + 2 \text{e}^-$                                            | $\longrightarrow 2 \text{Br}^-(\text{aq})$                                     | 1.09                  |
| $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$                                             | $\longrightarrow \text{Ag}(\text{с})$                                          | 0.80                  |
| $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^-$                                          | $\longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$                                    | 0.77                  |
| $\text{O}_2(\text{г}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$                   | $\longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$                              | 0.70                  |
| $\text{I}_2(\text{с}) + 2 \text{e}^-$                                             | $\longrightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq})$                                      | 0.54                  |
| $\text{O}_2(\text{г}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{л}) + 4 \text{e}^-$            | $\longrightarrow 4 \text{OH}^-(\text{aq})$                                     | 0.40                  |
| $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$                                        | $\longrightarrow \text{Cu}(\text{с})$                                          | 0.34                  |
| $\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$                                        | $\longrightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$                                    | 0.15                  |
| <b><math>2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^-</math></b>                        | <b><math>\longrightarrow \text{H}_2(\text{г})</math></b>                       | <b>0</b>              |
| $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$                                        | $\longrightarrow \text{Pb}(\text{с})$                                          | -0.13                 |
| $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$                                        | $\longrightarrow \text{Ni}(\text{с})$                                          | -0.26                 |
| $\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$                                        | $\longrightarrow \text{Cd}(\text{с})$                                          | -0.40                 |
| $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$                                        | $\longrightarrow \text{Fe}(\text{с})$                                          | -0.45                 |
| $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$                                        | $\longrightarrow \text{Zn}(\text{с})$                                          | -0.76                 |
| $2 \text{H}_2\text{O}(\text{л}) + 2 \text{e}^-$                                   | $\longrightarrow \text{H}_2(\text{г}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$              | -0.83                 |
| $\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^-$                                        | $\longrightarrow \text{Al}(\text{с})$                                          | -1.66                 |
| $\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$                                        | $\longrightarrow \text{Mg}(\text{с})$                                          | -2.37                 |
| $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$                                             | $\longrightarrow \text{Na}(\text{с})$                                          | -2.71                 |
| $\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$                                             | $\longrightarrow \text{Li}(\text{с})$                                          | -3.04                 |

Рис. 8.1.1. Представление справочных данных по полуреакциям: все полуреакции записаны в направлении восстановления, по потенциалам можно легко судить о том, какая из двух выбранных полуреакций будет соответствовать восстановлению (большой потенциал) или окислению (меньший потенциал) в совместном процессе

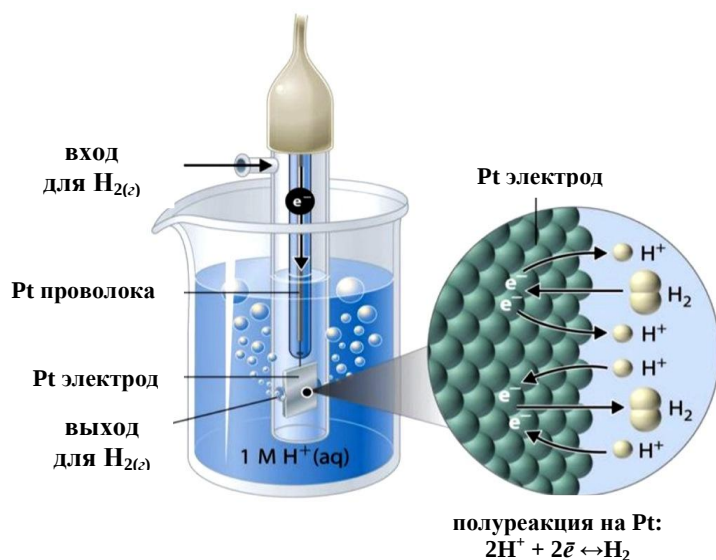


Рис.8.1.2. Стандартный водородный электрод:  
 $C(\text{H}^+) = 1 \text{ моль/л}$ ;  $p(\text{H}_2) = 1 \text{ атм}$

Потенциал системы из исследуемого электрода и электрода сравнения рассчитывается по формуле:

$$\varphi = \varphi_a - \varphi_k.$$

Причем исследуемый электрод может оказаться относительно ЭС как катодом, так и анодом.

При измерении потенциала конкретной окислительно-восстановительной системы, ее подсоединяют либо к стандартному водородному электроду, либо к

эталонной системе, потенциал которой относительно стандартного водородного электрода постоянен и известен (рис. 8.1.3).

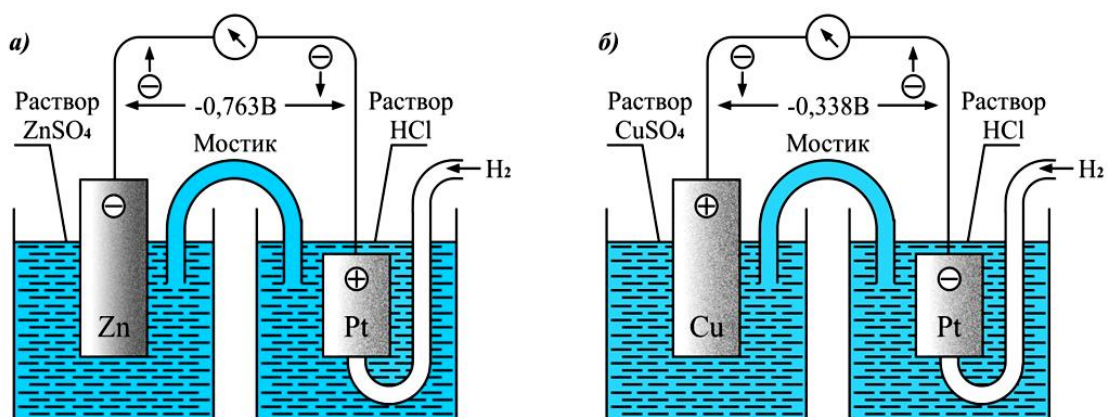


Рис. 8.1.3. Измерение потенциала стандартных  
(а) цинкового и (б) медного полуэлементов относительно СВЭ

В качестве эталонных систем можно использовать хлоридсеребряный электрод сравнения, каломельный, оксидно-ртутный и др. (рис. 8.1.4).

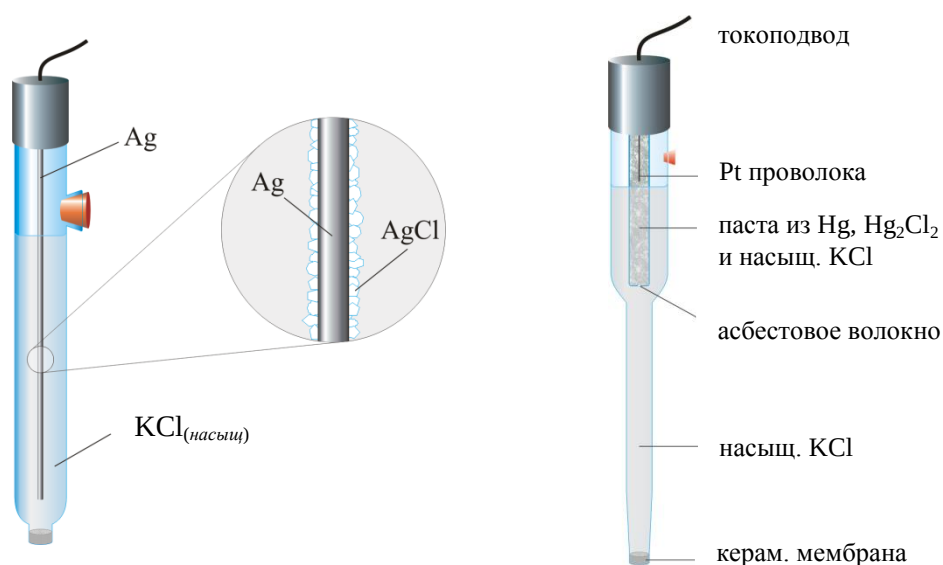
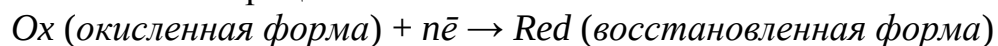


Рис. 8.1.4. Хлоридсеребряный и каломельный электроды сравнения

Потенциал системы зависит от соотношения концентраций окисленной и восстановленной формы вещества, температуры, природы растворителя,  $pH$  раствора и так далее.

Зависимость потенциала от состава раствора показывает уравнение Нернста.

Для схематичного процесса



уравнение записывается как



Вальтер Герман  
Нернст

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(Ox)}{a(Red)},$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К);  $F$  – постоянная Фарадея, 96485 Кл/моль;  $a(Ox)$  и  $a(Red)$  – активности окисленной и восстановленной форм вещества в одной полуреакции. Для разбавленных растворов можно условно принять активность веществ равной их молярной концентрации.

Фактически, под знаком логарифма здесь находится константа окислительно-восстановительного равновесия. Отметим следующие моменты, касающиеся уравнения Нернста.

- В достаточно разбавленных водных растворах концентрацию воды можно считать величиной постоянной, поэтому она не фигурирует в выражении под логарифмом, даже если участвует в реакции. Она входит в неявном виде в состав константы  $\varphi^0$ .

- Если окислительно-восстановительная система включает в себя малорастворимое вещество, то его концентрация, будучи также величиной постоянной, не включается в логарифмический член уравнения Нернста.

- Для металлических электродов, то есть для окислительно-восстановительных систем, представляющих собой металл, контактирующий с раствором, содержащим катионы этого же металла, уравнение Нернста включает только концентрацию катионов металла в растворе.

- Если окислительно-восстановительная система включает в себя малорастворимый в воде газ ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  и так далее), то в уравнение Нернста входит не концентрация этого газа, а его парциальное давление.

Рассмотрим конкретный пример записи уравнения Нерста.

Для полуреакции



получаем:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}.$$

Если в системе установилось равновесие между двумя полуреакциями (окислением и восстановлением), то константу равновесия можно рассчитать из выражения:

$$-\lg K = pK = \frac{(E_1^0 - E_2^0)z_r F}{2,3RT}.$$

Здесь  $z_r$  – общее число электронов, переданных в ходе реакции от одного участника другому.

## 8.2. Электрохимические процессы

В электрохимических процессах происходит взаимное превращение химической и электрической энергий.

Процессы, в которых химическая энергия превращается в электрическую как правило самопроизвольны и осуществляются в *гальваническом элементе*.

Процессы, в которых электрическая энергия превращается в химическую как правило несамопроизвольны и осуществляются в *электролизере*.

Типичная электрохимическая система состоит из следующих элементов:

- двух электродов;
- ионного проводника;
- металлического замыкающего проводника.

Все электроды можно поделить на четыре типа: металлические электроды I и II рода, газовые и окислительно-восстановительные.

**Металлические электроды I рода** представляют собой металл, погруженный в раствор своей соли ( $Me | Me^{n+}$ ).

Рассмотрим процессы, протекающие при погружении металла в раствор собственных ионов и механизм возникновения потенциала (рис. 8.2.1).

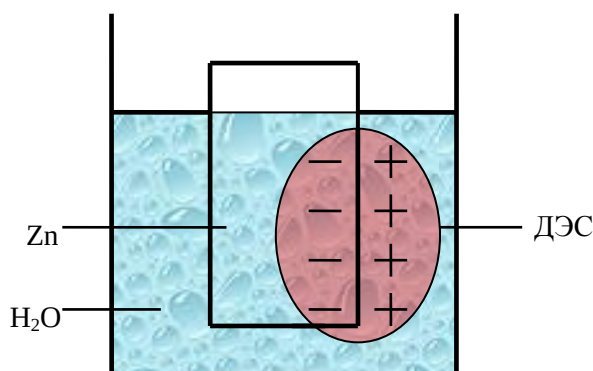
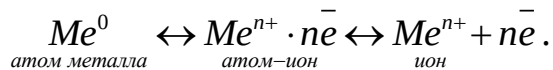
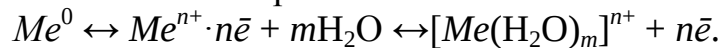


Рис. 8.2.1. Возникновение ДЭС на границе раздела фаз вода-металл

В узлах кристаллической решетки металла расположены атом-ионы, находящиеся в равновесии со свободными электронами. Поверхностно расположенные атом-ионы в металле имеют избыток свободной энергии по сравнению с энергией, внутренних атом-ионов. При тесном контакте металла с раствором электролита на границе раздела фаз возможны переходы поверхностно расположенных атом-ионов из одной фазы в другую, если это сопровождается уменьшением изменения энергии Гиббса системы:

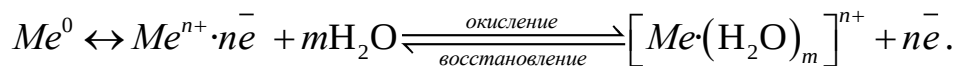


Этот переход возможен за счет взаимодействия поверхностно расположенных атом-ионов металла с полярными молекулами воды, соответственно ориентированными у поверхности электрода. В результате этого взаимодействия происходит окисление металла и его гидратированные ионы переходят в раствор, оставляя в металле электроны, заряд которых не скомпенсирован положительно заряженными ионами в металле:

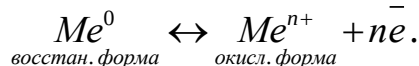


Итак, металл становится отрицательно заряженным, а раствор в приэлектродном слое – положительно заряженным. Положительно заряженные ионы из раствора притягиваются отрицательно заряженной поверхностью металла и на границе металл – раствор возникает **двойной электрический слой (ДЭС)**, ему отвечает определенная разность потенциалов (зарядов), которая называется **электродным потенциалом** (0,1...0,2 В).

По мере перехода ионов металла в раствор растет отрицательный заряд поверхности металла и положительный заряд раствора в приэлектродном слое, что препятствует окислению металла. Наряду с окислением металла и переходом ионов металла в раствор протекает обратная реакция – восстановление ионов металла. С увеличением разности потенциалов между электродом и раствором скорость прямой реакции падает, а обратной – растет. При некотором значении электродного потенциала скорость прямой реакции будет равна скорости обратной, то есть в системе устанавливается равновесие:



Для упрощения это уравнение записывается следующим образом:



ДЭС имеет сложную структуру в области раствора (рис. 8.2.2).

1-я область. Заряды в ней расположены плотно. Она прилегает непосредственно к металлу и вносит основной вклад в величину скачка потенциала (адсорбционный слой).

2-я область. Заряды в ней распределены разреженно из-за диффузии вглубь раствора (диффузионный слой).

Здесь  $\varphi$  – откладываемый по оси ординат потенциал;  $l$  – расстояние от поверхности электрода;  $\varphi_a$  – потенциал электрода относительно раствора;  $I$  – адсорбционный слой (до 5 Å);  $II$  – диффузионный слой (до 1 мкм).  $\psi_1 < \psi_2$ .

Потенциал, установившийся в условиях равновесия электродной реакции, называется равновесным электродным потенциалом и определяется по уравнению:



$$\varphi_{Me^{n+}/Me^0} = \varphi_{Me^{n+}/Me^0}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{Me^{n+}},$$

где  $a_{Me^{n+}}$  – активность окисленной формы металла в растворе (ионов металла).

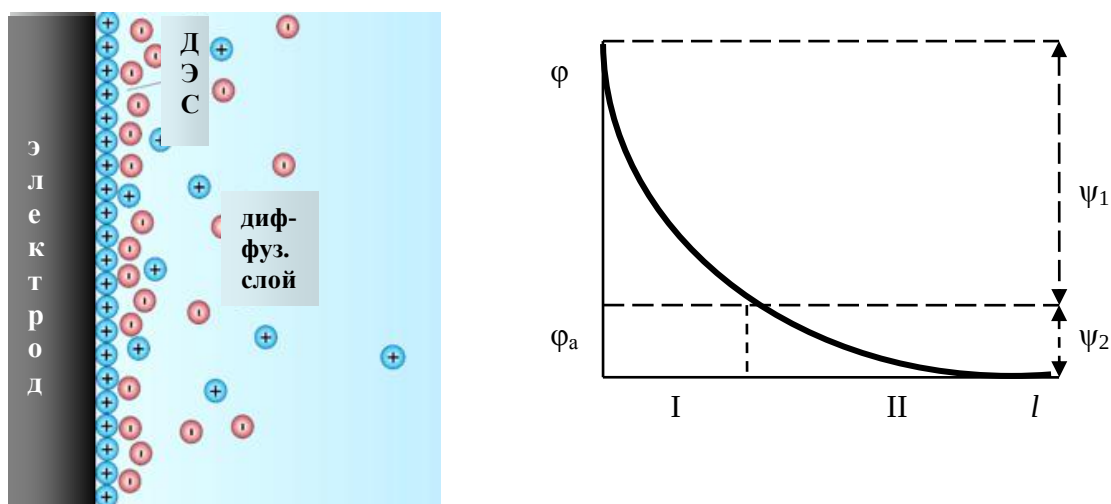


Рис. 8.2.2. Строение ДЭС

Металлы, расположенные в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, измеренных относительно СВЭ, образуют ряд напряжений (рис. 8.2.3).

| Уменьшение восстановительных свойств |       |       |    |       |    |    |       |    |       |    |       |    |       |    |       |    |       |                   |       |       |    |       |    |
|--------------------------------------|-------|-------|----|-------|----|----|-------|----|-------|----|-------|----|-------|----|-------|----|-------|-------------------|-------|-------|----|-------|----|
| $-e^-$                               | Li    | K     | Ba | Sr    | Ca | Na | Mg    | Al | Mn    | Zn | Cr    | Fe | Cd    | Co | Ni    | Sn | Pb    | (H <sub>2</sub> ) | Cu    | Ag    | Hg | Pt    | Au |
|                                      | -3,02 | -2,91 |    | -2,84 |    |    | -2,38 |    | -1,05 |    | -0,74 |    | -0,40 |    | -0,23 |    | -0,13 |                   | +0,34 | +0,85 |    | +1,50 |    |
|                                      | -2,93 | -2,89 |    | -2,71 |    |    | -1,66 |    | -0,76 |    | -0,44 |    | -0,28 |    | -0,14 |    | 0,00  |                   | +0,80 | +1,20 |    |       |    |
|                                      | +     | +     | 2+ | 2+    | 2+ | +  | 2+    | 3+ | 2+    | 2+ | 3+    | 2+ | 2+    | 2+ | 2+    | 2+ | 2+    | +                 | 2+    | +     | 2+ | 2+    | 3+ |
|                                      | Li    | K     | Ba | Sr    | Ca | Na | Mg    | Al | Mn    | Zn | Cr    | Fe | Cd    | Co | Ni    | Sn | Pb    | (2H)              | Cu    | Ag    | Hg | Pt    | Au |
| $+e^-$                               |       |       |    |       |    |    |       |    |       |    |       |    |       |    |       |    |       |                   |       |       |    |       |    |
| Усиление окислительных свойств       |       |       |    |       |    |    |       |    |       |    |       |    |       |    |       |    |       |                   |       |       |    |       |    |

Рис. 8.2.3. Стандартный ряд напряжений металлов

**Металлический электрод II рода** представляет собой металл, покрытый своей нерастворимой солью и опущенный в раствор соли, имеющий одинаковый анион с нерастворимой солью металла. Например,  $Ag^0, AgCl | KCl$  – хлоридсеребряный электрод. Основная масса подобных электродов используется в качестве электродов сравнения.

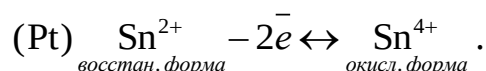
**Газовые электроды** состоят из металлического электрода, контактирующего одновременно с газом и раствором, содержащим ионы этого газа. Металлический электрод служит для подвода и отвода электронов. Так как в равновесных электродных реакциях газовых электродов участвуют газо-



образные компоненты, то электродные потенциалы этих электродов зависят от парциальных давлений газов (в атм). Например:

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}}.$$

Инертный электрод (например, платина), опущенный в раствор электролита, содержащего окисленную и восстановленную форму вещества, представляет собой **окислительно-восстановительный электрод**. Например:  $\text{Pt} | \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}$ . Равновесие на этом электроде записывается уравнением:



Потенциал окислительно-восстановительного электрода рассчитывается по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = \varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Sn}^{2+}}}.$$

Общие закономерности электрохимических процессов описываются двумя законами Фарадея.

- Количество вещества, испытавшего электрохимическое превращение на электроде, прямо пропорционально количеству прошедшего через систему электричества.
- При постоянном количестве электричества массы прореагировавших на электродах веществ относятся друг к другу как молярные массы их эквивалентов.

Однако чаще в расчетах применяется объединенный закон Фарадея:

$$m = \frac{MIt}{nF}.$$

Здесь  $m$  – масса прореагировавшего вещества, г;  $M$  – молярная масса вещества, г/моль;  $I$  – сила тока, протекающего через систему;  $\tau$  – время проведения процесса;  $n$  – число электронов, участвующих в элементарном акте реакции;  $F$  – постоянная Фарадея, Кл.

**Гальванический элемент.** Любой гальванический элемент (ГЭ) состоит из двух полуэлементов, в каждом из которых осуществляется своя ОВР. Эти устройства служат для получения электрического тока химическим путем.

Рассмотрим работу ГЭ на примере элемента Даниэля – Якоби (рис. 8.2.4).

Гальванический элемент состоит из двух электродов, погруженных в растворы электролитов. Между растворами устанавливают контакт с помощью пористой перегородки или электролитического солевого мостика, обеспечивающих электрическую проводимость между растворами электролитов, но препятствующих их взаимной диффузии.

Разомкнутый гальванический элемент находится в заторможенном неравновесном состоянии, в котором может пребывать неопределенно долго. Замыкание электродов металлическим проводником снимает торможение (смещает равновесия полуреакций на электродах), происходит перенос электронов в замыкающем проводнике (во внешней цепи) и ионов в растворах соответствующих электролитов (во внутренней цепи). Одновременно на одном из электродов протекает процесс окисления, на другом – процесс восстановления.

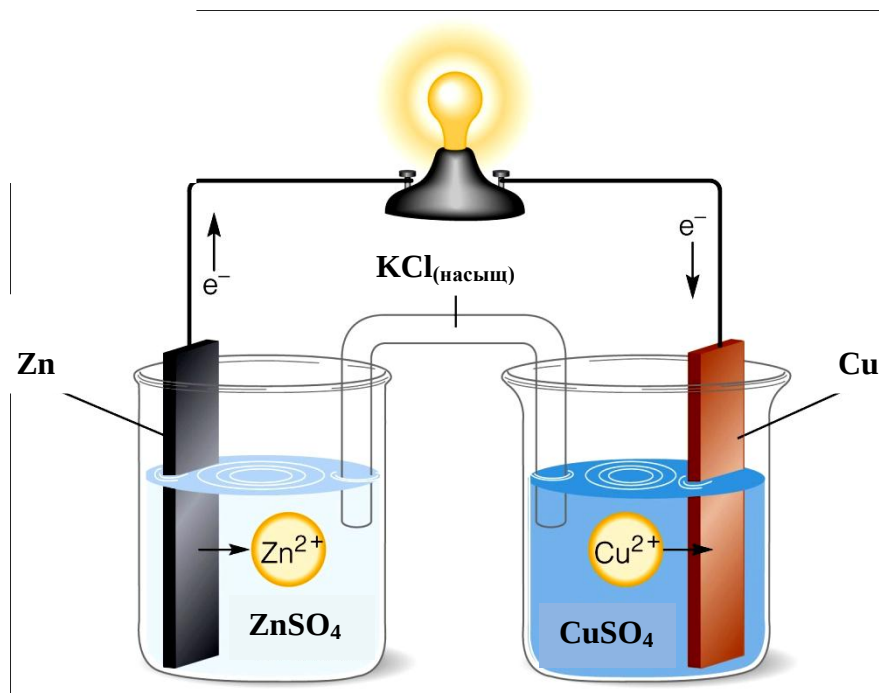


Рис. 8.2.4. Гальванический элемент Даниэля – Якоби

Необходимое условие работы ГЭ – наличие разности потенциалов электродов. Напряжение на клеммах гальванического элемента можно измерить высокоомным вольтметром напрямую, включив его во внешнюю цепь.

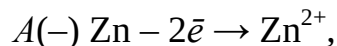
Элемент Даниэля – Якоби состоит из цинкового электрода, опущенного в раствор соли с ионами  $Zn^{2+}$  и медного электрода, опущенного в раствор собственной растворимой соли с ионами  $Cu^{2+}$ . Электроды соединены внешней цепью, которая состоит из проводника I рода и вольтметра. Растворы солей соединены (внутренней цепью) при помощи электролитического мостика.

**Анодом** считается электрод, на котором происходит процесс окисления; **катодом** – электрод, на котором идет процесс восстановления.

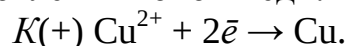
Анодом в данном гальваническом элементе является цинк, катодом служит медь, так как стандартный электродный потенциал цинка

( $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$ ) меньше, чем стандартный электродный потенциал меди ( $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$ ).

При работе этого ГЭ будут протекать следующие реакции:  
на аноде протекает процесс окисления металлического цинка:



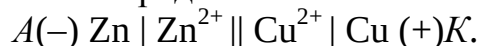
на катоде – процесс восстановления ионов меди:



Суммарное уравнение окислительно-восстановительной реакции:



Сокращенная запись схемы предложенного ГЭ:



Стоит отметить, что если одним из полуэлементов является СВЭ, его указывают в схеме только слева, вне зависимости от того, катодом он является или анодом.

Максимальная электрическая работа гальванического элемента ( $A_{\text{max}}$ ) равна произведению заряда ( $q = nF$ ), перенесенного от одного электрода к другому, на значение напряжения ГЭ ( $\varepsilon$ ):

$$A_{\text{max}} = -\Delta G_{p-\text{цнн}} = nF\varepsilon,$$

где  $\Delta G_{p-\text{цнн}}$  – изменение энергии Гиббса обратимого процесса при  $p$ ,  $T = \text{const}$ ;  $n$  – число электронов, участвующих в реакции;  $F$  – постоянная Фарадея.

Для суммарного уравнения реакции в ГЭ изменение энергии Гиббса в стандартных условиях определяется по формуле:

$$\begin{aligned} \Delta G_{p-\text{цнн}}^0 &= \Delta G_{298}^0 (\text{Zn}^{2+}) - \Delta G_{298}^0 (\text{Cu}^{2+}) = -146,50 - (66,20) = \\ &= -212,70 \text{ кДж } (-212700 \text{ Дж}). \end{aligned}$$

Используя уравнение для расчета  $A_{\text{max}}$ , можно вычислить напряжение ( $\varepsilon$ ) гальванического элемента:

$$\varepsilon^0 = -\Delta G_{p-\text{цнн}}^0 / (nF) = 212700 / (2 \cdot 96500) = 1,10 \text{ В}.$$

Это значение совпадает с величиной напряжения ГЭ, вычисленной по разности электродных потенциалов, измеряемой при разомкнутой цепи, то есть при силе тока  $I = 0$  (эту величину принято называть **электродвижущей силой (ЭДС)**). Итак,

$$\varepsilon^0 = \varphi_{\kappa}^0 - \varphi_a^0,$$

где  $\varphi_{\kappa}^0$  – стандартный электродный потенциал процесса, протекающего на катоде;  $\varphi_a^0$  – стандартный электродный потенциал процесса, протекающего на аноде.

Поскольку на аноде гальванического элемента протекает процесс окисления восстановителя, а на катоде – процесс восстановления окислителя, то

$$\varphi_a \equiv \varphi_{\text{восст-ля.}}$$

$$\varphi_{\kappa} \equiv \varphi_{\text{окисл-ля.}}$$

Для рассматриваемого гальванического элемента в стандартных условиях, когда  $a(\text{Zn}^{2+}) = a(\text{Cu}^{2+}) = 1$  моль/л, а  $T = 298$  К, напряжение рассчитывается следующим образом:

$$\varepsilon^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = +0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В.}$$

Основное условие протекания любой окислительно-восстановительной реакции в гальваническом элементе:

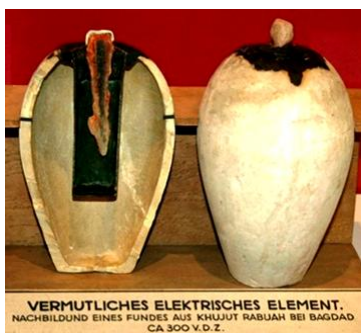
$$\varphi_{\text{окисл-ля}} > \varphi_{\text{восст-ля}}$$

**Химические источники тока (ХИТ).** Простейшим источником тока является ГЭ. Как мы уже выяснили, в нем энергия химической реакции преобразуется в электрическую работу.

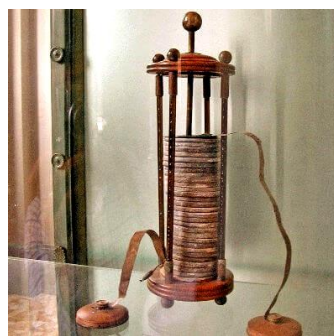
Принцип действия любого ХИТ одинаков, они отличаются только рабочим веществом и рабочими характеристиками: выходным напряжением, емкостью, возможностью перезарядки.

Предположительно, самым исторически древним химическим источником тока на сегодняшний день является так называемая «багдадская батарейка» – месопотамский артефакт, обнаруженный близ Багдада в июне 1936 года (рис. 8.2.5, а). Она представляла собой 13-сантиметровый сосуд, горлышко которого было залито битумом, с проведенным через него железным прутком со следами коррозии. Внутри сосуда находился медный цилиндр, внутри которого располагался железный стержень.

Первый химический источник тока был изобретен Алессандро Вольта еще в 1800 г. Элемент Вольта представляет собой сосуд с серной кислотой с опущенными в нее цинковой и медной пластинками, от которых идут проволочные токоотводы. Вольта собрал целую батарею из таких элементов, которая впоследствии была названа «вольтовым столбом» (рис. 8.2.5, б).



а



б

Рис 8.2.5. «Багдадская батарейка» (а) и «вольтов столб» (б)

Далее последовала целая череда изобретений, которые дали миру множество ХИТ с различными рабочими веществами, выходным напряжением, длительностью эксплуатации и ценой.

По возможности или невозможности повторного использования химические источники тока делятся следующим образом.

■ Гальванические элементы (первичные ХИТ), которые из-за необратимости протекающих в них реакций невозможно перезарядить.

■ Электрические аккумуляторы (вторичные ХИТ) – перезаряжаемые гальванические элементы, которые с помощью внешнего источника тока (зарядного устройства) можно перезарядить.

■ Топливные элементы (электрохимические генераторы) – устройства, подобные гальваническому элементу, но отличающиеся от него тем, что вещества для электрохимической реакции подаются в него извне, а продукты реакций удаляются из него, это позволяет устройству функционировать непрерывно, пока обеспечивается подача реагентов.

Следует заметить, что деление элементов на гальванические и аккумуляторы до некоторой степени условное, так как некоторые гальванические элементы, например щелочные батарейки, поддаются подзарядке, но эффективность этого процесса крайне низка.

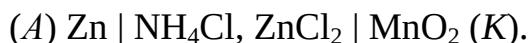
По типу используемого электролита химические источники тока делятся на:

- кислотные (свинцово-кислотный аккумулятор, свинцово-плавиковый элемент);
- щелочные (ртутно-цинковый элемент, ртутно-кадмиевый элемент, никель-цинковый аккумулятор, никель-кадмиевый аккумулятор);
- солевые (марганцево-магниевый элемент, цинк-хлорный аккумулятор).

Рассмотрим все категории ХИТ по отдельности.

**Гальванические элементы.** В 1865 г. французский химик Ж. Лекланше предложил свой гальванический элемент (элемент Лекланше), состоявший из цинкового стаканчика, заполненного водным раствором хлорида аммония или другой хлористой соли, в которую был помещена паста из  $\text{MnO}_2$  в качестве деполяризатора с угольным токоотводом. Модификация этой конструкции используется до сих пор в солевых батарейках для различных бытовых устройств.

Схема современного элемента Лекланше:



Рабочая реакция:



Свежий элемент выдает напряжение от 1,55 до 1,85 В, емкость – 30...50 Вт·ч/кг.

Одним из самых распространенных до сих пор является «щелочной» гальванический элемент. Работа щелочной батарейки основана на окислительно-восстановительной химической реакции между цинком и диоксидом марганца:

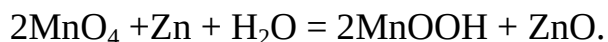


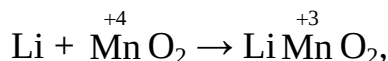
Схема элемента:



Емкость такой «батарейки» составляет 60...90 Вт·ч/кг, а выходное напряжение – 1,5 В.

Одним из самых современных вариантов ХИТ является «литиевый» гальванический элемент, в котором в качестве анода используется литий или его соединения. Рабочие вещества катода и электролита могут быть очень разными, поэтому термин «литиевый элемент» объединяет группу элементов с одинаковым материалом анода. Отличается от других элементов питания высокой продолжительностью работы и высокой стоимостью.

Элементы  $\text{Li} | \text{MnO}_2$  с твердым катодом из диоксида марганца появились на рынке первичных литиевых источников тока одними из первых. Реакция для этой системы записывается в виде:



то есть диоксид марганца восстанавливается из четырехвалентного до трехвалентного состояния с помощью лития, который внедряется в кристаллическую решетку конечного оксида. Электролитом здесь служит перхлорат лития в смешанном органическом растворителе на основе пропиленкарбоната.

Напряжение разомкнутой цепи элемента  $\text{Li} | \text{MnO}_2$  – 3,5 В, номинальное напряжение – 3 В. Емкость составляет 600...1200 Вт·ч/кг.

**Аккумуляторы.** Электрический аккумулятор это источник ЭДС многократного действия, основная специфика которого заключается в обратимости внутренних химических процессов, что обеспечивает возможность его многократного циклического использования (заряд-разряд) для накопления энергии и автономного электропитания различных электротехнических устройств и оборудования.

Разберем несколько самых распространенных.

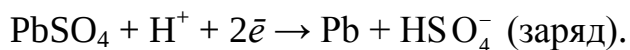
- Свинцовые аккумуляторы являются наиболее распространенными среди всех существующих в настоящее время химических источников тока. Их масштабное производство определяется как относительно низкой ценой, обусловленной сравнительной недефицитностью исходных материалов, так и разработкой разных вариантов этих аккумуляторов, отвечающих требованиям широкого круга потребителей.

В свинцово-кислотных аккумуляторных батареях электролитом является раствор серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , активным веществом положительных пластин – диоксид свинца  $\text{PbO}_2$ , отрицательных пластин – свинец.

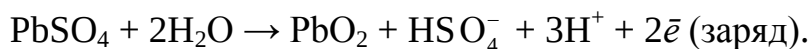
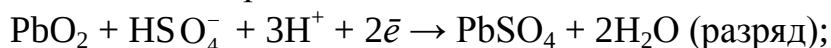
Основные процессы, проходящие на электродах, описывают следующие реакции:

На отрицательном электроде:

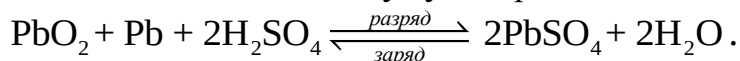




На положительном электроде:



Суммарная реакция в свинцовом аккумуляторе имеет вид:

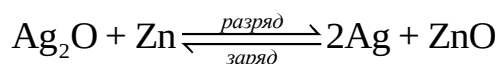


Таким образом, при разряде свинцового аккумулятора на обоих электродах формируется малорастворимый сульфат свинца и происходит сильное разбавление серной кислоты.

Напряжение разомкнутой цепи заряженного аккумулятора равно 2,05...2,15 В, в зависимости от концентрации серной кислоты. При разряде по мере разбавления электролита напряжение разомкнутой цепи аккумулятора понижается и после полного разряда становится равным 1,95...2,03 В. Емкость составляет 3...4 А·ч/кг. Зарядный ток равен 1/10 от емкости устройства.

● Активными материалами серебряно-цинковых аккумуляторов служат оксид серебра на положительном электроде и цинк – на отрицательном, электролитом при этом является раствор щелочи. Характеризуются высокими удельными энергиями и мощностью, низким саморазрядом, но весьма дороги. Серебряно-цинковые аккумуляторы имеют незначительный ресурс работы (меньшее, чем в других системах количество циклов заряда/разряда (до ста)).

При разряде-заряде серебряно-цинкового аккумулятора протекает обратимая реакция:



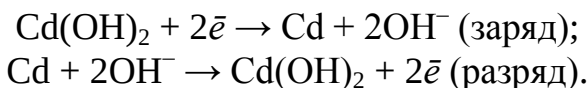
Это устройство отличается очень малым внутренним сопротивлением и большой удельной емкостью (50...70 А·ч/кг), рабочее напряжение составляет порядка 1,55 В. Одной из важнейших особенностей серебряно-цинкового аккумулятора является способность (при надлежащей конструкции) отдавать в нагрузку весьма большие токи (до 50 ампер на 1 А·ч ёмкости). Зарядный ток составляет 1/10 от емкости.

● Реагентами в никель-кадмиевых аккумуляторах служат гидроксид никеля и кадмий, электролитом – раствор КОН, поэтому они именуются щелочными аккумуляторами. Недостатком никель-кадмиевых аккумуляторов является применение токсичного кадмия.

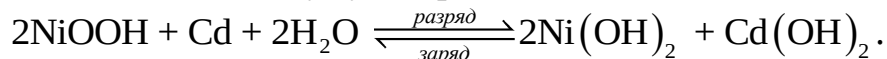
Основной процесс, происходящий на положительном оксидно-никелевом электроде в цикле заряда-разряда аккумуляторов, описывается следующим образом:



На отрицательном кадмиевом электроде аккумулятора проходит реакция:



Общая реакция в Ni-Cd аккумуляторе имеет вид:



Минимальное рабочее напряжение такого устройства составляет около 1,1 В, емкость – 3,5...8 А·ч/кг, зарядный ток равен 1/4 от емкости.

● Разработка никель-металлгидридных (Ni-MH) аккумуляторных батарей началась в 50-70-х гг. прошлого века. В результате был создан новый способ сохранения водорода в никель-водородных батареях, которые использовались в космических аппаратах.

В новом элементе водород накапливался в сплавах определенных металлов. Сплавы, абсорбирующие водород в объеме в 1000 раз больше их собственного объема, были найдены в 1960-х гг. Эти сплавы (к примеру,  $\text{LaNi}_5$ ) состоят из двух или нескольких металлов, один из которых абсорбирует водород, а другой является катализатором, способствующим диффузии атомов водорода в решетку металла. Для создания Ni-MH аккумуляторов потребовалось создание сплавов, работоспособных при малом давлении водорода и комнатной температуре. В настоящее время работа по созданию новых сплавов и технологий их обработки продолжается во всем мире. Сплавы никеля с металлами редкоземельной группы могут обеспечить до 2000 циклов заряда-разряда аккумулятора при понижении емкости отрицательного электрода не более чем на 30 %.

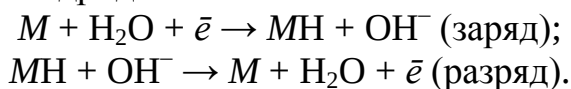
Успех распространению никель-металлгидридных аккумуляторных батарей обеспечили, высокая энергетическая плотность и нетоксичность материалов, используемых при их производстве.

В Ni-MH аккумуляторах в качестве положительного электрода используется оксидно-никелевый электрод, как и в никель-кадмиевом аккумуляторе, а электрод из сплава никеля с редкоземельными металлами, поглощающий водород, используется вместо отрицательного кадмиевого электрода (рис. 8.2.6).

На положительном оксидно-никелевом электроде Ni-MH аккумулятора протекает реакция:



На отрицательном электроде металл с абсорбированным водородом превращается в металлгидрид:



Общая реакция в Ni-MH аккумуляторе записывается в следующем виде:



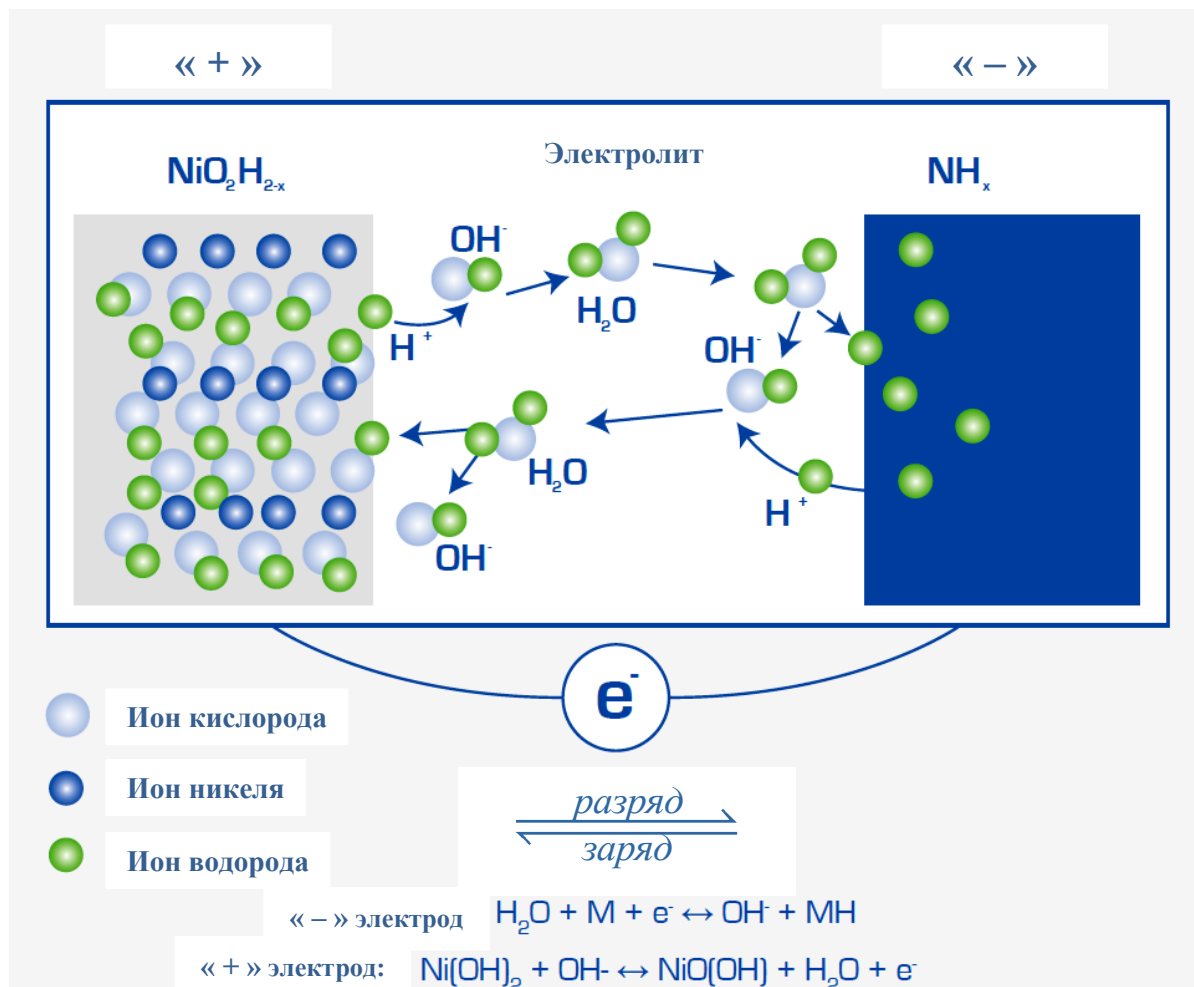
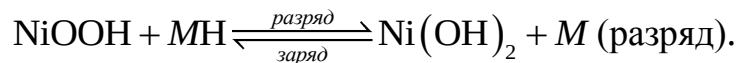


Рис. 8.2.6. Схема процессов, идущих в никель-металлгидридном аккумуляторе

Электролит в основной токообразующей реакции не участвует.

Номинальное разрядное напряжение Ni-MH составляет 1,2...1,25 В, обычное конечное напряжение – около 1 В, емкость – 5..12 А·ч/кг, зарядный ток равен 1/10 от емкости.

• Наиболее часто в мобильных устройствах (ноутбуки, мобильные телефоны и др.) применяют литий-ионные (Li-ion) аккумуляторы. Это связано с их преимуществами по сравнению с широко использовавшимися ранее никель-металлгидридными (Ni-MH) и никель-кадмиевыми (Ni-Cd) аккумуляторами.

Революцию в развитии перезаряжаемых литиевых аккумуляторов произвело сообщение о том, что в Японии разработаны аккумуляторы с отрицательным электродом из углеродных материалов. Углерод оказался весьма удобной матрицей для интеркаляции лития.

Для того чтобы напряжение аккумулятора было достаточно большим, японские исследователи использовали в качестве активного материала положительного электрода оксиды кобальта.

При разряде *Li-ion* аккумулятора происходят деинтеркаляция лития из углеродного материала (на отрицательном электроде) и интеркаляция лития в оксид (на положительном электроде). При заряде аккумулятора процессы идут в обратном направлении. Следовательно, во всей системе отсутствует металлический литий, а процессы разряда и заряда сводятся к переносу ионов лития с одного электрода на другой.

Во всех *Li-ion* аккумуляторах, доведенных до коммерциализации, отрицательный электрод изготавливается из углеродных материалов. Интеркаляция лития в углеродные материалы представляет собой сложный процесс, механизм и кинетика которого в существенной степени зависят от природы углеродного материала и природы электролита.

Углеродная матрица, применяемая в качестве анода, может иметь упорядоченную слоистую структуру, как у природного или синтетического графита, неупорядоченную аморфную или частично упорядоченную (кокс, пиролизный или мезофазный углерод, сажа и др.). Ионы лития при внедрении раздвигают слои углеродной матрицы и располагаются между ними, образуя интеркалаты разнообразной структуры. Удельный объем углеродных материалов в процессе интеркаляции-деинтеркаляции ионов лития меняется незначительно.

Кроме углеродных материалов в качестве матрицы отрицательного электрода изучаются структуры на основе олова, серебра и их сплавов, сульфиды олова, фосфориды кобальта, композиты углерода с наночастицами кремния.

В литиевых аккумуляторах выбор материала положительного электрода пока ограничен. Положительные электроды литий-ионных аккумуляторов создаются исключительно из литированных оксидов кобальта или никеля и из литий-марганцевых шпинелей.

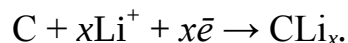
В настоящее время в качестве катодных материалов все чаще применяются материалы на основе смешанных оксидов или фосфатов. Показано, что с катодами из смешанных оксидов достигаются наилучшие характеристики аккумулятора. Осваиваются и технологии покрытий поверхности катодов тонкодисперсными оксидами.

При заряде *Li-ion* аккумулятора происходят следующие реакции (рис. 8.2.7).

На положительных пластинах:



На отрицательных пластинах:



При разряде происходят обратные реакции.

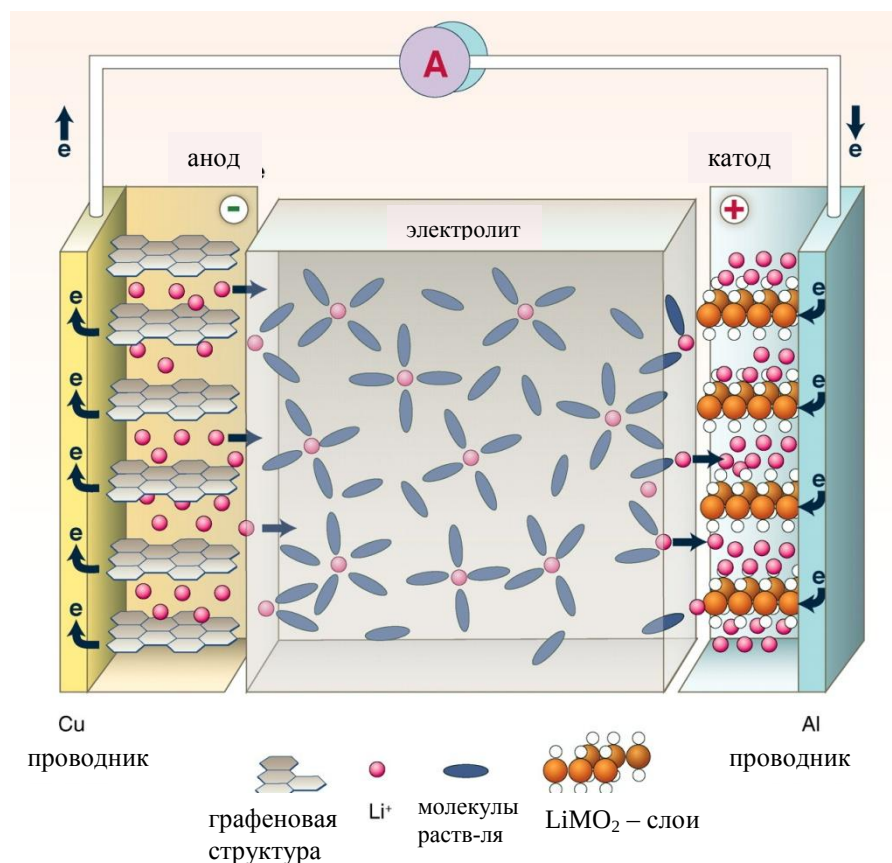


Рис. 8.2.7. Схема процессов, идущих в литий-ионном аккумуляторе

Современные *Li-ion* аккумуляторы имеют высокие удельные характеристики. Емкость около 7...20 А·ч/кг. Рабочее напряжение – 3,5...3,7 В, выдаваемый зарядный ток может достигать до 1/2 от емкости. При этом потери емкости у *Li-ion* аккумуляторов в несколько раз меньше, чем у никель-кадмиевых аккумуляторов, кроме того, они имеют огромный рабочий ресурс (500...1000 циклов).

**Топливные элементы.** Проблема преобразования химической энергии в электрическую решается также с применением окислительно-восстановительных реакций горения топлива в *топливных элементах*. Топливные элементы отличаются от аккумуляторов тем, что для их работы требуется постоянный источник топлива и кислорода, зато они могут непрерывно производить электричество в течение всего времени, пока эти вещества поставляются. Разработка миниатюрных топливных элементов может обеспечить дешевую, эффективную и многократно используемую альтернативу батареям.

В 1839 г. Уильям Гроув разработал первые топливные элементы, работавшие на водороде и кислороде. Первое коммерческое использование топливных элементов было отмечено в космических программах NASA. В настоящее время топливные элементы используются в качестве основного

и резервного источника питания для коммерческих, промышленных и жилых зданий. Они используются для питания транспортных средств, включая автомобили, автобусы, самолеты, лодки, мотоциклы и подводные лодки.

В качестве окисляющихся веществ можно применять обычное топливо – уголь, кокс, природные и искусственные горючие газы, водород, спирты и пр. В качестве окислителя обычно используются кислород или воздух.

В топливных элементах электроды разделены ионопроводящим электролитом (кислоты, щелочи, соли). Электроды, в случае применения газообразных продуктов делаются обычно из полых пористых трубок и пластин. Для эффективной работы топливных элементов используют катализаторы, которые наносят на электроды. Для водородного электрода это платиновые металлы, для кислородного – смешанные катализаторы из Co и Al или Fe, Mn и Ag. Такие топливные элементы используются в спутниках и космических кораблях (рис. 8.2.8).

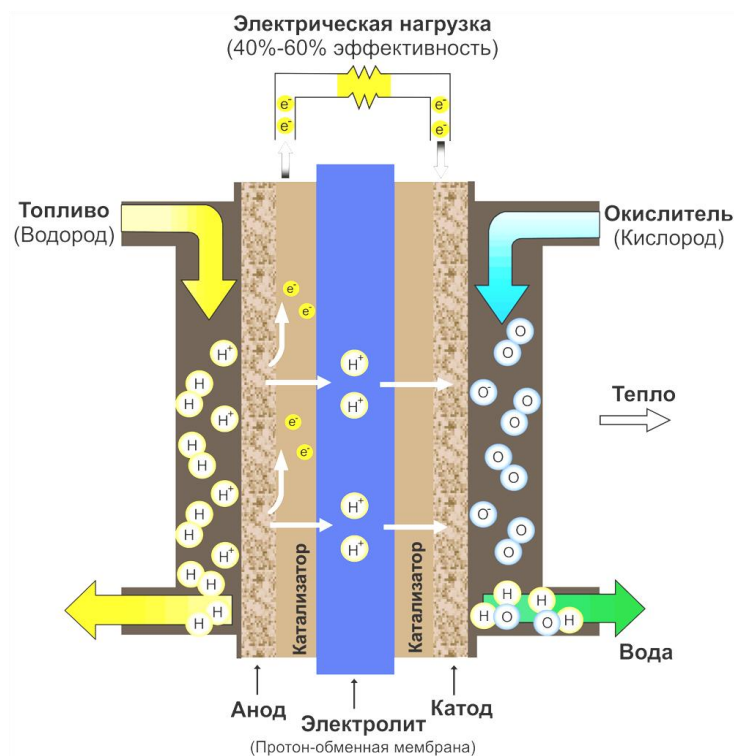
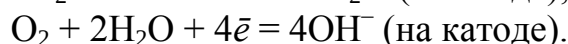
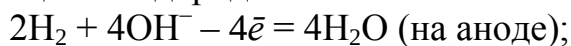
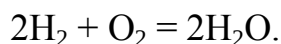


Рис. 8.2.8. Водородный топливный элемент

Реакции, протекающие в водородном топливном элементе:



Суммарно получаем:



Топливные элементы обладают рядом преимуществ перед другими ХИТ, в том числе непрерывностью действия и высоким КПД.

**Кинетика электродных процессов.** Так же, как и термодинамика, кинетика окислительно-восстановительных систем имеет свои особенности, главной из которых является зависимость скорости реакции от дополнительного параметра – разности потенциалов окислителя и восстановителя.

Равновесные потенциалы электродов могут быть определены только в условиях отсутствия тока. При прохождении электрического тока потенциалы электродов изменяются. Такое изменение называется **поляризацией**. Поляризация является следствием отставания процессов окисления на аноде и восстановления на катоде от процесса перехода электронов во внешней цепи.

Для экспериментального определения поляризации строят кривую зависимости потенциала электрода от протекающего через электрод тока. Из закона Фарадея следует, что сила тока пропорциональна количеству вещества, прореагировавшего на электроде в единицу времени, то есть скорости электрохимического процесса. Поэтому значение силы тока может быть использовано для количественной оценки скорости электрохимической реакции. Скорость гетерогенной электрохимической реакции обычно относят к единице площади поверхности. Отношение силы тока ( $I$ ) к площади поверхности электрода называют **плотностью тока  $i$** :

$$i = I/S.$$

Зависимость потенциала от плотности тока графически выражается **поляризационной кривой**.

Потенциал анода при протекании внешнего тока  $\varphi_a(i)$  (кривая I на рис. 8.2.9) за счет поляризации становится более положительным, чем теоретический потенциал анода, рассчитанный по уравнению

$$\varphi_a(i) = \varphi_{a(теор)}^0 + \Delta\varphi_a.$$

Потенциал катода при протекании внешнего тока  $\varphi_k(i)$  (кривая II) за счет поляризации становится более отрицательным

$$\varphi_k(i) = \varphi_{k(теор)}^0 - \Delta\varphi_k.$$

Величины поляризации  $\Delta\varphi_a$  и  $\Delta\varphi_k$  характеризуют торможение (поляризацию) анодного и катодного процессов соответственно. Замедленная доставка реагирующих частиц к поверхности электрода обуславливает **концентрационную поляризацию**. Уменьшить концентрационную поляризацию можно, например, перемешиванием раствора.

Изменение потенциала, обусловленное торможением самой электрохимической реакции окисления или восстановления на электродах **называется электрохимической поляризацией**, а величины поляризации  $\Delta\varphi_a$  и  $\Delta\varphi_k$  в этом случае называют **перенапряжением** и обозначают греческой буквой  $\eta$ . Таким образом, в этом случае  $\Delta\varphi_a = \eta_a$ ,  $\Delta\varphi_k = \eta_k$ :

$$\varphi_a(i) = \varphi_{a(теор)}^0 + \eta_a;$$

$$\varphi_{\kappa}(i) = \varphi_{\kappa(\text{теор})}^0 - \eta_{\kappa}.$$

Наиболее значимо перенапряжение для газовых электродов.

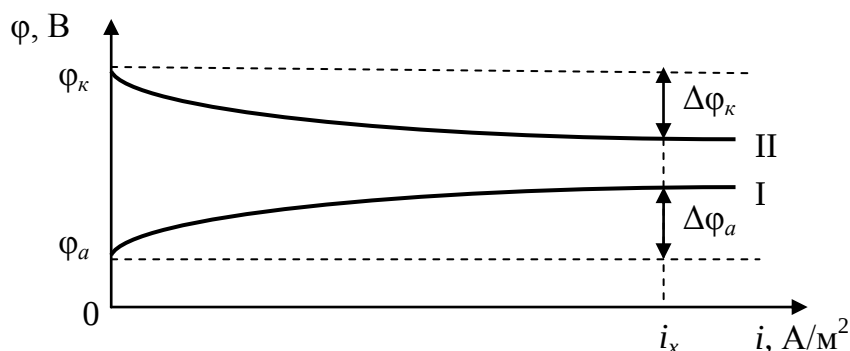


Рис. 8.2.9. Поляризационные кривые:

I – анодная поляризационная кривая; II – катодная поляризационная кривая;  
 $i_x$  – изменение плотности тока в момент времени  $x$

Поляризация наблюдается при любых электрохимических процессах (работа гальванического элемента, электрохимическая коррозия, электролиз), поэтому для подобных процессов справедливы указанные уравнения.

Чем больше величина перенапряжения, тем более заторможены процессы окисления и восстановления на электродах, тем меньше скорость этих процессов.

Практическое снижение поляризации является актуальной задачей. Электрохимическая поляризация уменьшается с применением электродов-катализаторов. Например, водородное перенапряжение можно снизить использованием электродов из платины, палладия и металлов подгруппы железа, а также увеличением температуры и концентрации реагента, оно не зависит от перемешивания электролита. Так как плотность тока при одной и той же силе тока снижается с увеличением поверхности электродов, перенапряжение может быть снижено увеличением площади электродов.

### 8.3. Электролиз

**Электролиз** – это окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при пропускании электрического тока от внешнего источника через раствор или расплав электролита. Так как электролиз – это не самопроизвольный электрохимический процесс, то для него  $\Delta G > 0$ , то есть изменение энергии Гиббса противоположно по знаку  $\Delta G$  для процессов, протекающих в ГЭ и при электрохимической коррозии. В процессе электролиза происходит превращение части электрической энергии в энергию химической реакции, поэтому электролиз соответствует обратному

процессу по отношению к работе гальванического элемента. В этом случае изменение энергии Гиббса определяется по формуле

$$\Delta G = nFU_p,$$

где  $n$  – число электронов, участвующих в процессе;  $F$  – постоянная Фарадея;  $U_p$  – разность равновесных потенциалов электродов (катода и анода).

Устройство для проведения электролиза, называемое *электролизером*, включает два (как минимум) электрода, один из них (или несколько) подсоединяется к положительному полюсу источника тока и служит анодом  $A(+)$ , на котором происходит процесс окисления. Второй электрод (или несколько) подключается к отрицательному полюсу, и служит катодом  $K(-)$ , на поверхности которого происходит процесс восстановления. При прохождении тока через такую систему изменяются потенциалы электродов электролизера (рис. 8.3.1), то есть возникает электрохимическая поляризация. При этом потенциал катода становится более отрицательным, а потенциал анода – более положительным. Вследствие этого разность потенциалов электродов при прохождении тока (напряжение разложения)

$$U_{np} = \varphi_a^i - \varphi_k^i$$

при электролизе больше, чем разность равновесных потенциалов анода и катода

$$U_p = \varphi_a^0 - \varphi_k^0.$$

**Напряжение разложения**  $U_{np}$  – это наименьшая разность потенциалов, необходимая для проведения электролиза с заметной скоростью:

$$U_{np} = (\varphi_a + \eta_a) - (\varphi_k - \eta_k).$$

Напряжение на клеммах электролизера рассчитывается следующим образом:

$$U_{эл} = U_p + \eta_a + \eta_k + I(R_1 + R_2) \text{ или } U_{эл} = U_{np} + I(R_1 + R_2),$$

где  $I$  – сила тока,  $A$ ,  $U_p$  – разность равновесных потенциалов анода и катода,  $\eta_a$ ,  $\eta_k$  – поляризации анода и катода,  $R_1$ ,  $R_2$  – омическое падение напряжения в проводниках и растворе соответственно.

Таким образом, напряжение электролизера с увеличением силы тока возрастает вследствие поляризации и омических потерь. Увеличение напряжения по сравнению с  $U_p$  приводит к большому расходу электрической энергии по сравнению с энергией, рассчитанной по уравнениям химической термодинамики. Внутреннее сопротивление электролизера можно снизить за счет применения электролита с высокой удельной электрической проводимостью, повышением температуры и уменьшением расстояния между электродами. Поляризация (концентрационная и электрохимическая) может быть снижена увеличением поверхности электродов, температуры, концентрации реагента, перемешиванием, а также уменьшением силы тока и применением электродов-катализаторов.

Большое влияние на протекание процессов электролиза оказывает природа электродов, прежде всего анодов.

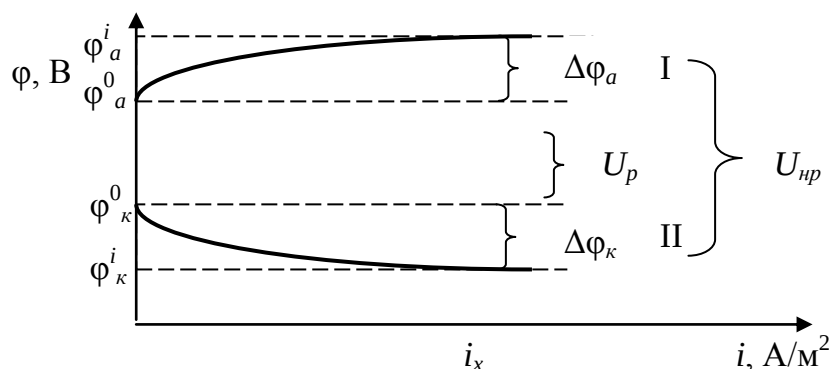


Рис. 8.3.1. Поляризация электродов при электролизе:

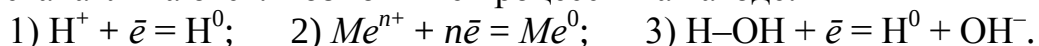
I – анодная поляризационная кривая; II – катодная поляризационная кривая;  $U_p$  – разность равновесных потенциалов;  $U_{нр}$  – напряжение разложения;  $\phi_a$  и  $\phi_\kappa$  – равновесные потенциалы анода и катода;  $\phi_a^i$  и  $\phi_\kappa^i$  – потенциалы анода и катода в процессе электролиза;  $i_x$  – изменение плотности тока в момент времени  $x$ ;  $\Delta\phi_a$  – изменение потенциала анода;  $\Delta\phi_\kappa$  – изменение потенциала катода

Различают нерастворимые (инертные) и растворимые аноды. В качестве нерастворимых анодов применяют графит, золото и платиновые металлы,  $PbO_2$ ,  $RuO_2$  и другие вещества, имеющие большие положительные значения равновесных электродных потенциалов. Некоторые металлы используются в качестве электродов только в определенных средах, например, никель и железо – в щелочных растворах, титан, тантал, нержавеющая сталь – в концентрированных кислотах.

Растворимые аноды окисляются в процессе электролиза и в виде ионов переходят в раствор электролита.

Рассмотрение электрохимических процессов в случае отсутствия перегородки между анодным и катодным пространством следует начинать с процессов окисления на аноде, так как возможно растворение (окисление) анода, переход ионов растворенного металла в катодное пространство и восстановление этих ионов на катоде.

К катоду  $K(-)$  при электролизе направляются положительно заряженные ионы (катионы  $H^+$  и  $Me^{n+}$ ) и полярные молекулы, которые ориентируются к катоду положительным полюсом, например, диполь воды  $H_2O$ . Положительные ионы или положительно заряженные части полярных молекул являются окислителями, на катоде они присоединяют электроны и восстанавливаются. Возможные процессы на катоде:



Легче всего электроны принимают ионы, с более положительным электродным потенциалом:  $Au^{3+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $H^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ . Таким образом, на катоде восстанавливается более активный окислитель. Ионы более активных металлов:  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Li^+$

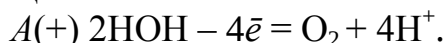


из водных растворов не восстанавливаются. Их можно получить только электролизом соответствующих расплавленных электролитов.

К аноду  $A(+)$  направляются отрицательно заряженные ионы (анионы): галогенов ( $Hal^-$ ),  $S^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  и полярные молекулы, которые ориентируются своим отрицательным полюсом относительно анода. Анод является акцептором электронов, поэтому анионы – восстановители отдают электроны на аноде и при этом окисляются. В первую очередь окисляются ионы с более отрицательным электродным потенциалом, то есть более активный восстановитель, таковыми являются анионы бескислородных кислот, далее гидроксид ионы и, наконец, анионы кислородсодержащих кислот.

Анионы можно расположить в ряд по мере уменьшения их восстановительной активности в следующем порядке:  $S^{2-}$ ,  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$  (НОН),  $N O_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $F^-$ .

Анионы, кислородсодержащих кислот ( $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ), а также ионы  $F^-$  в водных растворах не окисляются, так как электродный потенциал гидроксид-ионов полярных молекул воды более отрицателен, чем у этих ионов, и скорее всего, в водных растворах, содержащих такие анионы, на аноде будет протекать процесс окисления  $OH^-$ -ионов из воды:



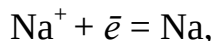
Рассмотрим для наглядности, как протекает электролиз соли  $NaCl$  в расплавленном состоянии и в нейтральном водном растворе в стандартных условиях.

Условия проведения электролиза: электроды нерастворимые (графит), для второго случая активность ионов в водном растворе примем равной 1 моль/л, среда нейтральная  $pH = 7$ , температура 298 К.

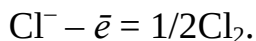
• В расплаве (рис. 8.3.2) в подвижном состоянии находятся следующие ионы:



К катоду  $K(-)$  направляются ионы  $Na^+$ :

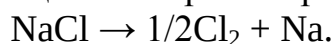


а к аноду  $A(+)$  – ионы  $Cl^-$ :



Ионы натрия восстанавливаются на катоде, стандартный электродный потенциал при этом равен  $\varphi_{Na^+/Na}^0 = -2,71$  В (если потенциальных окислителей в системе несколько, восстанавливаются сначала лучшие окислители с более высоким стандартным электродным потенциалом). На аноде окисляются хлорид-ионы  $\varphi_{2Cl^-/Cl_2}^0 = +1,36$  В.

Суммарное уравнение реакции электролиза расплава соли:



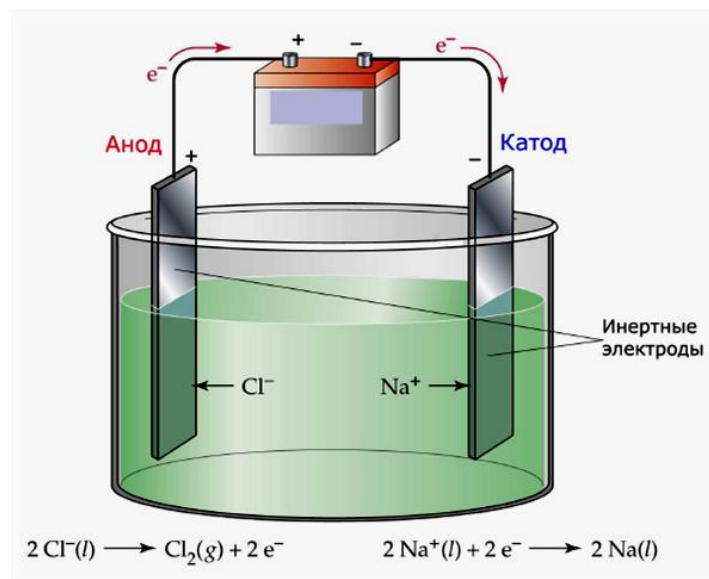
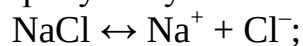


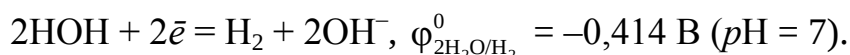
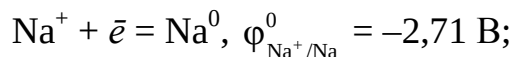
Рис. 8.3.2. Электролиз расплава хлорида натрия

• В водном растворе NaCl (рис. 8.3.3) необходимо учитывать присутствие воды, ионы которой могут окисляться на аноде и восстанавливаться на катоде. Итак, в растворе соли присутствуют ионы:



Эти ионы направляются к электродам:  $\text{Na}^+$  и  $\text{H}^+$  идут к катоду  $K(-)$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  из воды – к аноду  $A(+)$ .

Возможные процессы на катоде:

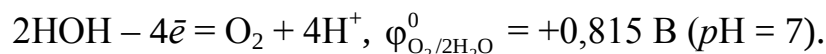
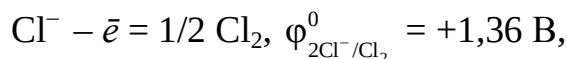


При расчете потенциала водородного электрода нужно учесть перенапряжение выделения водорода на графитовом электроде:

$$\varphi_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = \varphi_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 - \eta_{\text{H}_2(\text{графит})} = -0,414 - 0,65 = -1,064 \text{ В}.$$

На катоде, в первую очередь, будет протекать процесс с большим электродным потенциалом, то есть восстанавливается (принимает электроны) более активный окислитель. Так как,  $\varphi_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} > \varphi_{\text{Na}^+/\text{Na}}^0$ , то на катоде протекает восстановление воды.

Возможные процессы на аноде:



При расчете потенциала второго процесса (окисление кислорода из воды) нужно также учесть перенапряжение выделения кислорода на графитовом электроде:

$$\varphi_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}} = \varphi_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}}^0 + \eta_{\text{O}_2(\text{графит})} = +0,815 + 1,1 = +1,915 \text{ В.}$$

На аноде, в первую очередь, будет протекать процесс с меньшим электродным потенциалом, то есть окисляется (отдает электроны) более активный восстановитель. Так как,  $\varphi_{2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2} < \varphi_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}}$ , то на аноде протекает первый процесс.

В результате получаем суммарное уравнение реакции электролиза раствора соли:

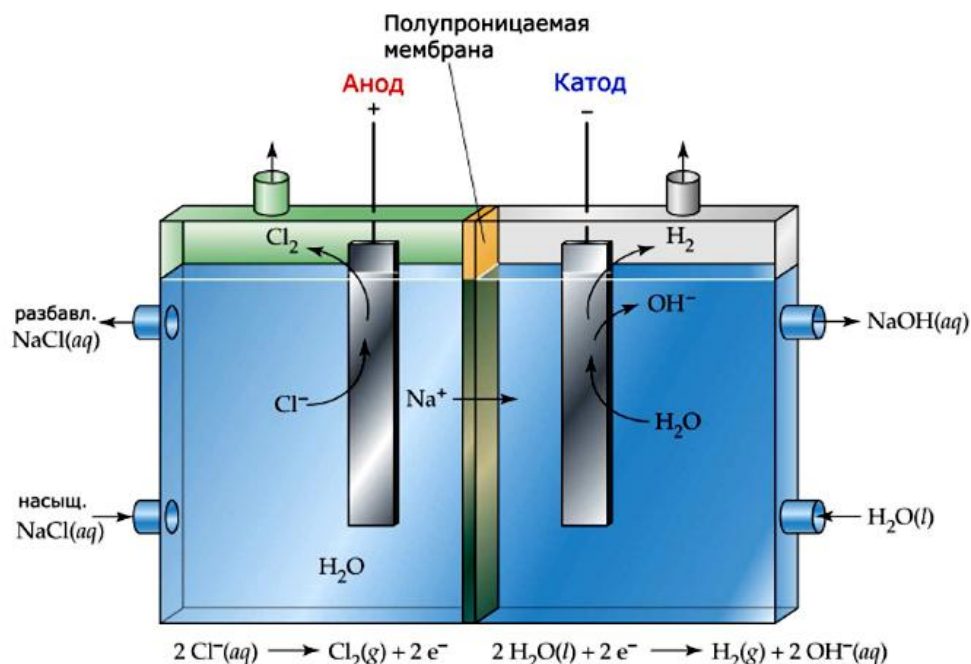
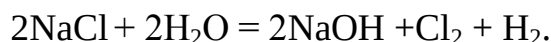


Рис. 8.3.3. Электролиз водного раствора хлорида натрия

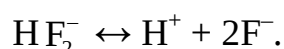
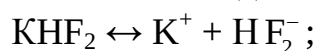
Рассмотрим еще несколько примеров.

- В водном растворе связь между молекулами HF настолько прочна, что «одноосновная» фтороводородная кислота образует кислые соли типа  $\text{KHF}_2$  с кислотным остатком  $[\text{F}-\text{H}\cdots\text{F}]^-$ .

Разберемся для начала в тонкостях электролиза гидродифторида калия  $\text{KHF}_2$  в расплавленном состоянии. Примем, что электроды используются нерастворимые (графит).

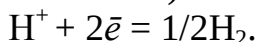
Напишем уравнения полуреакций и суммарное уравнение процесса электролиза.

В расплаве в подвижном состоянии находятся следующие ионы:

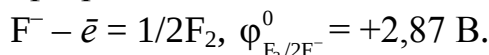


К катоду направляются  $\text{K}^+$  и  $\text{H}^+$ , тогда как к аноду мигрируют  $\text{HF}_2^-$  и  $\text{F}^-$ .

Ионы водорода восстанавливаются на катоде, так как стандартный электродный потенциал  $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,0$  В гораздо выше стандартного электродного потенциала калия в расплаве  $\varphi_{\text{K}^+/\text{K}}^0 = -2,693$  В (ионы водорода являются более активными окислителями):



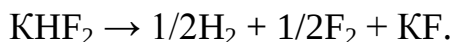
На аноде окисляются фторид-ионы:



Перенапряжение выделения фтора на графите может достигать 2,5 В [20], что совершенно точно необходимо учитывать при окончательном расчете потенциала данной полуреакции:

$$\varphi_{\text{F}_2/2\text{F}^-} = \varphi_{\text{F}_2/2\text{F}^-}^0 + \eta_{\text{F}_2(\text{графит})} = +2,87 + 2,5 = +5,37 \text{ В}.$$

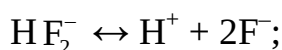
Суммарное уравнение реакции электролиза расплава соли выглядит следующим образом:



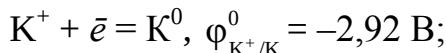
Следует отметить, что в расплав электролита на производстве постоянно добавляется  $\text{KNF}_2$ , так как продукт реакции  $\text{KF}$  имеет более высокую температуру плавления.

• Электролиз гидрофторида калия  $\text{KNF}_2$  в нейтральном водном растворе при стандартных условиях. Электроды нерастворимые (графит), активность ионов в водном растворе равна 1 моль/л, среда нейтральная  $\text{pH} = 7$ , температура 298 К.

В водном растворе  $\text{KNF}_2$  необходимо учитывать присутствие воды, ионы которой тоже могут окисляться на аноде и восстанавливаться на катоде:



К катоду направляются ионы  $\text{K}^+$  и  $\text{H}^+$ :

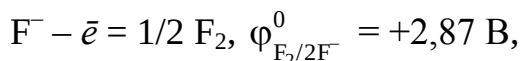


Рассчитываем потенциал водородного электрода с учетом перенапряжения выделения водорода на графитовом электроде:

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \eta_{\text{H}_2(\text{графит})} = -0,414 - 0,65 = -1,064 \text{ В}.$$

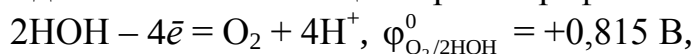
Так как,  $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} > \varphi_{\text{K}^+/\text{K}}^0$ , следует вывод, что на катоде выделяется водород.

К аноду направляются ионы  $F^-$  и  $OH^-$  из воды, то есть первым возможным процессом окисления может являться реакция окисления фторид-ионов:



$$\varphi_{F_2/2F^-} = \varphi_{F_2/2F^-}^0 + \eta_{F_2(\text{графит})} = +2,87 + 2,5 = +5,37 \text{ В}.$$

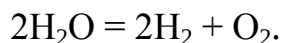
В расчете потенциала второго возможного процесса также учитываем перенапряжение выделения газа на стационарном графитовом аноде:



$$\varphi_{O_2/2HON} = \varphi_{O_2/2HON}^0 + \eta_{O_2(\text{графит})} = +0,815 + 1,1 = +1,915 \text{ В}.$$

На аноде в первую очередь протекает процесс с меньшим электродным потенциалом. Так как,  $\varphi_{O_2/2HON} < \varphi_{F_2/2F^-}$ , то на аноде протекает окисление воды.

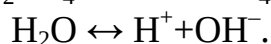
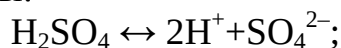
Суммарное уравнение реакции электролиза раствора в данном случае выглядит следующим образом:



Итак, в процессе электролиза раствора  $KHF_2$  претерпевает превращение только вода.

● На электрохимическое рафинирование в водном растворе серной кислоты поступил черновой никель, содержащий примеси цинка и меди. Никель использовался в качестве катода и анода. Предлагается выяснить, какие процессы будут протекать на аноде и катоде в условиях воздуха, а также какое время нужно будет потратить на проведение рафинирования чернового никеля при силе тока 1000 А, чтобы выделилось 10 кг никеля при выходе по току 0,98.

Стоит сразу отметить, что в растворе серной кислоты присутствуют ионы  $H^+$ ,  $SO_4^{2-}$  и  $OH^-$  из воды:



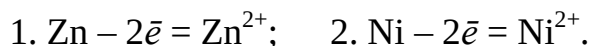
**Рафинирование** — это один из способов электрохимической очистки металла от примесей.

В качестве анода используем очищаемый металл, то есть никель с примесями Zn и Cu.

Поскольку стационарные потенциалы всех металлов соотносятся как

$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76 \text{ В} < \varphi_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,25 \text{ В} < \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,34 \text{ В},$$

то первым процессом, который будет протекать при рафинировании чернового никеля, станет окисление примесей цинка, затем — основного металла:



Примеси меди в разбавленной серной кислоте не растворяются, а выпадают в осадок (шлам) в виде частиц металла по окончании процесса.

Поскольку  $\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ В} > \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$  и концентрация ионов никеля в электролите будет явно выше, чем концентрация ионов цинка, то на катоде осадится чистый никель. Однако в начале процесса, когда в растворе отсутствуют ионы  $\text{Ni}^{2+}$ , на катоде будет выделяться водород, несмотря на то, что электродный потенциал водорода в условиях процесса электролиза, более положительный чем у никеля:

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \eta_{\text{H}_2(\text{Ni})} = 0,186 - 0,3 = -0,114 \text{ В}.$$

Таким образом, последовательность процессов на катоде будет следующая:



Согласно закону Фарадея, время рафинирования никелевого анода с примесями цинка и меди равно:

$$\tau = \frac{m_{\text{Ni}} nF}{M_{\text{Ni}} \cdot IB_{\text{Ni}}},$$

где  $\tau$  – время протекания электролиза, с;  $m_{\text{Ni}}$  – масса никеля, г;  $n$  – число электронов, принимающих участие в полуреакции;  $F$  – число Фарадея (96500 Кл/моль);  $M_{\text{Ni}}$  – молярная масса никеля, г/моль;  $I$  – сила тока, А ( $Q = I \cdot t$  количество электричества, Кл);  $B_{\text{Ni}}$  – выход вещества (никеля) по току.

В результате получаем:

$$\tau = 10000 \cdot 2 \cdot 96500 / (59 \cdot 1000 \cdot 0,98) = 33379 \text{ с}.$$

Для проведения рафинирования заявленного количества чернового никеля необходимо 9 часов 30 минут.

● Определим, сколько времени необходимо для электрохимического фрезерования в титановой заготовке канавки длиной 10 см, шириной 1 см, глубиной 0,1 см при силе тока, равной 110 А и выходе по току 91% в водном растворе поваренной соли (NaCl). Плотность титана 4,5 г/см<sup>3</sup>.

Расчет проводим согласно закону Фарадея:

$$m_{\text{Ni}} = \frac{M_{\text{Ni}} I \tau B_{\text{Ni}}}{nF}, \text{ отсюда } \tau = \frac{m_{\text{Ni}} nF}{M_{\text{Ni}} \cdot IB_{\text{Ni}}} = \frac{V_{\text{Ti}} \rho_{\text{Ti}} nF}{M_{\text{Ni}} \cdot IB_{\text{Ni}}};$$

где  $\tau$  – время электролиза, с;  $m_{\text{Ti}}$  – масса титана, г;  $M_{\text{Ti}}$  – молярная масса титана г/моль;  $I$  – сила тока, А;  $n$  – число электронов, принимающих участие в полуреакции;  $F$  – число Фарадея;  $V$  – объем канавки при фрезеровании титановой заготовки ( $V = \text{длина канавки} \times \text{ширина канавки} \times \text{глубина канавки}$ );  $\rho_{\text{Ti}}$  – плотность титана г/см<sup>3</sup>;  $B_{\text{Ti}}$  – выход вещества по току.

Итак,  $\tau = ((10 \cdot 1 \cdot 0,1) \cdot 4,5 \cdot 2 \cdot 96500) / (48 \cdot 110 \cdot 0,91) = 181 \text{ с} \approx 3 \text{ часа}.$

● Определим, какое количество кислорода выделится на аноде при электролизе раствора нитрата серебра, если на катоде выделяется 216 г серебра.

В растворе присутствуют ионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  из соли,  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  из воды.

Процесс на катоде:  $\text{K}(-) \text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}^0$ .

Процесс на аноде:  $\text{A}(+) 2\text{НОН} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ .

В первую очередь необходимо определить эквивалентное количество серебра, которое выделилось на катоде.

$$n_{\text{экв. Ag}} = m_{\text{Ag}} / M_{\text{экв. Ag}} = 216 / 108 = 2 \text{ моль.}$$

Если на катоде выделилось 2 эквивалентных моль серебра, то на аноде выделится 2 эквивалентных моль кислорода ( $M_{\text{экв. O}_2} = 32/4 = 8 \text{ г/моль}$ , а  $V_{\text{экв. O}_2} = 22,4/4 = 5,6 \text{ л/моль}$ ), тогда:

$$m_{\text{O}_2} = n_{\text{экв. O}_2} \cdot M_{\text{экв. O}_2} = 2 \cdot 8 = 16 \text{ г;}$$

$$V_{\text{O}_2} = n_{\text{экв. O}_2} \cdot V_{\text{экв. O}_2} = 2 \cdot 5,6 = 11,2 \text{ л.}$$

## 8.4. Коррозия металлов

Под **коррозией металлов** подразумевается самопроизвольное разрушение металлов в результате физико-химического взаимодействия с окружающей средой.

Существует множество классификаций и видов коррозии.

По механизму процесса различают два типа коррозии металлов: химическую и электрохимическую.

По характеру разрушения:

- точечная, пятнистая, сплошная (поверхностные типы);
- язвенная (питтинг), распространяющаяся вглубь металла; межкристаллитная, протекающая по границам кристаллических зерен.

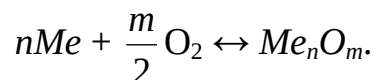
Внешне язвенная и межкристаллитная коррозии практически не отличаются от местной – точечной. Тем опаснее эти виды коррозии, создающие впечатление возникновения несерьезных мелких повреждений, тогда как в это время разрушается полностью весь металлический каркас конструкции.

Описано и изучено множество других видов коррозии: газовая, атмосферная, почвенная, био и так далее. Все они могут быть разделены на две категории, согласно механизму их протекания – химическому или электрохимическому.

**Химическая коррозия.** Химическая коррозия представляет собой самопроизвольное разрушение металлов при повышенных температурах в среде окислительного газа (например, кислорода или галогенов) или при различных внешних условиях в жидких неэлектролитах. Механизм процессов коррозии этого типа сводится к окислительно-восстановительной реакции, в результате которой электроны переходят непосредственно от частиц восстановителя (металла) к частицам окислителя из окружающей

среды, то есть процессы окисления и восстановления не разделены пространственно.

Уравнение реакции окисления металлов кислородом при повышенных температурах можно записать в общем виде:



Эта реакция в соответствии с законами химической термодинамики может самопроизвольно протекать при условии, что изменение энергии Гиббса меньше нуля:  $\Delta G^0 < 0$ . Так как по определению изменение энергии Гиббса образования простых веществ равно нулю, то  $\Delta G^0$  процесса окисления металлов равна  $\Delta_f G_{298}^0$  образования соответствующих оксидов. В основном, для всех металлов  $\Delta_f G_{298}^0$  их оксидов меньше нуля, что говорит о возможности протекания реакции окисления металла при атмосферном давлении кислорода.

Первой стадией процесса окисления металла кислородом является адсорбция кислорода на поверхности металла. Адсорбция при наличии сродства между металлом и кислородом переходит в химическое взаимодействие с образованием оксидных пленок. Образование пленок на металлах приводит к самоторможению коррозионного процесса, если продукты коррозии обладают защитными свойствами (если происходит *пассивация*).

Образующиеся на поверхности металла оксидные пленки условно делятся по толщине на:

- тонкие –  $\delta = 0,2 \dots 40$  нм;
- средние –  $\delta = 40 \dots 500$  нм;
- толстые –  $\delta > 500$  нм.

Тонкие пленки являются продуктами начальной стадии окисления. Наблюдаются и изучаются с помощью специальных инструментальных методов (растровая электронная микроскопия).

Видимая часть светового спектра лежит в пределах 368...732 нм, поэтому средние пленки могут исследоваться оптическими методами по цветам побежалости (интерферометрия), а также рентгеноструктурным анализом.

Толстые пленки изучаются обычно весовыми методами.

Свойства оксидных пленок в отношении коррозии были обобщены правилом Пиллинга и Бедворта (1923 г.): защитными свойствами обладают те оксиды, молярный объем которых превышает объем израсходованного металла.

Характеристический коэффициент Пиллинга – Бедворта рассчитывается как:



$$K_{ПБ} = \frac{M_{окс} \cdot \rho_{Me}}{A_{Me} \cdot n \cdot \rho_{окс}} = \frac{V_{окс}}{V_{Me}},$$

где  $M_{окс}$  – относительная молекулярная масса оксида;  $A_{Me}$  – относительная атомная масса металла;  $n$  – число атомов металла в формуле оксида;  $\rho_{Me}$  и  $\rho_{окс}$  – плотность металла и оксида;  $V_{окс}$  и  $V_{Me}$  – объем оксида и металла.

При  $K_{ПБ} < 1$  образуются оксиды, которые в принципе не могут играть защитную роль, так как не закрывают всей поверхности металла, доступной для окисления, и коррозия определяется скоростью чисто химической реакции.

Как показывает практика, защитными свойствами обладают оксиды с  $K_{ПБ} = 1,2 \dots 2,5$  (табл. 8.4.1).

При  $K_{ПБ} > 2,5$  пленки являются с одной стороны слабо связанными с подложкой, с другой – трещиноватыми за счет внутренних напряжений. Кроме того они, как правило, летучи.

Таблица 8.4.1

Коэффициенты Пиллинга – Бедворта  $K_{ПБ}$  оксидов

| Вещество                       | A / M,<br>г · моль <sup>-1</sup> | ρ,<br>г · см <sup>-3</sup> | $K_{ПБ}$ | Вещество                       | A / M,<br>г · моль <sup>-1</sup> | ρ,<br>г · см <sup>-3</sup> | $K_{ПБ}$ |
|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------|----------|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------|----------|
| Na                             | 22,98                            | 0,971                      |          | Cr                             | 52,00                            | 7,160                      |          |
| Na <sub>2</sub> O              | 61,96                            | 1,403                      | 0,933    | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 152,00                           | 5,210                      | 2,009    |
| Ca                             | 40,08                            | 1,550                      |          | V                              | 50,94                            | 6,100                      |          |
| CaO                            | 56,08                            | 3,370                      | 0,644    | V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 149,88                           | 4,870                      | 1,843    |
| Al                             | 26,98                            | 2,710                      |          | Fe                             | 55,85                            | 7,860                      |          |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 101,96                           | 3,970                      | 1,290    | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 159,70                           | 5,240                      | 2,145    |
| Ti                             | 47,90                            | 4,500                      |          | W                              | 183,85                           | 19,230                     |          |
| TiO <sub>2</sub>               | 79,90                            | 3,830                      | 1,960    | WO <sub>3</sub>                | 231,85                           | 6,470                      | 3,748    |

В подавляющем большинстве случаев  $K_{ПБ} \approx 1,2 \dots 2,2$ , то есть образующиеся оксиды обладают защитными свойствами.

При образовании монолитной пленки продуктов коррозии контроль за общей скоростью процесса принадлежит той стадии, для которой характерна наименьшая скорость диффузии.

В случае  $K_{ПБ} < 1$  скорость коррозии определяется скоростью химической реакции, то есть скоростью взаимодействия металла с окислителем. Такой контроль называется кинетическим. При кинетическом контроле  $\Delta m$  (прирост массы образца в процессе окисления) является линейной функцией времени окисления  $\tau$

$$\Delta m = m_0 + k\tau,$$

где  $k$  – константа скорости реакции;  $m_0$  – начальная масса оксида.

При диффузионном контроле реакции окисления металла зависимость прироста массы металла от времени опыта определяется уравнением:

$$\ln \frac{\Delta m}{S} = \frac{1}{2} \ln k' + \frac{1}{2} \ln \tau,$$

где  $\Delta m$  – привес массы, г;  $S$  – площадь, через которую диффундирует вещество в реакции, см<sup>2</sup>;  $\tau$  – время, с;  $k'$  – константа скорости реакции.

Различают две основные группы факторов, влияющих на процесс коррозии: внутренние и внешние.

К внутренним факторам газовой коррозии следует отнести следующие.

- Природа (свойства) металла (сплава).

Этот фактор является важнейшим: именно свойства металла, такие как электронная структура, потенциалы ионизации и сродство к электрону, магнитная восприимчивость и так далее определяют особенности взаимодействия металла с окислителями.

- Фазовый (структурный) состав.

Дефекты, имеющиеся в объеме кристалла, в процессе окисления выходят на границу раздела, где и концентрируются. Таким образом, граница раздела между кристаллитами становится энергетически более обогащенной и более реакционно-способной. Это является причиной межкристаллитной и питтинговой коррозии (не только химической, но и электрохимической).

- Механические напряжения.

Любое искажение кристаллической решетки приводит к увеличению количества ее дефектов. Именно это происходит при механической обработке металлов (прокат,ковка, протяжка, токарная или фрезерная обработка и так далее). Увеличение количества дефектов неизбежно приводит к росту числа активных участков и, следовательно, к возрастанию скорости коррозии.

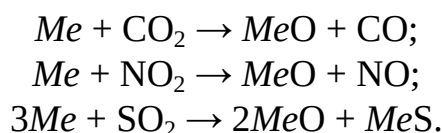
- Остаточные деформации.

Остаточные деформации всегда возникают при неравномерном нагреве изделия и некоторых операциях с ним, например, при сварке. Они также увеличивают скорость коррозии металлов и сплавов вследствие роста числа дефектов кристаллической решетки.

К внешним факторам коррозии относятся следующие.

- Состав и состояние газовой среды.

Сухой, чистый воздух содержит (об. %): N<sub>2</sub> – 78,09; O<sub>2</sub> – 20,95; CO<sub>2</sub> – 0,032; Ar – 0,932; суммарно Ne, He, Kr – 0,0024. Локально (вблизи промышленных предприятий) состав воздуха существенно отличается от стандартного. В нем присутствуют, зачастую в количествах гораздо выше ПДК такие примеси, как CO, NO, NO<sub>2</sub>, HCl, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> и так далее. При повышенной температуре металлы могут взаимодействовать с этими примесями:



Константы скорости подобных реакций различны, различны и свойства образующихся пленок. Так, скорости окисления Fe, Co, Ni возрастают в ряду  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$ . Медь устойчива в  $\text{SO}_2$ , но неустойчива в  $\text{O}_2$ . Железо неустойчиво во всех средах, а Cr устойчив.

#### ■ Температура.

При кинетическом и диффузионном контроле аналитическая температурная зависимость имеет одинаковый вид

$$v = \frac{\Delta m}{S \cdot \rho \cdot \Delta \tau} = A \cdot e^{-\frac{\Delta E_a}{RT}}.$$

Здесь  $v$  – скорость коррозии;  $\Delta m$  – привес массы образца в результате коррозии;  $S$  – рабочая площадь образца;  $\rho$  – плотность образующегося оксида;  $\Delta \tau$  – время опыта;  $\Delta E_a$  – энергия активации процесса.

Это уравнение является *основным уравнением газовой коррозии*. По величинам  $A$  и  $\Delta E_a$  можно сделать вывод о типе контроля и возможных способах защиты от коррозии.

#### ■ Темп температурного режима.

Коэффициенты теплового расширения металлов и оксидов существенно различаются. Поэтому при резком повышении температуры, как правило, происходят либо отслаивание пленки от металла, либо растрескивания пленки. И то, и другое ведет к увеличению скорости коррозии. Аналогичная ситуация может наблюдаться и при охлаждении.

**Электрохимическая коррозия.** *Электрохимическая коррозия* металлов представляет собой самопроизвольное разрушение металлов в средах, проводящих электрический ток. При электрохимической коррозии процесс взаимодействия металла с окислителем включает анодное растворение металла и катодное восстановление окислителя. Окислительный (анодный) и восстановительный (катодный) процессы пространственно разделены. В этом случае переход зарядов происходит не хаотически, а направленно. В этом и заключается принципиальное различие между химической и электрохимической коррозией.

Электрохимическая коррозия протекает: а) в электролитах – в водных растворах солей, кислот, щелочей, в морской воде, в расплавах солей и щелочей; б) в атмосфере любого влажного газа; в) в почве.

Самопроизвольное протекание процесса электрохимической коррозии сопровождается уменьшением энергии Гиббса системы ( $\Delta G^\circ < 0$ ).

При электрохимической коррозии металлов для расчетов процессов, протекающих на анодных и катодных участках корродирующего металла,

удобно пользоваться электрохимическими данными – справочными стандартными электродными потенциалами, таблицами перенапряжений и т. д.

По механизму протекания электрохимическая коррозия существенно отличается от химической, и по существу обеспечивается работой микрогальванических элементов. Схематически растворение металла (коррозию) в растворах электролитов можно рассматривать как результат действия большого количества микроскопических короткозамкнутых гальванических элементов, у которых анодные и катодные процессы локализуются на различных участках корродирующей поверхности металла, соприкасающейся с электролитом, и постоянно чередуются.

В основе работы коррозионных гальванических элементов лежат следующие факторы.

- Наличие адсорбционной пленки влаги (толщина 1...5 монослоев) или макропленки (за счет дождя, росы, тумана). Адсорбционной пленкой воды покрыто все при обычных условиях. Влага растворяет газы, содержащиеся в воздухе. При этом  $pH$  становится равным 4...5.

- Контакт разнородных металлов (в сплавах – кристаллитов) (рис. 8.4.1).

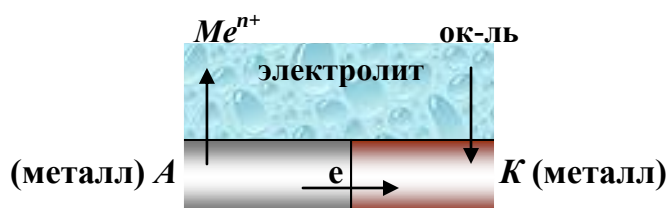
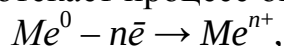


Рис 8.4.1. Схема коррозии при контакте двух металлов

- Энергетическая неоднородность границ раздела (шероховатость поверхности, неметаллические включения в металле – оксиды, сульфиды, карбиды и так далее, термические напряжения, остаточные деформации и тому подобное).

Как и в любом гальваническом элементе окислительно-восстановительные реакции при электрохимической коррозии могут протекать в том случае, если  $\varphi_{\text{окисл-ля.}} > \varphi_{\text{восст-ля.}}$ . Причина электрохимической коррозии – наличие в окружающей среде окислителя с более положительным электродным потенциалом, чем электродный потенциал металла.

На анодных участках короткозамкнутых коррозионных микрогальванических элементов всегда протекает процесс окисления металлов:



на катодных – восстановление окислителя. Окислителями при коррозии служат молекулы кислорода  $O_2$ , хлора  $Cl_2$ , ионы  $H^+$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $NO_3^-$  и др.

Процессы коррозии металлов, у которых на катодных участках осуществляется процесс восстановления (ионизация) кислорода, растворенного в электролите, называют процессами **коррозии металлов с кислородной деполяризацией**. С кислородной деполяризацией корродируют металлы, находящиеся во влажной атмосфере; металлы, соприкасающиеся с водой и нейтральными водными растворами солей; металлы, находящиеся в грунте.

Катодный процесс коррозии металлов с кислородной деполяризацией включает следующие последовательные стадии:

- 1 – растворение кислорода воздуха в электролите;
- 2 – диффузию молекул растворенного кислорода в объеме электролита к катодным участкам корродирующего металла;
- 3 – восстановление (ионизацию) кислорода:

а) в нейтральных и щелочных растворах



б) в кислых растворах



- 4 – диффузию и перенос ионов  $\text{OH}^-$  от катодных участков корродирующего металла вглубь раствора.

В большинстве случаев наиболее медленной (затрудненной) стадией катодного процесса является диффузия молекул растворенного кислорода к поверхности металла.

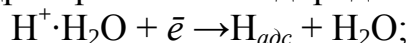
Процесс коррозии металлов с кислородной деполяризацией возможен, если

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0} < \varphi_{\text{O}_2/4\text{OH}^-}.$$

Процессы коррозии металлов, у которых на катодных участках осуществляется процесс восстановления ионов водорода, принято называть **коррозией металлов с водородной деполяризацией**. С водородной деполяризацией корродируют металлы, соприкасающиеся с растворами кислот, например, стальные железнодорожные цистерны, в которых перевозят кислоты, металлические баки и различные аппараты на химических заводах, металлическое оборудование цехов гальванических покрытий и так далее.

Катодный процесс коррозии металлов с водородной деполяризацией в кислых средах включает следующие стадии.

- 1 – диффузию (подвод) гидратированных ионов водорода  $\text{H}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$  к катодным участкам корродирующего металла;
- 2 – восстановление гидратированных водородных ионов:

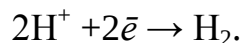


- 3 – рекомбинацию (моляризацию) адсорбированных на металле атомов водорода:



4 – диффузию и перенос молекулярного водорода от катодных участков вглубь раствора, а затем его выделение в атмосферу.

Как правило, самой медленной стадией сложного электрохимического процесса восстановления водорода является вторая, то есть восстановление гидратированных водородных ионов. Упрощенно уравнение второй стадии можно представить так:



Скорость катодного процесса выделения водорода возрастает с увеличением температуры и концентрации ионов водорода (низкий  $p\text{H}$ ). На скорость этого процесса заметно влияет природа катодных участков. Чем ниже перенапряжение выделения водорода на катодных участках, чем больше площадь катодных участков и большее число микрокатодов на поверхности металла, тем больше скорость восстановления ионов водорода, а значит и больше скорость растворения анодных участков корродирующей поверхности металла.

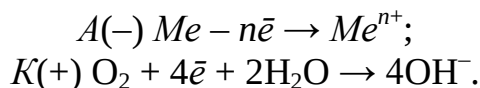
При большой затрудненности реакции рекомбинации атомов водорода (третья стадия) увеличивается возможность растворения  $\text{H}_{\text{адс}}$  в металле с последующей диффузией водорода вглубь металла, что может привести к появлению водородной хрупкости. Процесс коррозии металла с водородной деполяризацией возможен, если

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0} < \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}.$$

Рассмотрим процессы, протекающие при атмосферной коррозии металла, если на поверхности металла имеются неровности, царапины, щели (так называемая **коррозия при неравномерной аэрации**, то есть коррозия при неравномерном доступе кислорода воздуха).

Во влажной атмосфере на поверхности металла конденсируются водяные пары. В образовавшейся пленке влаги растворяются газы, жидкости и твердые вещества из воздуха, в результате чего раствор становится электропроводным и коррозия протекает по электрохимическому механизму.

Восстановитель – металл, окислитель – растворенный кислород  $\varphi_{\text{O}_2/4\text{OH}^-} = +0,805 \text{ В}$  (рис. 8.4.2). Как мы установили ранее, коррозия возможна, если  $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0} < \varphi_{\text{O}_2/4\text{OH}^-}$ . Коррозионный процесс при этом описывается уравнениями:



Обсудим распределение катодных и анодных участков на поверхности металла.

Для процесса восстановления  $\text{O}_2$  наиболее медленной является стадия диффузии молекул растворенного в воде кислорода или кислорода из воздуха к поверхности металла.

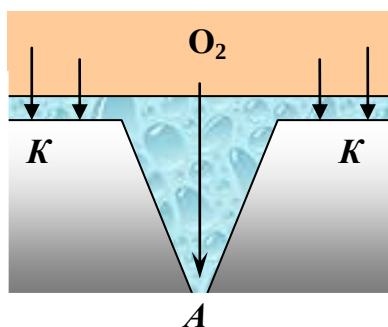
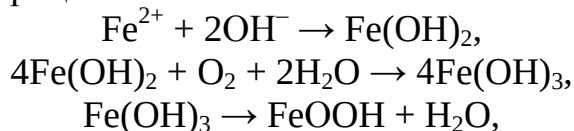


Рис. 8.4.2. Схема коррозии при неравномерной аэрации

Поэтому там, где слой электролита наиболее тонок, концентрация кислорода выше, и катодный процесс на таких участках будет протекать с наибольшей скоростью.

В данном случае такими участками будут участки поверхности около щели. В растворе на этих участках будут накапливаться продукты катодного процесса —

$\text{OH}^-$ -ионы. Металл в глубине щели, где катодный процесс затруднен, становится анодом и разрушается. Там накапливаются продукты анодного процесса  $\text{Me}^{n+}$ -ионы. Если корродирует сталь, в результате протекающих в растворе вторичных процессов:



образуется обычный продукт атмосферной коррозии железа — ржавчина, состоящая в основном из метацианооксида железа (III)  $\text{FeOOH}$ .

Итак, в данном случае причиной разделения катодных и анодных участков является неодинаковый доступ кислорода воздуха к различным участкам поверхности корродирующего металла, то есть неравномерная аэрация.

Рассмотрим еще несколько случаев коррозионных процессов.

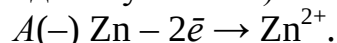
• Выясним, какие из нижеперечисленных металлов:

а) Zn; б) Fe; в) Cu; г) Cd; д) Ag — способны подвергаться коррозии в соляной кислоте.

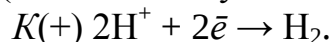
Коррозия должна протекать по электрохимическому механизму, так как соляная кислота — сильный электролит. В соляной кислоте окислителем является ион  $\text{H}^+$ . Определяем возможность коррозии, сравнивая стандартные электродные потенциалы всех перечисленных выше металлов ( $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$ ;  $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$ ;  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$ ;  $\varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = -0,4 \text{ В}$ ;  $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,8 \text{ В}$ ) с электродным потенциалом окислителя. При  $p\text{H} = 0$  (кислая среда) в стандартных условиях ( $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$ )  $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,0 \text{ В}$ . Следовательно, коррозии будут подвергаться все металлы, у которых  $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 < 0$ . Это цинк, железо и кадмий. Устойчивы к коррозии в соляной кислоте будут медь и серебро.

В качестве примера рассмотрим, какие процессы будут протекать при коррозии цинка в соляной кислоте.

Процесс окисления (на анодных участках):



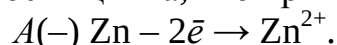
Процесс восстановления (на катодных участках):



Анодные и катодные участки располагаются на поверхности цинка. Скорость анодного процесса велика (для металлических электродов перенапряжение процесса растворения металла  $\eta_{\text{Me}}$  мало). Напротив, скорость катодного процесса незначительна, о чем говорит большая величина перенапряжения выделения водорода на цинке  $\eta_{\text{H}_2(\text{Zn})} = 0,83 \text{ В}$ . Поэтому чистый цинк растворяется в кислотах медленно.

- Рассмотрим, какие процессы протекают при коррозии цинка в контакте с железом в соляной кислоте в условиях воздуха.

На поверхности раздела металл-раствор имеются участки металлического цинка и металлического железа. Определим, какой металл легче окисляется. С термодинамической точки зрения цинк окисляется легче, чем железо, на что указывает сравнение их стандартных электродных потенциалов:  $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$ ,  $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$ . Поэтому процесс окисления локализуется на поверхности цинка, что приводит к его разрушению:



Окислитель – ион  $\text{H}^+$  из раствора соляной кислоты. Сравнивая электродные потенциалы окислителя и восстановителя, видно, что

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = +0,186 \text{ В} > \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В},$$

то есть процесс коррозии цинка возможен.

Катодный процесс восстановления ионов водорода  $K(+) 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$  локализуется там, где он протекает с наибольшей скоростью, то есть на металле, обеспечивающем наименьшее перенапряжение выделения водорода:  $\eta_{\text{H}_2(\text{Zn})} = 0,83 \text{ В}$ ;  $\eta_{\text{H}_2(\text{Fe})} = 0,36 \text{ В}$ .

Сравниваем электродные потенциалы окислителя, то есть катодного процесса восстановления ионов водорода на железе и на цинке:

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2(\text{Fe})} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} - \eta_{\text{H}_2(\text{Fe})} = 0,186 - 0,36 = -0,174 \text{ В},$$

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2(\text{Zn})} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} - \eta_{\text{H}_2(\text{Zn})} = 0,186 - 0,83 = -0,644 \text{ В}.$$

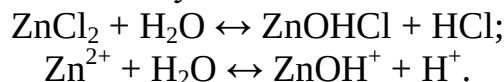
Поскольку электродный потенциал процесса восстановления окислителя на железе более положителен, то катодный процесс (восстановление водорода) локализуется на железе. Скорость катодного процесса на железе выше, чем на цинке, поэтому общая скорость коррозии цинка в контакте с железом в кислой среде намного выше, чем для системы, содержащей только чистый цинк.

- Коррозия железа в растворе соли  $\text{ZnCl}_2$  протекает с водородной депполяризацией. Стандартный электродный потенциал возможного окислителя



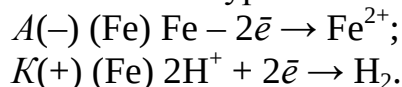
– ионов цинка  $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76$  В более отрицателен, чем электродный потенциал явного восстановителя – металлического железа  $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44$  В, поэтому железо не восстанавливает металлический цинк из данного раствора.

Соль  $\text{ZnCl}_2$ , образованная сильной кислотой и слабым основанием, подвергается гидролизу по катиону:



Вследствие гидролиза соли  $\text{ZnCl}_2$  среда становится кислой,  $\text{pH} < 7$ . В кислой среде окислителем является ион  $\text{H}^+$ . Электродный потенциал окислителя в атмосфере воздуха  $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = +0,186$  В больше потенциала восстановителя – железа  $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44$  В, поэтому, коррозия железа в растворе  $\text{ZnCl}_2$  термодинамически возможна.

Коррозионный процесс описывается уравнениями:

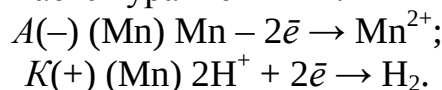


Анодные и катодные участки локализуются на железе.

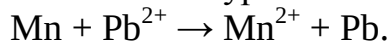
● Рассмотрим, какие процессы протекают при коррозии марганца в соляной кислоте, также влияние на коррозию добавления в систему раствора соли  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  в кислоту.

Восстановитель – марганец  $\varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 = -1,18$  В, окислитель – ионы водорода кислоты  $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = +0,186$  В. Коррозия термодинамически возможна, так как  $\varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 < \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$ .

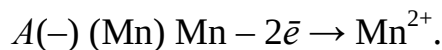
Анодные и катодные участки локализуются сначала на марганце. Коррозионный процесс описывается уравнениями:



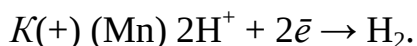
При добавлении в среду посторонней соли металлический марганец начинает вытеснять из раствора соли  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  металлический свинец, так как  $\varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 = -1,18$  В  $< \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13$  В. Протекающая окислительно-восстановительная реакция описывается уравнением:



Губчатая пленка металлического свинца на поверхности марганца с одной стороны экранирует марганец от действия окружающей среды (кислоты), а с другой стороны способствует возникновению локального микророгольванического элемента  $\text{Mn} | \text{H}^+ | \text{Pb}$ . При этом марганец работает анодом и растворяется:



Катодный процесс идет с большей скоростью тоже на марганце, так как  $\eta_{\text{H}_2(\text{Mn})} = 0,5 \text{ В} \ll \eta_{\text{H}_2(\text{Pb})} = 1,23 \text{ В}$ :



Но, поскольку поверхность марганца экранирована металлическим свинцом, а скорость выделения водорода на свинце очень мала, то в целом скорость коррозии марганца в соляной кислоте при добавлении раствора нитрата свинца резко уменьшается.

**Методы защиты металлов от коррозии.** Для большинства металлов термодинамически устойчивым является окисленное (ионное) состояние, в которое они неизбежно переходят с течением времени. Используя разнообразные методы можно замедлить этот процесс, но ликвидировать полностью невозможно.

Существуют следующие методы защиты от коррозии:

- модифицирование коррозионной среды;
- модифицирование металла (сплава);
- нанесение неметаллических покрытий;
- нанесение металлических покрытий;
- электрохимическая защита.

Некоторые методы защиты используются в случае химической коррозии, некоторые действенны для обоих механизмов.

Рассмотрим некоторые методы.

- Сопротивление металла коррозии можно существенно увеличить путем нанесения на металл различных покрытий: органических, например, лакокрасочных; неорганических, например, оксидных и т. д. Сюда же можно отнести антикоррозийные металлические покрытия. Они могут быть катодными (покрытие менее активным металлом) и анодными (покрытие более активным металлом). Катодные работают эффективно только при условии исключения возможности повреждения покрытия. При нарушении покрытия коррозия начнет протекать так же, как при любом контакте двух металлов.

Пассивирующие пленки можно нарастить на поверхности металлов и сплавов под действием сильных окислителей в контролируемых условиях ( $\text{O}_2$ , концентрированных  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  и некоторых других).

Однако стоит помнить, что может происходить нарушение пассивности при механическом повреждении пассивной пленки, повышении температуры, действии энергичных активаторов электрохимической коррозии – ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  которые, сорбируясь на поверхности оксидной пленки вытесняют и замещают в ней ионы кислорода, за счет чего оксидная пленка на металле растворяется, что приводит к образованию пор с соответствующим ускорением анодного процесса, то есть коррозии металла.

- Обработка коррозионной среды может заключаться как в удалении тем или иным способом агрессивных реагентов / деполяризаторов, так и в добавлении в среду специальных веществ, влияющих на скорость коррозии. Нейтрализация кислых сред – кислых шахтных вод и кислых грунтов (в целях защиты газо- и трубопроводов) производится с помощью оксида кальция. Обескислороживание (деаэрация) воды осуществляется: нагреванием раствора (термическая деаэрация) и продуванием раствора инертным газом. Обработка коррозионной среды производится также применением замедлителей коррозии (ингибиторов) жидких коррозионных сред. Ингибиторы уменьшают скорость коррозии, главным образом, за счет увеличения анодной или катодной поляризации, полностью меняя механизм процесса.

- Электрохимическая защита включает протекторную (контакт защищаемого металла с более активным металлом-протектором), а также катодную защиту (с помощью подключения защищаемого объекта к отрицательному полюсу внешнего источника тока).

- Легирование – добавление в состав материалов примесей для улучшения физических и/или химических свойств основного материала. Различают объёмное (металлургическое) и поверхностное (ионное, диффузное и др.) легирование.

В качестве легирующих элементов наиболее часто применяют хром, молибден, никель, кобальт, ниобий, медь, кремний и алюминий. Механизм повышения коррозионностойкости при этом индивидуален для каждого легирующего компонента, но чаще всего он сводится к образованию на начальной стадии коррозии на поверхности основного металла беспористой нерастворимой оксидной пленки сложного состава, препятствующей дальнейшему интенсивному окислению как кислородом воздуха, как и деполяризаторами в растворах.

Такие пленки в случае электрохимической коррозии свободно пропускают электроны, но не пропускают ионы металла в раствор, то есть резко тормозят процесс окисления и, следовательно, увеличивают анодную поляризацию. В результате скорость коррозии уменьшается практически до нуля.

Защитное действие пленки в случае высокотемпературной газовой коррозии поддерживается непрерывной диффузией легирующих элементов к поверхностному слою, где они взаимодействуют с кислородом. Диффузия легирующего элемента протекает тем быстрее, чем меньше размеры его атомов, так как атомы малых размеров легче перемещаются по кристаллической решетке основного металла. Этим может быть объяснено хорошее защитное действие хрома, алюминия и кремния, радиусы атомов которых меньше соответствующих у атомов железа.

## 8.5. Электрохимические диаграммы

Существует масса способов наглядного представления электрохимических данных различных систем, помогающих быстро и просто давать качественную и количественную оценку коррозионностойкости, последовательности окисления / восстановления, вероятности образования той или иной фазы при протекании электрохимических реакций в системе.

Стандартные потенциалы представляют тремя основными способами: в классических таблицах, рядах Латимера и диаграммах Фроста. Кроме того, зависимость равновесных потенциалов на границе раздела фаз металл (сплав)-вода от  $pH$  повсеместно представляют в виде диаграмм Пурбэ.

Рассмотрим их в отдельности.

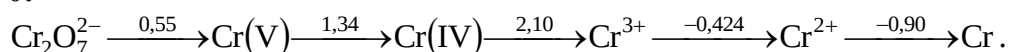
**Классические таблицы.** Принято записывать в них окислительно-восстановительные полуреакции в направлении восстановления и относить их к значению  $pH$  либо 0 (кислая среда), либо к 14 (щелочная среда).

Таблицы информативны минимально и не слишком наглядны.

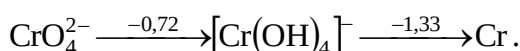
**Ряды Латимера.** Такая форма записи стандартных потенциалов компактнее и удобнее. Ряд связывает стандартные электродные потенциалы различных форм одного элемента, начиная от самой окисленной к наиболее восстановленной.

Например, в случае хрома ряды Латимера для различной реакции среды будут выглядеть следующим образом.

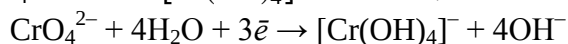
$pH = 0$ :



$pH = 14$ :



Фрагмент записи  $CrO_4^{2-} \xrightarrow{-0,72} [Cr(OH)_4]^-$  означает, что для полуреакции



стандартный электродный потенциал пары  $\varphi_{CrO_4^{2-}/[Cr(OH)_4]^-}^0 = -0,72$  В.

Вычислим  $\varphi_{CrO_4^{2-}/Cr}^0$ . Поскольку потенциал не аддитивен (просто сложить  $-0,72$  и  $-1,33$  нельзя), складываются величины  $n\varphi^0$  ( $n$  – число электронов, участвующих в полуреакции), пропорциональные  $\Delta G$  процессов:

$$\begin{aligned} 6\varphi_{CrO_4^{2-}/Cr}^0 &= 3\varphi_{CrO_4^{2-}/[Cr(OH)_4]^-}^0 + 3\varphi_{[Cr(OH)_4]^-/Cr}^0; \\ 6x &= 3(-0,72) + 3(-1,33) = -2,16 + -3,99 = -6,15; \\ \varphi_{CrO_4^{2-}/Cr}^0 &= -1,025 \text{ В.} \end{aligned}$$

В общем случае электродные потенциалы в ряду Латимера связаны следующим образом:

$$\varphi_3^0 = (n_1\varphi_1^0 + n_2\varphi_2^0)/n_3.$$

**Диаграммы Фроста.** Представляют собой графическое отображение рядов Латимера. На оси абсцисс откладывают значения степеней окисления  $N$  рассматриваемого элемента  $X^{n+}$ , а на оси ординат – вольт-эквивалент пары  $X^{n+}/X^0$  (произведение стандартного потенциала  $\varphi^0$  полуреакции  $X^{n+} + ne^- \rightarrow X^0$  на степень окисления  $N$ ).

Поскольку значение  $n\varphi^0$  пропорционально стандартной энергии Гиббса перехода элемента от степени окисления  $N$  к 0 ( $n\varphi^0 = -\Delta G^0/F$ ), то диаграмму Фроста можно рас-

смаатривать, как график зависимости энергии Гиббса системы от степени окисления.

Из этого следует, что наиболее устойчивая степень окисления элемента отвечает частице, расположенной на диаграмме Фроста ниже всего.

Рассмотрим диаграмму Фроста для азота (рис. 8.5.1).

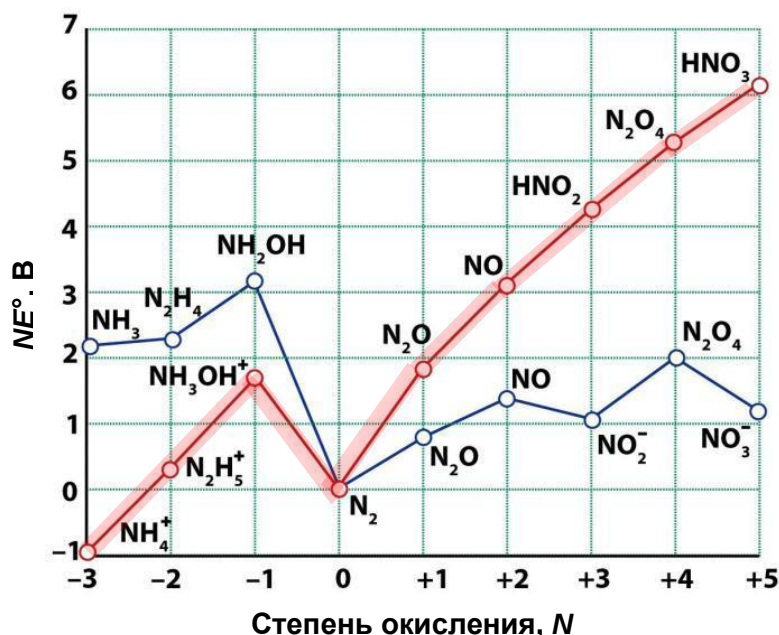


Рис. 8.5.1. Диаграмма Фроста для азота.  
Выделенная линия соответствует  $pH = 0$ ,  
а пунктирная —  $pH = 14$

Для правильного построения и интерпретации количественной информации диаграммы пользуются следующими фактами.

- Начало координат (0;0) соответствует условию  $n\phi^0 = 0$  для пары  $X^{n+}/X^0$  при  $N = 0$ , то есть, для простого вещества.

- Для получения координат других точек стандартный потенциал редокс-пары, в которой восстановленной формой является состояние со степенью окисления 0, умножают на степень окисления окисленной формы. Например, значение вольт-эквивалента для  $N_2O$  ( $pH = 0$ ) равно  $+1 \cdot \phi_{N_2O/N_2}^0$ , далее для  $NO$  значение равно  $+2 \cdot \phi_{NO/N_2}^0$  и так далее.

- Наклон линии, соединяющей любые две точки на диаграмме, равен стандартному потенциалу пары, образованной частицами, соответствующими данным точкам. Чем больше угол наклона линии, соединяющей точки, тем выше потенциал соответствующей пары (рис. 8.5.2 (а)).

- Сравнивая углы можно определить, будет ли самопроизвольно протекать реакция между двумя полуреакциями (рис. 8.5.2 (б)):

- окислитель пары с большим положительным углом наклона (большим потенциалом) будет восстанавливаться;
- восстановитель пары с меньшим положительным углом наклона (меньшим потенциалом) будет окисляться.

- Частицы неустойчивы относительно диспропорционирования, если отвечающие им точки на диаграмме Фроста расположены выше линии, соединяющей две соседние точки (рис. 8.5.2 (в)). В случае диаграммы Фроста для азота гидросиламин неустойчив

относительно диспропорционирования на азот и аммиак.

- Критерий самопроизвольного сопропорционирования аналогичен. Две частицы будут сопропорционировать, если образующая частица расположена на диаграмме ниже линии, соединяющей исходные частицы (рис. 8.5.2 (з)).

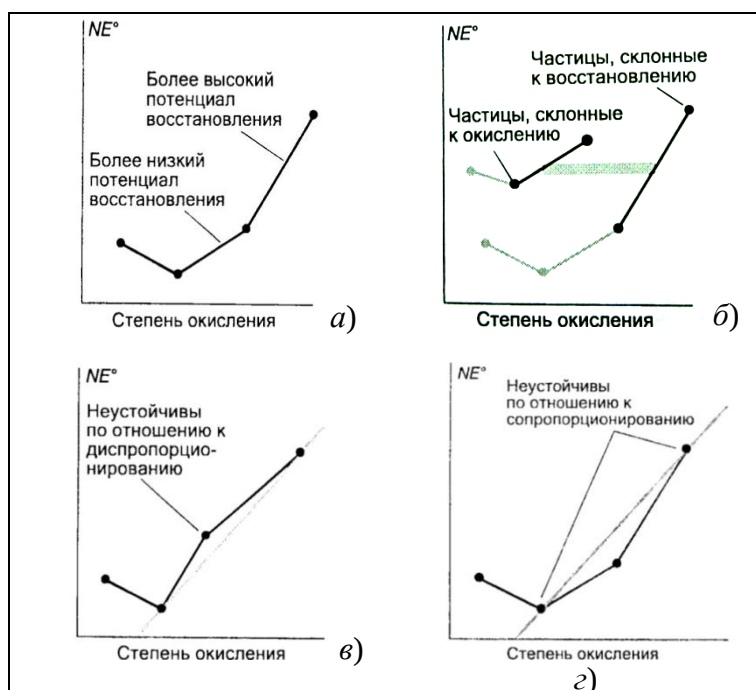


Рис. 8.5.2. К интерпретации диаграмм Фроста

**Диаграммы Пурбэ.** Они удобны для демонстрации взаимосвязи между окислительно-восстановительными свойствами системы и кислотностью среды. На них обозначены области значений  $pH$  и потенциалов, при которых те или иные частицы термодинамически устойчивы.

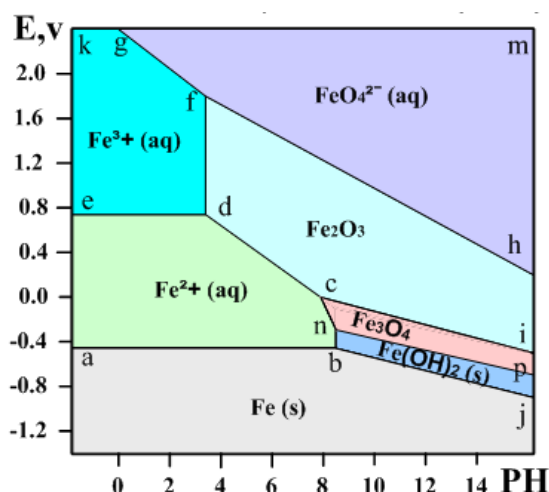
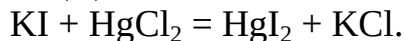


Рис. 8.5.3. Упрощенная диаграмма Пурбэ для системы Fe-H<sub>2</sub>O при 25 °C

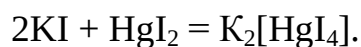
Горизонтальные линии разделяют области существования частиц, которые участвуют в полуреакциях, независимых от  $pH$ . Наклонные линии соответствуют переходам из одной формы в другую по полуреакции, зависящей от кислотности среды.

## 9. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Представления о **комплексных (координационных) соединениях** возникли в конце XIX-го века, когда было замечено, что состав некоторых соединений не подчиняется общим правилам валентности. Например, если к раствору KI добавить раствор  $\text{HgCl}_2$ , то вначале выпадет оранжево-красный осадок иодида ртути (II) согласно обычной реакции обмена:



Обычно подобные реакции на этом и заканчиваются, но не в случае образования комплексов – при добавлении в первоначальную систему избыточного количества KI осадок растворяется с образованием светло-желтого раствора, который при упаривании дает желтоватые кристаллы состава  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ :



Таким образом, валентные возможности двухзарядного катиона ртути оказываются расширены.

Отличительной особенностью комплексных соединений является устойчивость комплексных частиц в их составе не только в твердом, но и в растворенном состоянии.

### 9.1. Общие понятия теории комплексных соединений

Альфред Вернер, основоположник координационной теории, различал в таких соединениях внутреннюю и внешнюю координационные сферы



(рис. 9.1.1). Разница между этими структурными единицами очень хорошо проявляется при электролитической диссоциации координационных соединений.

Частицы внешней сферы легко отщепляются при растворении, так как их связи с внутренней сферой ионны, так что энергия, затраченная на разрыв связей, может быть скомпенсирована сольватацией. Частицы из внутренней сферы малодиссоциируемы (пишутся в квадратных скобках), атомы здесь связаны прочными ковалентными связями. Это так называемая комплексная частица (ион). Внутренняя сфера состоит из центрального атома-комплексобразователя (ЦА), окруженного лигандами – нейтральными или заряженными частицами, способными к самостоятельному существованию в растворе. Число, показывающее, сколько лигандов удерживает комплексобразователь, называется **координационным числом (КЧ)**, в приведенном выше случае двухзарядного катиона ртути его координационное число оказывается равным 4.

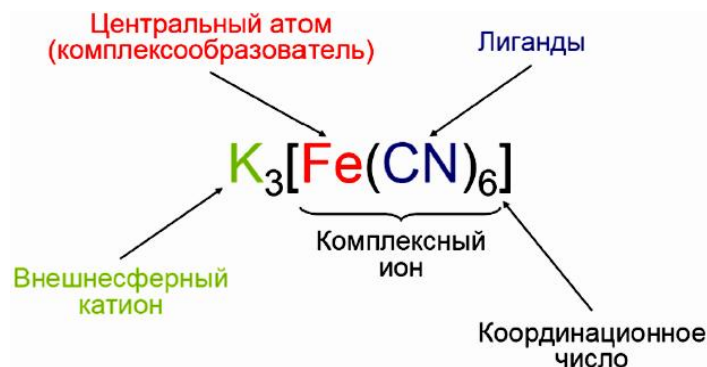


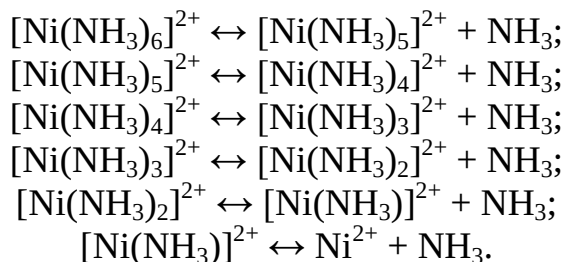
Рис. 9.1.1. Составные части комплекса

Рассмотрим для примера диссоциацию комплексной соли – хлорида гексаамминникеля (II).

По первой ступени, как уже было сказано, комплекс диссоциирует на внешнюю и внутреннюю сферы как сильный электролит. В данном случае это два хлорид-иона и комплексный катион соответственно:



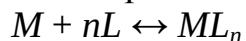
Последующие ступени диссоциации связаны с постепенным отщеплением молекул аммиака, при этом комплексная частица выступает в роли слабого электролита:



Таким образом,  $\text{Ni}^{2+}$  – центральный атом,  $\text{NH}_3$  – лиганд,  $\text{Cl}^-$ -ионы входят в состав внешней сферы.

Склонность комплексной частицы диссоциировать по каждой ступени и в целом количественно характеризует константа устойчивости (нестойкости), то есть константа образования (распада) комплекса в водном растворе. Соответственно, различают общую и ступенчатые константы устойчивости.

Для схематичной общей реакции образования комплексной частицы

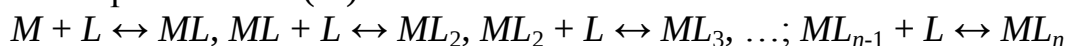


общая константа устойчивости запишется как

$$\beta_n = \frac{a_{ML_n}}{a_M a_L^n}.$$

Константа нестойкости является обратной величиной.

Для каждой стадии присоединения очередного лиганда ( $L$ ) к иону-комплексобразователю ( $M$ )





ступенчатые константы записываются в виде

$$K_1 = \frac{a_{ML}}{a_M a_L}, K_2 = \frac{a_{ML_2}}{a_{ML} a_L}, \dots, K_n = \frac{a_{ML_n}}{a_{ML_{n-1}} a_L}.$$

Нетрудно заметить, что общая константа устойчивости является произведением ступенчатых констант:

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n.$$

Чем больше величина константы устойчивости (либо, в случае константы нестойкости, меньше), тем прочнее комплексная частица.

Стоит отметить, что комплексными могут быть не только соли, но и основания, и кислоты.

**Классификации комплексов.** Существует множество классификаций комплексных соединений по различным основаниям, приведем только основные из них.

По характеру электрического заряда комплексной частицы различают катионные (например,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ), анионные ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) и нейтральные ( $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ) комплексы. Комплексный ион как структурная единица всегда входит в состав кристаллической решетки в твердом состоянии.

По типу центрального атома эти соединения делят на две категории: содержащие металл или неметалл в качестве комплексообразователя. Неметаллы обычно образуют анионные комплексы –  $[\text{SiF}_6]^{2-}$ ,  $[\text{PF}_6]^-$ ,  $[\text{BH}_4]^-$ ,  $[\text{SbF}_6]^-$ . Элементы-металлы могут образовывать как анионные, так и катионные комплексы: *s*-металлы – в основном катионные, неустойчивые, например  $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , *p*-металлы дают и те и другие –  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{AlF}_6]^{3-}$ . Особенно разнообразны комплексы *d*- и *f*-металлов.

Вообще говоря, в качестве центрального атома может выступать практически любой элемент периодической системы Д.И. Менделеева, который способен играть роль акцептора электронов (кислоты Льюиса) (табл. 9.1.1).

Таблица 9.1.1

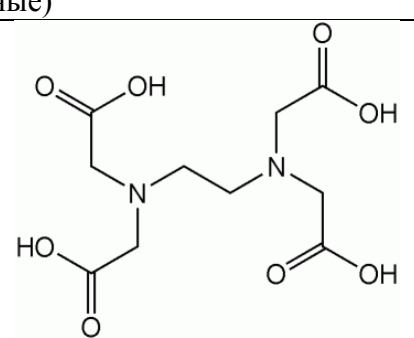
Классификация комплексов по типу центрального атома

| Электронная конфигурация ЦА | Комплексообразователи-металлы                  |                                                |                                             |
|-----------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------------------|
|                             | «+»                                            | 0                                              | «-»                                         |
| $(n-1)s^2(n-1)p^6$          | $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ | –                                              | $(\text{NH}_4)_2[\text{Be}(\text{CO}_3)_2]$ |
| $ns^0(n-1)d^{1-9}$          | $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$      | $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$        | $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$        |
| $ns^0(n-1)d^{10}$           | $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$          | $[\text{Zn}(\text{py})_2(\text{Cl})_2]$        | $(\text{NO})[\text{CuCl}_2]$                |
| Электронная конфигурация ЦА | Комплексообразователи-неметаллы                |                                                |                                             |
|                             | «+»                                            | 0                                              | «-»                                         |
| $(n-1)s^2, ns^2np^6$        | $[\text{BH}_2(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$        | $[\text{Kr}(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})_6]$ | $\text{K}[\text{I}(\text{I}_2)_3]$          |

По заряду лигандов различают комплексы, содержащие либо нейтральные молекулы (например,  $\text{H}_2\text{O}$ ), либо ионы (например,  $\text{OH}^-$ ). Те и другие должны иметь избыточную электронную плотность (основания Льюиса).

По количеству связей, которые лиганды образуют с центральным атомом, их разделяют на монодентатные, бидентатные, ..., полидентатные (табл. 9.1.2).

Таблица 9.1.2

| Наиболее распространенные лиганды |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Донорный атом                     | Примеры                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| Монодентатные                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| O                                 | $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{OH}^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{RCOO}^-$ , $\text{ONO}^-$ , $\text{ROH}$ , $\text{RCHO}$                                                                                                                                                                                                                                           |
| S                                 | $\text{R}_2\text{S}$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{S}^{2-}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| N                                 | $\text{NH}_3$ , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{RNH}_2$ , $\text{N}_2\text{H}_4$ , $\text{N}_3^-$ , $\text{NCS}^-$ , $\text{RCN}$                                                                                                                                                                                                                                |
| P                                 | $\text{R}_3\text{P}$ , $\text{PX}_3$ ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ )                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| C                                 | $\text{CO}$ , $\text{CN}^-$ , $\text{RCN}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Hal, H                            | $\text{F}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{H}^-$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Бидентатные                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| O, N, S                           | $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$ , $^-\text{OCOCOO}^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$                                                                                                                                                                                                                                                         |
| Полидентатные (хелатные)          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| N, O                              | <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <math>\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2</math><br/> этилендиамин </div> <div style="text-align: center;"> <br/> этилендиаминтетрауксусная кислота </div> </div> |

Хелатными называют полидентатные лиганды, строение которых позволяет осуществить одновременное многоразовое связывание с центральным атомом с образованием одного или нескольких «колец». Такие комплексы имеют повышенную устойчивость.

Многие из приведенных примеров лигандов являются амбидентатными, они содержат несколько различных донорных атомов и, соответственно, могут крепиться к центральному атому двумя и более способами. Это явление обеспечивает изомерию связи (табл. 9.1.3).

Таблица 9.1.3

| Амбидентатные лиганды |               |                         |
|-----------------------|---------------|-------------------------|
| Формула               | Название      | Пример соединения       |
| $\text{SCN}^-$        | тиоцианато    | $\text{Hg}-\text{SCN}$  |
| $\text{NCS}^-$        | изотиоцианато | $\text{Zn}-\text{NCS}$  |
| $\text{NO}_2^-$       | нитро         | $\text{Co}-\text{NO}_2$ |
| $\text{ONO}^-$        | нитрито       | $\text{Co}-\text{ONO}$  |

**Номенклатура комплексных соединений.** Комплексные соединения часто имеют сложный состав и строение; к настоящему времени разработано несколько специальных систем составления их названия.

Существуют три основных подхода к номенклатуре комплексных соединений металлов.

■ Традиционные специфические вноменклатурные названия, по которым различным комплексным соединениям присваивались те или иные наименования.

Примеры:

$K_4[Fe(CN)_6]$  – желтая кровяная соль, ферроцианид калия;

$K_3[Fe(CN)_6]$  – красная кровяная соль, феррицианид калия;

$[Pt(NH_3)_4](OH)_2$  – первое основание Рейзе;

транс- $[Pt(OH)_2(NH_3)_2]$  – второе основание Рейзе;

цис- $[PtCl_2(NH_3)_2]$  – хлорид Пейроне;

$K[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$  – соль Эрдмана и так далее.

■ Номенклатура, предложенная основателем координационной теории швейцарским химиком Альфредом Вернером.

■ Номенклатура, рекомендованная в 1960 г. комиссией по номенклатуре неорганических соединений Международного союза по чистой и прикладной химии (ИЮПАК).

В современной научной, учебной, медицинской литературе используются все три подхода, хотя можно отметить тенденции к преимущественному применению номенклатуры, рекомендованной ИЮПАК, как наиболее логически обоснованной. В русском языке эта номенклатура несколько модифицирована, адаптирована к правилам русского языка.

Рассмотрим две последние системы подробнее.

*Номенклатура А. Вернера.* Нюансы ее применения связаны с зарядом комплексного иона.

Комплексные катионы. Вначале называют отрицательно заряженные лиганды внутренней сферы с окончанием «о» (хлоро-, бром-, нитро-, родано- и так далее). Если их число больше одного, то перед названиями лигандов добавляют числительные ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и так далее.

Затем называют нейтральные лиганды, причем молекулу воды называют «акво», молекулу аммиака – «аммин». Если число нейтральных лигандов больше одного, то добавляют числительные ди-, три-, тетра- и так далее.

После нейтральных лигандов называют атом металла-комплексобразователя и в последнюю очередь – внешнесферные анионы. При этом наименование атома металла составляют из корня его латинского названия с характерным окончанием, зависящим от степени окисления центрального атома металла-комплексобразователя (табл. 9.1.4).

Таблица 9.1.4

Окончания названий центрального атома по номенклатуре А. Вернера

| Степень окисления | +1 | +2 | +3 | +4 | +5 | +6 | +7 | +8 |
|-------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Окончание         | а  | о  | и  | е  | ан | он | ин | ен |

Примеры (для наглядности здесь и далее указана степень окисления центрального металла, хотя обычно это не делается):

$[\text{Pt}^{+2}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  – тетраамминплатохлорид;

$[\text{Pt}^{+4}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$  – дихлоротетраамминплатехлорид;

$[\text{Co}^{+3}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4$  – хлоропентаамминкобальтисульфат.

Комплексные анионы. Вначале называют отрицательно заряженные лиганды с соответствующими числительными (ди-, три-, тетра- и так далее). Затем называют нейтральные молекулы, после чего идет название металла с соответствующим окончанием, характеризующим его степень окисления, к которому добавляют еще суффикс «ат». В заключение в родительном падеже называют внешнесферные катионы.

Примеры:

$\text{K}[\text{Ag}^{+1}(\text{CN})_2]$  – дицианоаргентаат калия;

$\text{K}_2[\text{Pt}^{+4}\text{Cl}_6]$  – гексахлороплатеат калия;

$\text{K}_4[\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6]$  – гексацианоферроат калия;

$\text{Na}_3[\text{Fe}^{+3}(\text{CN})_6]$  – гексацианоферриат натрия.

Нейтральные комплексы. Названия строят аналогично предыдущему, за исключением того, что к наименованию металла-комплексобразователя не прибавляют никаких окончаний.

Примеры:

$[\text{Pt}^{+2}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  – дихлородиаамминплатина;

$[\text{Co}^{+3}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$  – тринитротриамминкобальт;

$[\text{Cr}^{+3}(\text{NH}_3)_3(\text{SCN})_3]$  – трироданотриамминхром;

$[\text{Rh}^{+3}\text{py}_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cl}]$  – хлорооксалатотрипиридинродий.

Номенклатура ИЮПАК. Эту номенклатуру можно рассматривать как усовершенствованную и модернизированную номенклатуру А. Вернера. Лиганды называются так же, как и в вернеровской номенклатуре, то есть отрицательно заряженные лиганды оканчиваются на «о», а нейтральные имеют обычные наименования.

Одноядерные комплексы. Вначале называют катион, затем анион. При перечислении лигандов сначала называют отрицательно заряженные, затем нейтральные с соответствующими числительными (ди-, три-, тетра- и так

далее). После этого называют атом металла-комплексобразователя, указывая после названия металла его степень окисления римскими цифрами в круглых скобках. Символ «0» используют для обозначения нулевой степени окисления. Если комплекс представляет собой анион, то к названию центрального атома добавляют суффикс «ат». Если лиганды представляют собой сложные многоатомные молекулы, то вместо числительных ди-, три-, тетра- и так далее используют числительные бис-, трис-, тетракис-, пентакис-, гексакис-.

Примеры:

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  – тетраамминплатина(II)хлорид;

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$  – дихлоротетраамминплатина(IV)хлорид;

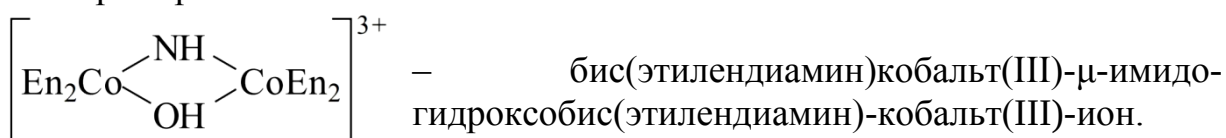
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4$  – хлоропентаамминкобальт(III)сульфат.

Если катион называют в родительном падеже (что в русском языке допускается), то наименования катиона и аниона пишут отдельно:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  – гексамминкобальт(III)хлорид или гексамминкобальта(III)хлорид.

Многоядерные комплексы. В многоядерных комплексах мостиковые лиганды обозначают символом «μ» перед их наименованием.

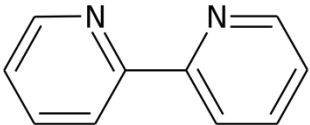
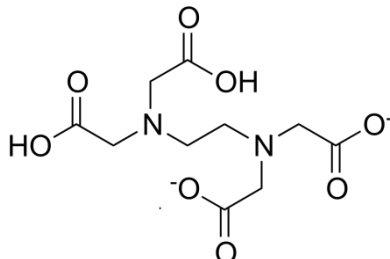
Пример:



В заключение приведем примеры названий наиболее общеупотребляемых лигандов (табл. 9.1.5).

Таблица 9.1.5

Названия типичных лигандов

| Лиганд                                         | Название                | Лиганд                                                                               | Название                          |
|------------------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| $\text{H}_2\text{O}$                           | акво                    | $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2$                                       | диэтилен triамин (dien)           |
| $\text{NH}_3$                                  | аммино                  | $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$                                                | глицинато (gly)                   |
| $\text{CO}$                                    | карбонил                |  | 2,2-бипиридин (bipy)              |
| $\text{Cl}^-$                                  | хлоро                   |                                                                                      |                                   |
| $\text{CN}^-$                                  | циано                   |                                                                                      |                                   |
| $\text{OH}^-$                                  | гидроксо                |                                                                                      |                                   |
| $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$                    | оксолато                |  | этилендиамин-тетраоацетато (edta) |
| $\text{O}^{2-}$                                | оксо                    |                                                                                      |                                   |
| $\text{H}^-$                                   | гидридо                 |                                                                                      |                                   |
| $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ | этилендиамин (en)       |                                                                                      |                                   |
| $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$                 | ацетилаацетонато (acac) |                                                                                      |                                   |
| $\text{H}_3^-$                                 |                         |                                                                                      |                                   |

**Изомерия комплексных соединений.** Одной из причин многообразия комплексов является существование *изомеров* – веществ, имеющих один и тот же количественный состав, но отличающихся пространственным строением и свойствами.

Геометрическая изомерия встречается в октаэдрических и квадратных комплексах при наличии двух или трех одинаковых лигандов (при этом получаются конфигурации *цис-/транс-*, *фас-/мер-*) (рис. 9.1.2).

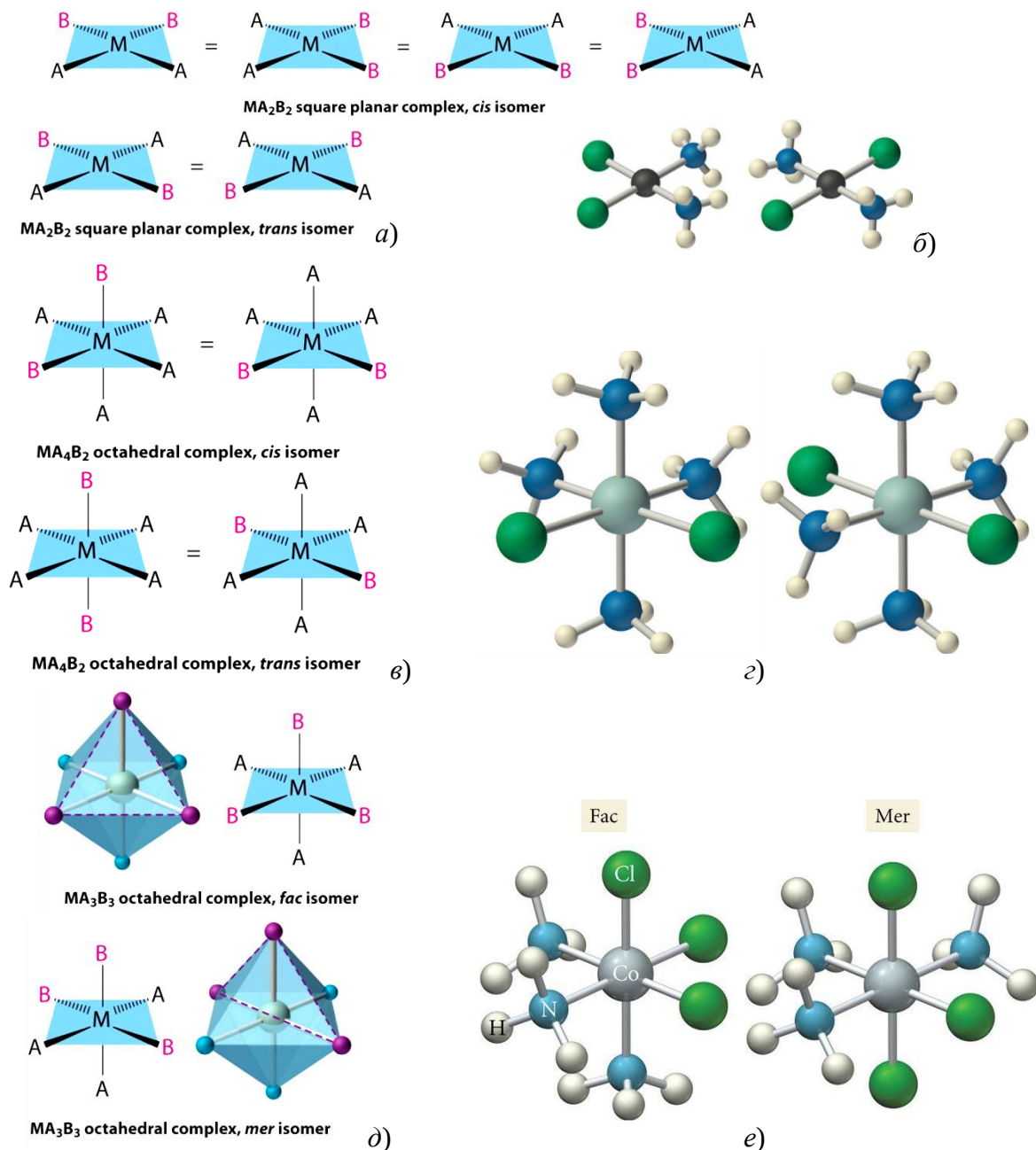


Рис. 9.1.2. Геометрическая изомерия:

- (а) квадратная геометрия; (б) *цис*-Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (цисплатин, противоопухолевый препарат) и *транс*-Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (токсичен); (в), (д) октаэдрическая геометрия; (г) *цис*-[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl (красный) и *транс*-[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl (зеленый); (е) *фас*- и *мер*-[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>]

Оптическая изомерия характерна для октаэдрических и тетраэдрических комплексов с нецентросимметричным центральным атомом (нельзя мысленно разрезать частицу на две идентичные части зеркальной плоскостью). При этом комплекс и его зеркальное отражение несовместимы при мысленном повороте на  $180^\circ$  точно таким же образом, как левая и правая кисти рук (рис. 9.1.3). Оптические изомеры в химии принято называть *энантиомерами*.

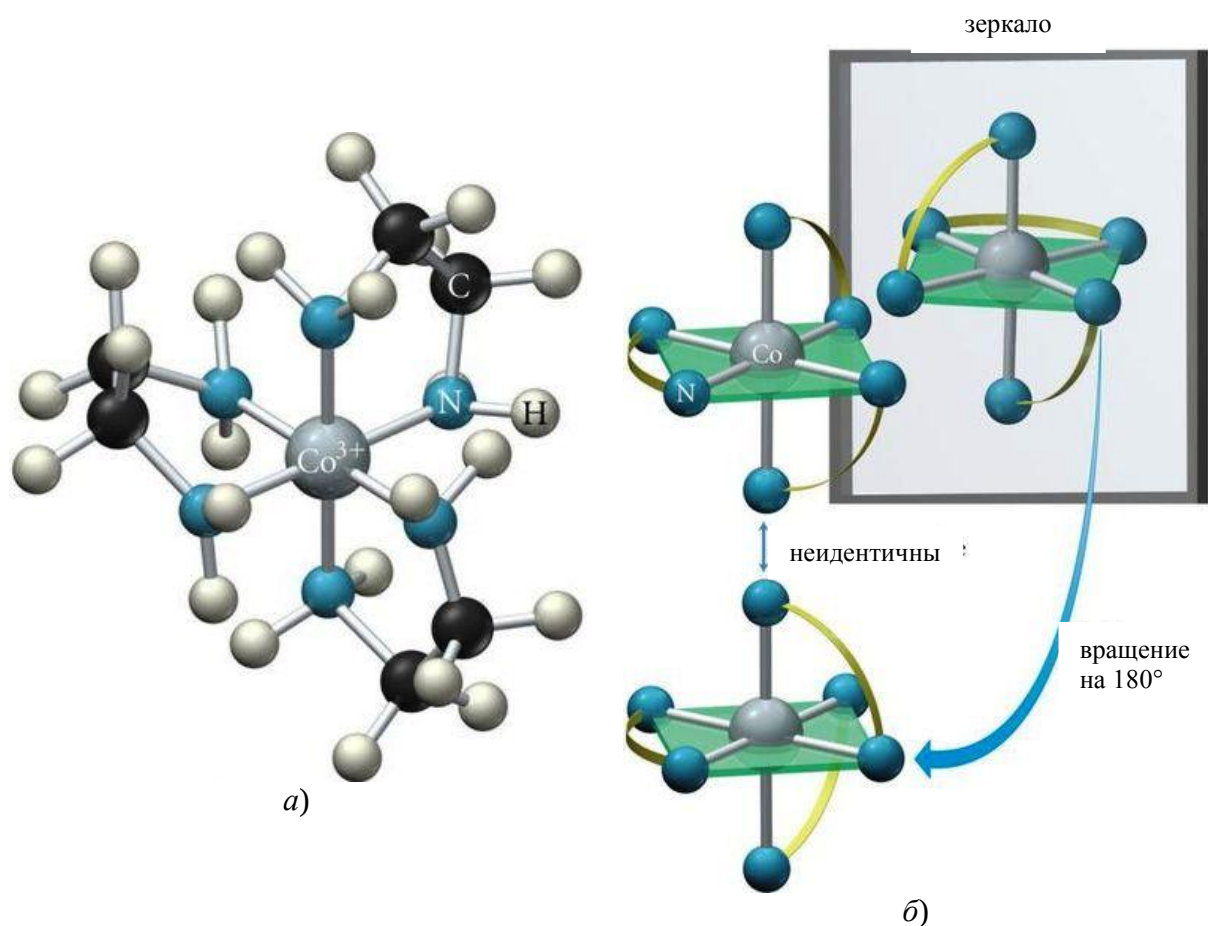


Рис. 9.1.3. Оптическая изомерия:  
(а) структура комплексного иона  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ ; (б) энантиомеры, полученные зеркальным отражением комплексного иона

Ионизационная изомерия (частный случай – гидратная) осуществляется через обмен частицами между внешней и внутренней сферами (рис. 9.1.4).

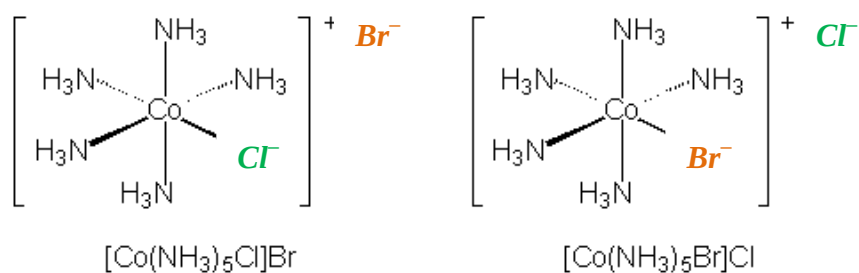


Рис. 9.1.4. Ионизационная изомерия



Два изомера отличаются только тем, какие лиганды связаны с центральным металлом либо являются противоионами для координационной сферы.

Самый известный пример гидратной изомерии имеет место в случае гидрата хлорида хрома  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , который может содержать 4, 5 или 6 координированных молекул воды (при условии, что координационное число равно 6). Точная структура, образуемая этими взаимодействиями, приведенной формулой не выражается. Далеко не все из шести молекул воды могут быть связаны с центральным атомом через координирующие ковалентные связи.

Фактически, есть несколько возможных соединений:  
 $[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (красный);  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ярко-зеленый);  
 $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (серо-зеленый);  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  (фиолетовый).

Эти изомеры имеют очень разные химические свойства и по реакции с  $\text{AgNO}_3$  в растворах 2, 3 и 4-го соединений количественно определяются один, два и три  $\text{Cl}^-$ -иона соответственно (только внешнесферные).

Координационная изомерия возникает из-за различного распределения лигандов между двумя центральными ионами (соединение состоит из комплексных катиона и аниона) (рис. 9.1.5).

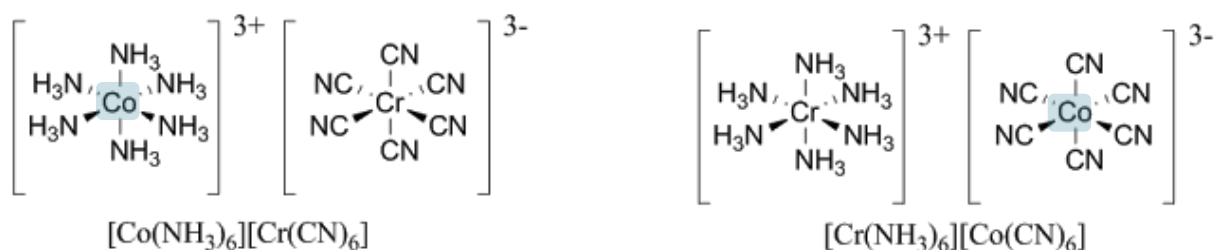


Рис. 9.1.5. Координационная изомерия

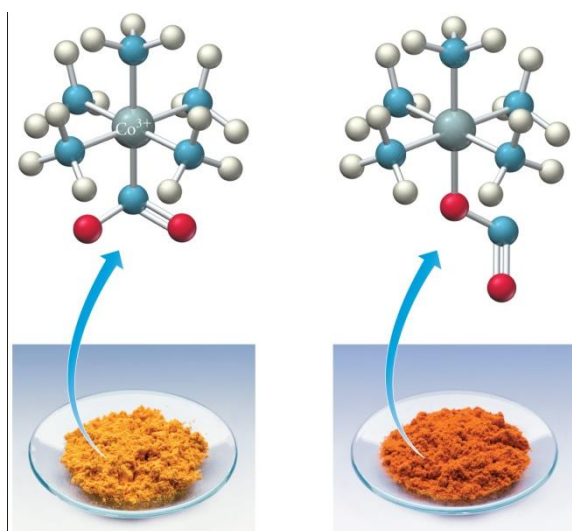


Рис. 9.1.6. Изомерия связи:  
нитро- и нитрито-лиганды

Изомерия связи – это координация центрального атома комплексного соединения разными донорными атомами одного и того же лиганда (рис. 9.1.6).

Изомерия связи происходит в случае амбидентатных лигандов, способных координироваться более чем одним способом. Наиболее известны в данном отношении монодентатные лиганды  $\text{SCN}^-$  (роданидо-лиганд) |  $\text{NCS}^-$  (изотиоцианато-лиганд) и  $\text{NO}_2^-$  (нитро-лиганд) |  $\text{ONO}^-$  (нитрито-лиганд).



## 9.2. Строение комплексных соединений

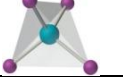
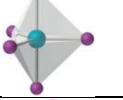
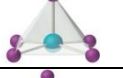
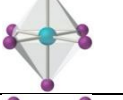
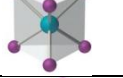
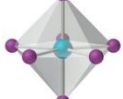
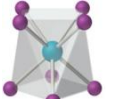
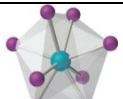
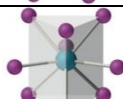
Для объяснения строения и свойств комплексных соединений используют метод валентных связей (МВС), теорию кристаллического поля (ТКП) и метод молекулярных орбиталей (ММО).

**Метод валентных связей.** Главное предположение метода: связь в комплексном соединении ковалентна и осуществляется по донорно-акцепторному механизму за счет перекрывания вакантных орбиталей центрального атома и заполненных орбиталей лиганда (осуществляется ковалентное взаимодействие по донорно-акцепторному механизму).

В этом случае геометрия комплексного иона (внутренней сферы) определяется типом гибридизации свободных орбиталей центрального атома (табл. 9.2.1).

Таблица 9.2.1

Гибридизация орбиталей центрального атома и геометрия комплекса

| Координационное число ЦА (КЧ) | Тип гибридизации ЦА | Пространственное строение комплекса                                                                                 | Пример                                   |
|-------------------------------|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| 2                             | $sp, sd$            |  линейное                          | $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$           |
| 3                             | $sp^2$              |  тригональное                      | $[\text{HgI}_3]^-$                       |
| 4                             | $sp^3, sd^3$        |  тетраэдр                        | $[\text{FeBr}_4]^{2-}$                   |
| 4                             | $dsp^2$             |  квадрат                         | $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$          |
| 5                             | $dsp^3, d^3sp$      |  тригональная бипирамида         | $[\text{CuCl}_5]^{3-}$                   |
| 5                             | $d^2sp^2, d^4s$     |  квадратная пирамида             | $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$          |
| 6                             | $d^2sp^3, sp^3d^2$  |  октаэдр                         | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$        |
| 6                             | $sp^3d^2$           |  тригональная призма             | $[\text{Zr}(\text{CH}_3)_6]^{2-}$        |
| 7                             | $sp^3d^3$           |  пентагональная бипирамида       | $[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$           |
| 8                             | $sp^3d^4$           |  квадратная антипризма           | $[\text{TaF}_8]^{3-}$                    |
| 8                             | $sp^3d^4$           |  тригональный додекаэдр          | $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$          |
| 9                             | $sp^3d^5$           |  треугольная тригональная призма | $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ |

Рассмотрим с этих позиций строение комплексов кобальта: ионов гексаамминкобальта (III)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  и гексафторокобальтата (III)  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  (рис. 9.2.1).

Электронная конфигурация свободного иона  $\text{Co}^{3+}$  выражается формулой:  $3d^6 4s^0 4p^0 4d^0$ . Пустые орбитали иона кобальта, участвующие в образовании донорно-акцепторной связи с ионами  $\text{F}^-$ , гибридизуются с образованием  $sp^3d^2$ -гибридных орбиталей, что и определяет октаэдрическую конфигурацию комплексного иона  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ . Поскольку в данном случае при образовании ковалентных связей с лигандами участвуют орбитали исключительно внешнего, 4-го энергетического уровня атома кобальта, полученный комплекс относится к группе **внешнеорбитальных**.

В случае иона  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  реализуется изначально иное распределение электронов по орбиталям для центрального атома – все электроны кобальта спарены. Комплекс также имеет октаэдрическое строение, но иной тип гибридизации –  $d^2sp^3$  (задействованы 3-й и 4-й энергетические уровни кобальта – комплекс **внутриорбитальный**). Участие внешних  $4d$ -орбиталей в образовании связи маловероятно в данном случае. Установить, спарены ли электроны в центральном атоме или нет, метод ВС не позволяет, его применение подразумевает использование экспериментальных данных для предсказания подобных вещей, что и было проделано для к-сов  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ . Первый оказался парамагнитным (магнитный момент соответствует 4-м неспаренным электронам), а второй – диамагнитным.

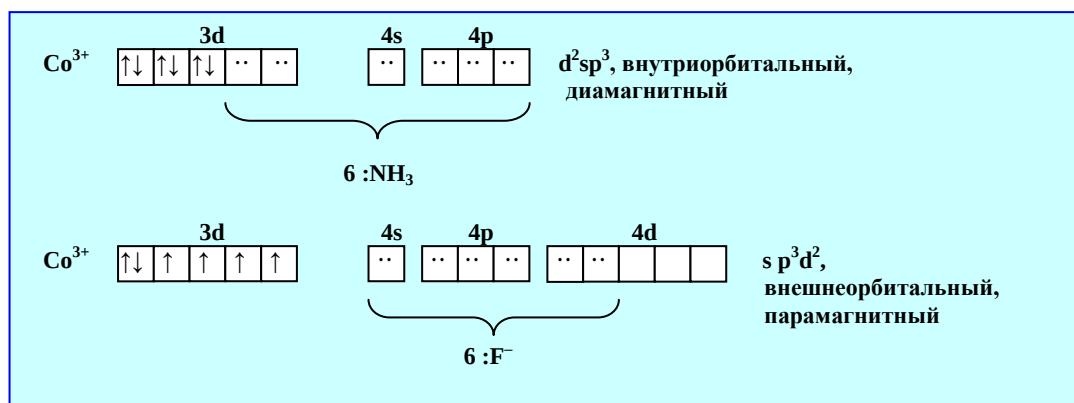


Рис. 9.2.1. Строение комплексов  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  и  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  с позиций метода ВС

МВС неплохо описывает геометрическое строение комплексов и объясняет их магнитные свойства, но не позволяет оценить, какой из двух возможных вариантов заполнения орбиталей центрального атома электронами предпочтительней, а также не дает возможности объяснить окраску комплексов. Кроме того, концепция гибридизации практически неприменима к химическим элементам уже начиная с 3-го периода периодической системы Д.И. Менделеева.

**Теория кристаллического поля.** Эта теория является электростатической по сути. Она лучше всего применима к комплексам  $d$ -элементов.

Согласно этой теории связь в комплексе осуществляется за счет электростатического взаимодействия между положительно заряженным центральным атомом (ЦА) и отрицательно заряженными лигандами. Каждый лиганд рассматривается только как точечный источник заряда (кристаллического поля), без учета его строения, тогда как для центрального атома учитывается пространственное расположение  $d$ -орбиталей.

Геометрия комплексной частицы определяется пространственным расположением электростатически отталкивающихся лигандов: например, 6 лигандов образуют октаэдр, 4 – тетраэдр. Рассмотрим приложение ТКП к октаэдрическим системам (рис. 9.2.2).

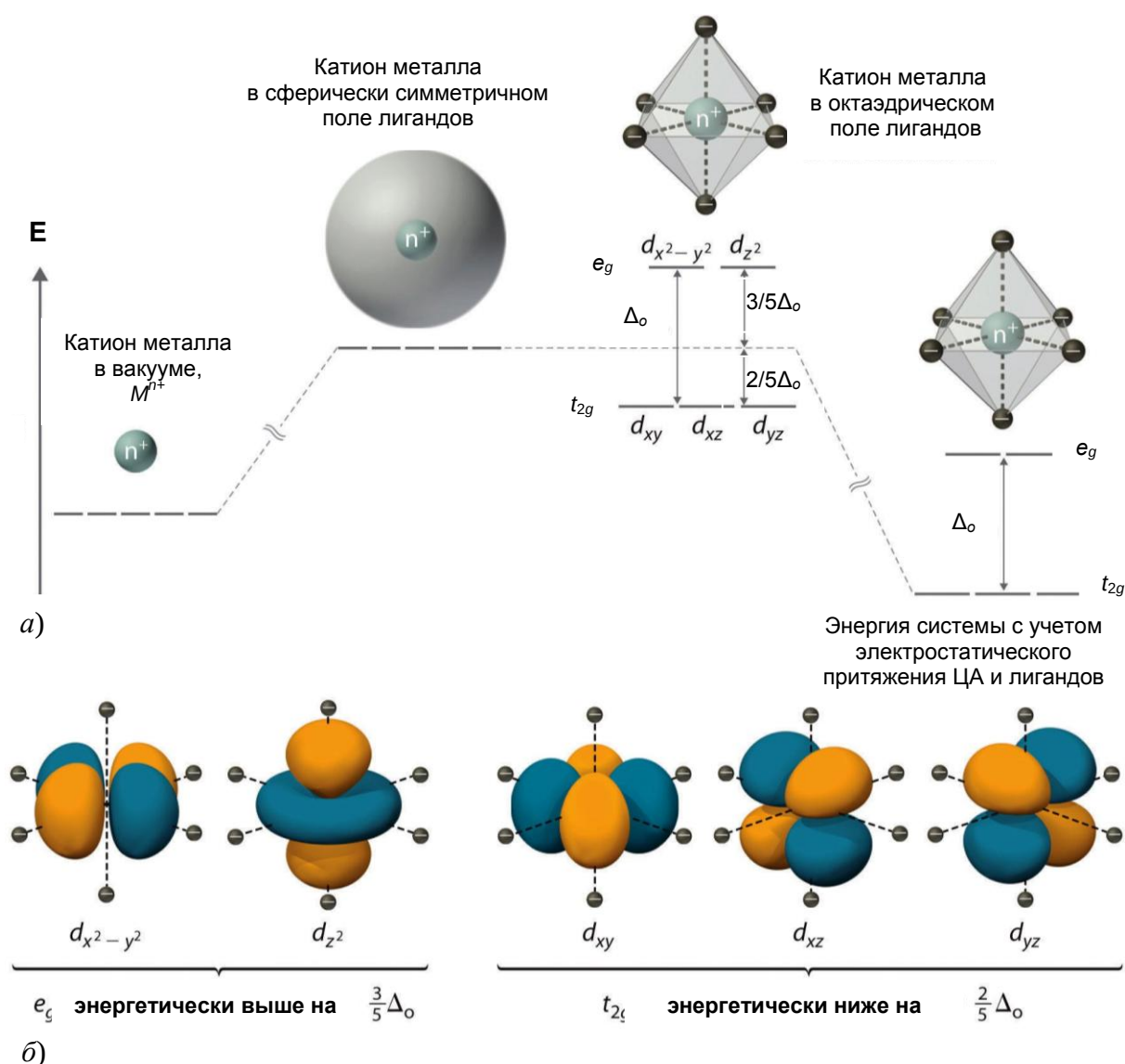


Рис. 9.2.2. Октаэдрическое кристаллическое поле:  
(а) энергетическая диаграмма; (б)  $d$ -орбитали ЦА в окружении лигандов

$d$ -орбитали одиночного иона металла ( $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ,  $d_{xy}$ ), попадая в сферически симметричное поле лигандов остаются вырожденными, хотя вследствие электрон-электронного отталкивания между ЦА и лигандами энергия системы увеличивается.

Далее, согласно ТКП,  $d$ -орбитали центрального атома, попадая в октаэдрическое поле лигандов, проходят стадию **снятия вырождения** – пять  $d$ -орбиталей одного подуровня разделяются на две группы, энергия которых зависят от их ориентации (средняя энергия всех пяти орбиталей остается неизменной). Те  $d$ -орбитали, которые максимально близко расположены к лигандам (рис.9.2.2 (б)), становятся более высокими по энергии ( $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ), так как находящиеся на них электроны в большей степени испытывают на себе электростатическое отталкивание лигандов. Такие орбитали объединяются в симметрию  $e_g$ . Орбитали  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ,  $d_{xy}$  расположены более выгодно – между осями, связывающими лиганды. Таким образом, они при снятии вырождения имеют более низкую энергию и объединяются в симметрию  $t_{2g}$ .

Разница в энергиях  $e_g$  и  $t_{2g}$  орбиталей называется **энергией расщепления кристаллическим полем  $\Delta$**  (в случае октаэдра обозначается как  $\Delta_o$ ). Величина энергии расщепления зависит от заряда иона металла, положения металла в периодической таблице и природы лигандов. Энергия расщепления определяет свойства комплексов.

Важно подчеркнуть, что расщепление по энергии  $d$ -орбиталей в кристаллическом поле лигандов никак не влияет на суммарную энергию всех пяти орбиталей: две орбитали симметрии  $e_g$  увеличивают свою энергию на величину  $0,6\Delta_o$ , тогда как энергия трех орбиталей симметрии  $t_{2g}$  уменьшается на  $0,4\Delta_o$ . Таким образом, суммарно получаем  $2(0,6\Delta_o) + 3(-0,4\Delta_o) = 0$ .

До сих пор мы рассматривали только влияние отталкивающих электростатических взаимодействий между электронами на  $d$ -орбиталях ЦА и шестью отрицательно заряженными лигандами, что увеличивает общую энергию системы и приводит к расщеплению  $d$ -подуровня. Взаимодействие между положительно заряженным ионом металла и лигандами приводит к полной стабилизации системы, которая значительно уменьшает энергию всех пяти  $d$ -орбиталей, не влияя на их расщепление (как показано в крайней правой части на рис. 9.2.2 (а)).

$d$ -орбитальную диаграмму энергетических уровней на рис. 9.2.3 можно использовать, чтобы предсказать электронные структуры и некоторые свойства комплексов переходных металлов. Начнем с иона  $Ti^{3+}$ , который содержит один  $3d$ -электрон, и пройдем через последующий ряд переходных металлов, добавляя по одному электрону за раз. Дополнительные электроны размещаются на  $3d$ -орбиталях так, чтобы энергия системы была наименьшей, как того требует правило Гунда.

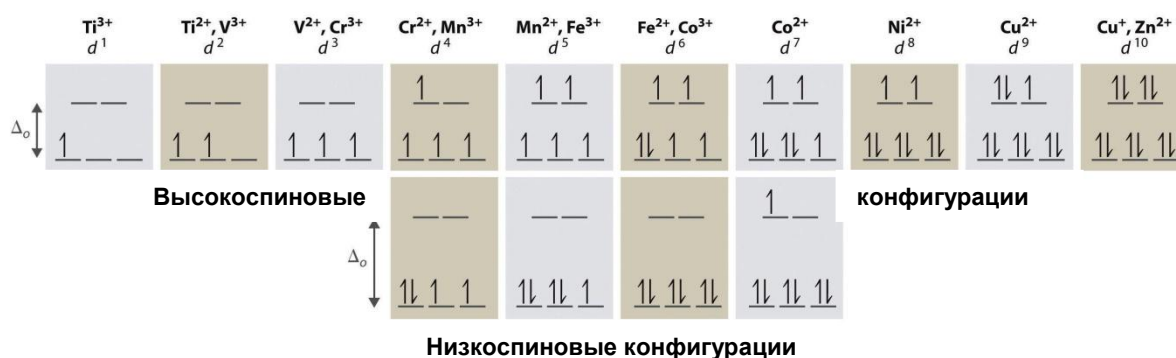


Рис. 9.2.3. Возможные конфигурации электронов для октаэдрических  $d^n$  комплексов переходных металлов ( $n = 1 \dots 10$ )

В  $d^1 \dots d^3$  системах ( $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  и  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  соответственно) электроны с параллельными спинами последовательно занимают три вырожденных  $t_{2g}$  орбитали, давая один, два и три неспаренных электрона соответственно.

Когда мы достигаем конфигурации  $d^4$  выясняется, что у четвертого электрона есть два возможных варианта: он может занимать либо одну из пустых  $e_g$  орбиталей, либо одну из уже однократно занятых  $t_{2g}$  орбиталей. Однако размещение электрона на уже занятой орбитали приводит к электростатическому отталкиванию, которое увеличивают энергию системы; это увеличение энергии называется **энергией спинового спаривания ( $P$ )**.

Если  $\Delta_o$  меньше  $P$ , то наименьшей энергией обладает конфигурация с четвертым электроном, расположенным в одной из пустых  $e_g$  орбиталей. Поскольку это расположение приводит к четырем неспаренным электронам, оно называется **конфигурацией с высоким спином**, а комплекс с этой конфигурацией электронов ЦА, например ион  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , называется высокоспиновым комплексом. Наоборот, если  $\Delta_o$  больше, чем  $P$ , то наименьшей энергией обладает конфигурация с четвертым электроном, расположенным в одной из однократно занятых  $t_{2g}$  орбиталей. Поскольку это расположение приводит только к двум неспаренным электронам, оно называется **конфигурацией с низким спином**, а комплекс с такой конфигурацией электронов ЦА, например ион  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ , называется низкоспиновым комплексом.

Аналогично сказанному, ионы металлов с электронными конфигурациями  $d^5$ ,  $d^6$  или  $d^7$  могут обладать либо высоким, либо низким спином, в зависимости от величины  $\Delta_o$ .

Для ионов металлов с электронными конфигурациями  $d^8 \dots d^{10}$  возможно только одно расположение  $d$ -электронов. Например, ион  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  имеет конфигурацию  $d^8$  с двумя неспаренными электронами, ион  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  представляет собой структуру  $d^9$  с одним неспаренным электроном, а строение иона  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  соответствует  $d^{10}$  без неспаренных электронов.

Именно величина  $\Delta_o$  определяет, будет ли комплекс с четырьмя, пятью, шестью или семью  $d$ -электронами высокоспиновым или низкоспиновым, что в свою очередь влияет на его магнитные свойства, структуру и реакционную способность.

Как отмечено ранее, величина  $\Delta_o$  комплексов одинаковой геометрии зависит от трех факторов: заряда иона металла, главного квантового числа  $d$ -орбиталей металла (и, следовательно, его местоположения в периодической системе), а также природы лиганда. Рассмотрим эти факторы подробнее.

*Заряд центрального атома.* Увеличение заряда иона металла имеет два эффекта: радиус иона металла уменьшается, вследствие чего отрицательно заряженные лиганды притягиваются к нему сильнее. Оба фактора уменьшают расстояние металл-лиганд, что, в свою очередь, заставляет лиганды сильнее взаимодействовать с  $d$ -орбиталями. Следовательно, величина  $\Delta_o$  растет с увеличением заряда иона металла. Обычно  $\Delta_o$  для трехзарядного катиона примерно на 50% больше, чем для двухзарядного иона того же металла. Например, для  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  энергия расщепления  $\Delta_o = 11,800 \text{ см}^{-1}$ , а в случае  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  имеем  $\Delta_o = 17,850 \text{ см}^{-1}$ .

*Электронное строение центрального атома.* Энергия расщепления в комплексах  $4d$ -элементов приблизительно на 50%, а в комплексах  $5d$ -элементов на 75% выше, чем в соответствующих комплексах металлов  $3d$ -ряда (табл. 9.2.2). Это объясняется различной протяженностью орбиталей ЦА в пространстве.

Таблица 9.2.2

Энергия расщепления кристаллическим полем комплексов  $d$ -металлов подгруппы кобальта

| Валентный $d$ -подуровень  | $3d$                              | $4d$                              | $5d$                              |
|----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Ион                        | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ | $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ | $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ |
| $\Delta_o, \text{см}^{-1}$ | 22,900                            | 34,000                            | 41,000                            |

*Природа лиганда.* Экспериментально установлено, что  $\Delta_o$ , наблюдаемая для ряда комплексов одного и того же металла, сильно зависит от природы лигандов. Для ряда химически подобных лигандов величина  $\Delta_o$  уменьшается с увеличением размера донорного атома. Например, значения  $\Delta_o$  для галогенидных комплексов обычно уменьшаются в порядке  $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$  потому что меньший, более локализованный заряд, который наблюдается у  $\text{F}^-$ , сильнее взаимодействует с  $d$ -орбиталями иона металла. С другой стороны, небольшой, не имеющий заряда лиганд с компактно локализованной неподеленной парой, такой как  $\text{NH}_3$ , приводит к значительно большим значениям  $\Delta_o$ , чем можно было бы ожидать. Поскольку неподеленная пара азота направлена непосредственно на ион металла, электронная плотность вдоль оси  $M-L$  оказывается больше, чем в случае сфериче-

ского аниона, такого как  $F^-$ . Наблюдаемый в экспериментах порядок энергий расщепления кристаллическим полем, создаваемым различными лигандами, называется *спектрохимическим рядом*. Расставив лиганды в порядке увеличения  $\Delta_o$  получаем:  $I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < NO_3^- < N_3^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^- < CH_3CN < py < NH_3 < en < bipy < phen < N O_2^- < PPh_3 < CN^- < CO$ .

До  $H_2O$  включительно располагаются лиганды слабого поля, от  $H_2O$  до  $NO_2^-$  – лиганды среднего поля, от  $en$  – лиганды сильного поля. В ТКП существование спектрохимического ряда лигандов никак не объясняется.

Рассмотрим строение уже знакомых комплексов кобальта (III) в соответствии с теорией кристаллического поля (рис. 9.2.4). Энергия расщепления в ионе  $[CoF_6]^{3-}$  невелика (155,0 кДж/моль), в то время как для  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  она значительно выше (273,2 кДж/моль), так как аммиак является лигандом более сильного поля, чем фторид-ион.

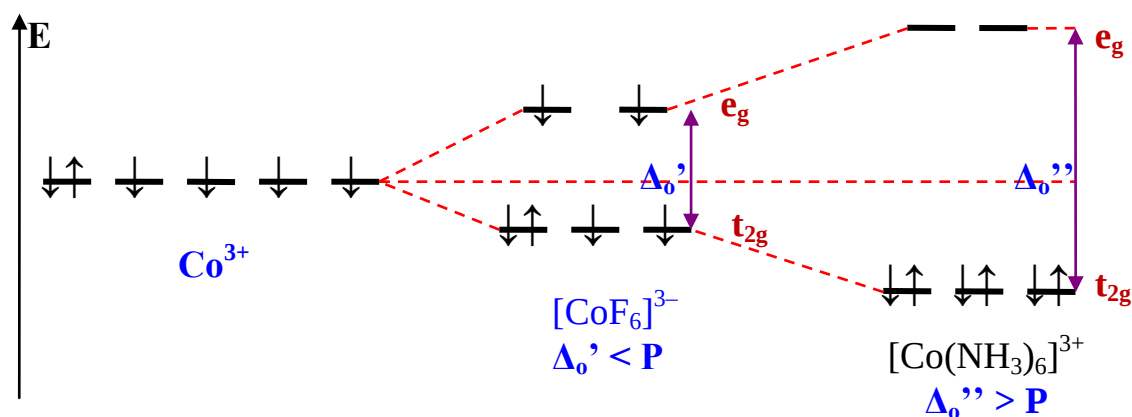


Рис. 9.2.4. Строение комплексов  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  и  $[CoF_6]^{3-}$  с позиций ТКП

При распределении шести электронов иона кобальта по орбиталям учитывается тот факт, что для заполнения двумя электронами с противоположными спинами одной и той же орбитали, необходимо затратить энергию спаривания, расходуемую на преодоление отталкивания электронов. Для иона  $Co^{3+}$  эта энергия равна 250,5 кДж/моль, поэтому во фторидном комплексе электронам выгоднее находиться на  $e_g$ -орбиталях (энергия расщепления недостаточна для преодоления электростатического отталкивания и спаривания всех электронов:  $155,0 < 250,5$ ), а в аммиачном – выгоднее находиться по парам на  $t_{2g}$ -орбиталях (энергия расщепления покрывает затраты на спаривание электронов:  $273,2 > 250,5$ ).

Таким образом, зная некоторые энергетические характеристики ЦА, можно однозначно определить его электронное строение и, далее, сделать некоторые выводы о свойствах комплекса.



**Прочность связи.** Эта величина коррелирует с **энергией стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП)** – выигрышем в энергии системы за счет заполнения низких по энергии расщепленных  $d$ -орбиталей относительно вырожденного в сферически симметричном поле лигандов  $d$ -подуровня.

Для  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  ЭСКП равна разности между выигрышем в энергии за счет заполнения четырьмя электронами  $t_{2g}$ -орбитали ( $2/5\Delta_o \cdot 4\bar{e}$ ), и проигрышем за счет нахождения двух электронов на орбитали  $e_g$  ( $3/5\Delta_o \cdot 2\bar{e}$ ), то есть

$$\text{ЭСКП} = 2/5\Delta_o \cdot 4 - 3/5\Delta_o \cdot 2 = 2/5\Delta_o = 155 \cdot \frac{2}{5} = 62 \text{ кДж/моль.}$$

Для комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  ЭСКП больше, так как здесь все электроны находятся на выгодных орбиталях  $t_{2g}$ , однако при этом нужно учесть затраты на двойное спаривание электронов ( $2P$ , так как у ЦА на две электронные пары больше, чем в нерасщепленном состоянии):

$$\begin{aligned} \text{ЭСКП} &= 2/5\Delta_o \cdot 6 - 2P = 12/5\Delta_o - 2P = \\ &= 273,2 \cdot \frac{12}{5} - 2 \cdot 250,5 = 154,68 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

**Магнитные свойства.** Парамагнитными являются только те комплексы, центральные атомы которых имеют неспаренные электроны в составе электронной структуры. Если таковые отсутствуют – вещество диамагнитно. У комплексов  $3d$ -элементов магнитный момент приблизительно можно рассчитать по формуле:

$$\mu_{\text{эфф}} = (n(n+2))^{1/2},$$

где  $n$  – число неспаренных электронов;  $\mu_{\text{эфф}}$  выражается в магетонах Бора (мБ).

Магнитные моменты комплексов  $4d$ -,  $5d$ -элементов меньше расчетных.

**Окраска комплексов.** Яркие цвета, проявляемые комплексами переходных металлов обусловлены возбуждением электрона изначально находящегося на орбитали  $t_{2g}$  расщепленного  $d$ -подуровня, вследствие чего он переходит на более высокую по энергии орбиталь  $e_g$ , подобные перемещения называют **d-d переходом** (рис 9.2.5). Чтобы состоялось поглощение энергии фотона электроном на  $t_{2g}$ -орбитали, эта энергия должна быть равна разности энергий между подуровнями  $t_{2g}$  и  $e_g$ , которая эквивалентна величине  $\Delta_o$ .

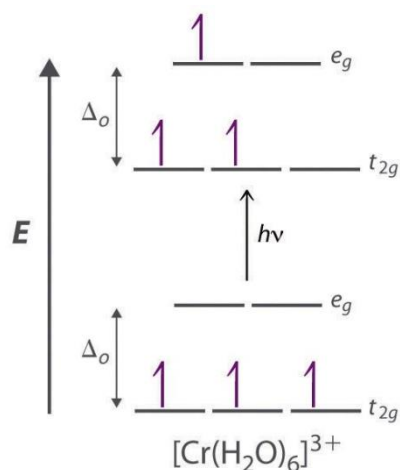


Рис. 9.2.5.  $d$ - $d$  переход

Цвет, который мы наблюдаем, когда смотрим на объект или соединение, обусловлен тем светом, который излучается или отражается

предметом. При этом спектр отраженного света является дополнительным к тем длинам волн, которые поглощаются. Таким образом, зеленое соединение поглощает свет в красной части видимого спектра и наоборот.



Поскольку энергия фотона обратно пропорциональна его длине волны, цвет комплекса зависит от величины  $\Delta_o$ , которая, в свою очередь, зависит от структуры комплекса. Например, комплекс  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  имеет сильное поле лигандов и относительно большую величину энергии расщепления  $\Delta_o$ . Следовательно, он поглощает относительно высокоэнергетические фотоны, соответствующие сине-фиолетовому свету, что придает ему желтый цвет. Родственный комплекс со слабополюными лигандами, ион  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , поглощает фотоны с более низкой энергией, соответствующие желто-зеленой части видимого спектра, придавая ему глубокий фиолетовый цвет.

*Тетрагональная и квадратная геометрия комплексов.* Если два транс-лиганда в октаэдрическом комплексе либо химически отличаются от других четырех, как в ионе транс- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ , либо находятся по определенным причинам на другом расстоянии от центрального атома, чем остальные четыре, в результате получается тетрагонально искаженный октаэдрический комплекс.

Электронные структуры таких комплексов также лучше всего рассматривать как результат искажения октаэдрического комплекса. Изучим, например, октаэдрический комплекс  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ . Представим, что мы медленно вытягиваем из окружения центрального атома две транс-молекулы  $\text{NH}_3$ , отодвигая их от центра вдоль оси  $z$ , как показано в верхней половине рис. 9.2.6.

При одновременном увеличении длины двух аксиальных связей  $\text{Co}-\text{N}$   $d$ -орбитали, до того наиболее сильно взаимодействовавшие с двумя удаляющимися осевыми лигандами, будут теперь понижать свою энергию из-за уменьшения электростатического отталкивания. Понижение энергии произойдет в случае  $t_{2g}$ -орбиталей  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$ , а также  $e_g$ -орбитали  $d_{z^2}$ , поскольку именно их компоненты электронной плотности направлены вдоль оси  $z$ .

Однако их энергия уменьшается неэквивалентно. Поскольку  $d_{z^2}$  орбиталь направлена непосредственно на два удаляемых лиганда, ее энергия будет понижаться намного быстрее, чем энергия двух других, как показано в нижней половине рис. 9.2.6.

Кроме того, эффективный положительный заряд центрального металла будет несколько увеличен при удалении осевых лигандов, в результате чего четыре оставшихся в плоскости  $xy$  лиганда будут сильнее притягиваться к ЦА. Это увеличит их кулоновское отталкивание по отношению к двум другим  $d$ -орбиталям ( $d_{xy}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ), что приведет к росту их энергии. И опять же, эти орбитали изменяют свою энергию неэквивалентно. Поскольку электронная плотность компонент  $d_{x^2-y^2}$ -орбитали указывает непосредственно на четыре лиганда в плоскости  $xy$ , ее энергия будет возрастать быстрее,

чем энергия орбитали  $d_{xy}$ , части которой направлены между лигандами в плоскости  $xy$ .

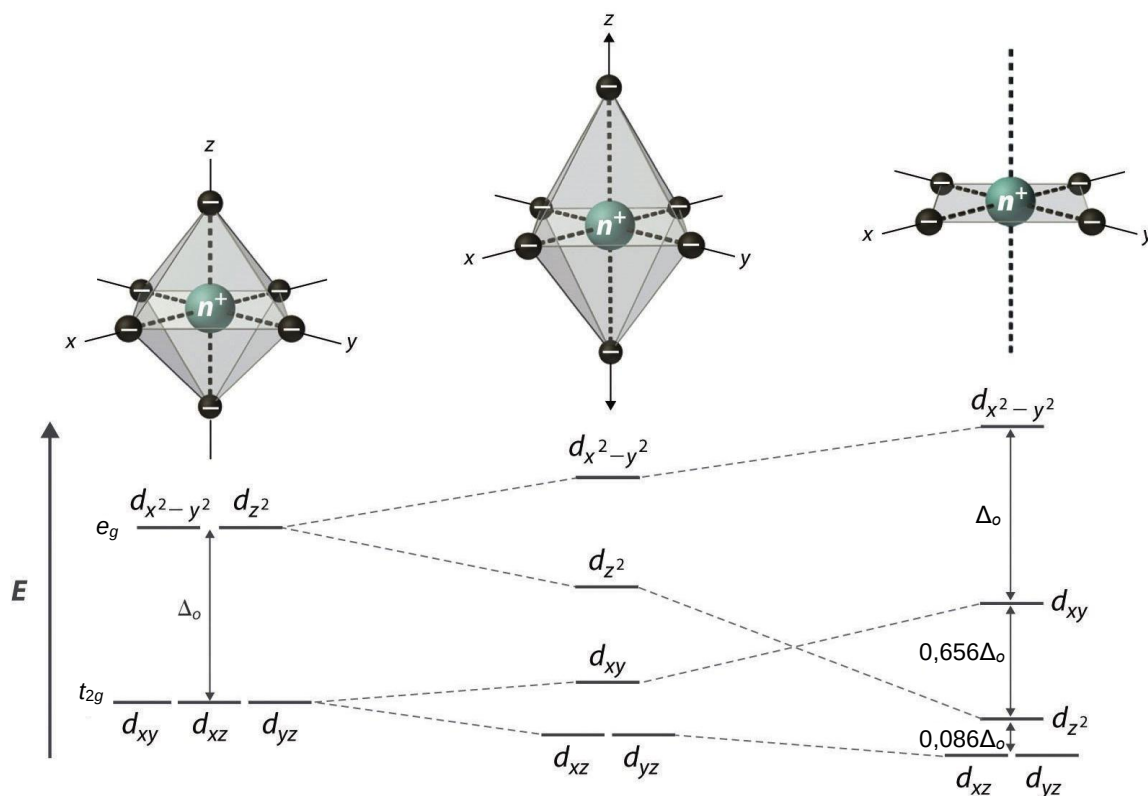


Рис. 9.2.6. Расщепление  $d$ -орбиталей в случае тетрагонально-бипирамидального и квадратного плоского комплексов

Если удалить два осевых лиганда на бесконечное расстояние, мы получим квадратный плоский комплекс. При этом энергетические подуровни, образованные орбиталями  $d_{z^2}$  и  $d_{xy}$  фактически пересекаются, и наибольшее орбитальное расщепление  $\Delta_o$  наблюдается между подуровнями  $d_{xy}$  и  $d_{x^2-y^2}$ .

**Тетраэдрическая геометрия комплексов.** При тетраэдрическом расположении четырех лигандов вокруг иона металла ни один из лигандов не лежит вдоль координатных осей (рис. 9.2.7 (а)). Следовательно, ни одна из пяти  $d$ -орбиталей центрального атома не направлена напрямую в сторону лигандов. Тем не менее, орбитали  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$  взаимодействуют с лигандами сильнее (испытывают кулоновское отталкивание), чем орбитали  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$ , что снова приводит к снятию вырождения и разделению пяти  $d$ -орбиталей на два набора: энергия орбиталей  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$  понижается, тогда как для  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$  ее запас растёт.

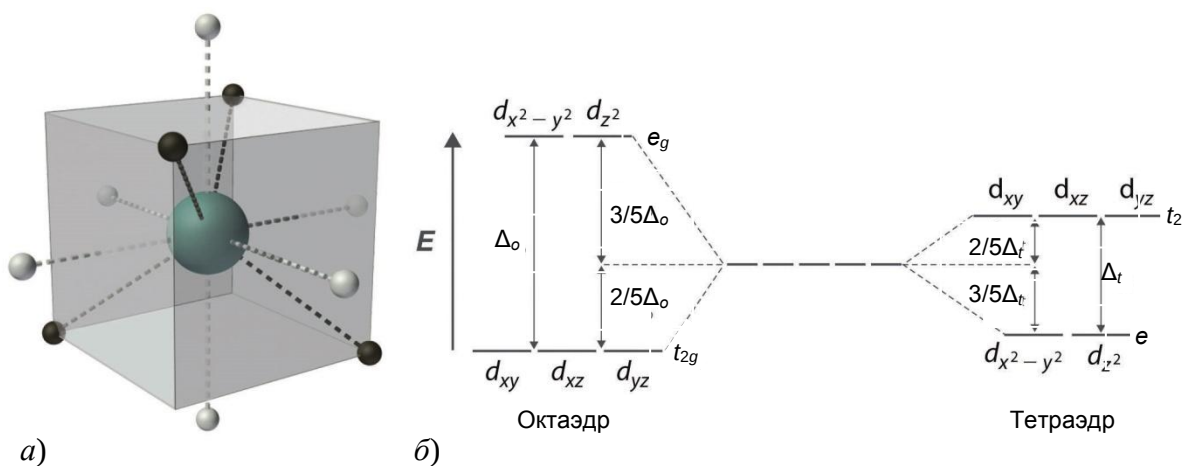


Рис. 9.2.7. Расщепление  $d$ -орбиталей в случае тетраэдрического комплекса

Энергия расщепления орбиталей в тетраэдрическом комплексе  $\Delta_t$  намного меньше, чем  $\Delta_o$  ( $\Delta_t = 4/9\Delta_o$ ). Этому есть две причины. Во-первых, пространственное расположение  $d$ -орбиталей обеспечивает меньшую степень их взаимодействия с лигандами в тетраэдрической конфигурации (нет лигандов, расположенных на координатных осях). Во-вторых, в систему лигандов входят только четыре отрицательных заряда, а не шесть, что уменьшает электростатическое взаимодействие на треть, при прочих равных условиях. Энергетические эффекты при расщеплении пяти  $d$ -орбиталей в октаэдрическом и тетраэдрическом кристаллических полях, налагаемых одними и теми же лигандами, схематически показаны в части (б) рис. 9.2.7.

Обратите внимание, что для тетраэдрического комплекса подуровни помечены как  $t_2$  и  $e$ , а не как  $t_{2g}$  и  $e_g$ ; обозначение  $g$  (gerade, «четная» в переводе с нем.) относится только к геометрии, имеющей центр симметрии, такой как в геометрии октаэдра. Тетраэдрическая геометрия не имеет центра симметрии.

Поскольку  $\Delta_o$  в случае переходных металлов 5-го и 6-го периодов значительна по величине, все четырехкоординированные комплексы этих металлов имеют плоско-квадратную геометрию вследствие гораздо более высокой энергии стабилизации кристаллическим полем в сравнении с таковой для тетраэдрических структур. Единственным исключением являются ионы металлов с электронной конфигурацией  $d^{10}$ , такие как  $\text{Cd}^{2+}$ , поскольку они имеют нулевую ЭСКП и, следовательно, являются тетраэдрическими, как предсказывает модель Гиллеспи (ОЭПВО).

Четырехкоординированные комплексы переходных металлов 4-го периода могут быть квадратными или тетраэдрическими. Первые образуются предпочтительно лигандами сильного поля, а вторые – лигандами слабого поля. Например, ион  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  является плоско-квадратным, а  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  – тетраэдрическим.

**Эффект Яна–Теллера.** Все возможные электронные конфигурации расщепленного  $d$ -подуровня в октаэдрических комплексах можно разделить на два типа (рис. 9.2.3):

- симметричные ( $d^3$ , высокоспиновая  $d^5$ , низкоспиновая  $d^6$ ,  $d^8$ ,  $d^{10}$ );
- несимметричные ( $d^1$ ,  $d^2$ , высокоспиновая  $d^4$ , низкоспиновая  $d^4$ , низкоспиновая  $d^5$ , высокоспиновая  $d^6$ , высокоспиновая  $d^7$ , низкоспиновая  $d^7$ ,  $d^9$ ).

Несимметричное (неравномерное) распределение электронов по подуровням  $t_{2g}$  и  $e_g$  приводит к снятию их вырождения и вторичному расщеплению в соответствии с **теоремой Яна–Теллера**: пространственно вырожденные электронные подуровни любой нелинейной молекулярной системы могут быть нестабильны, что влечет за собой снятие вырождения и переход системы в состояние с более низкой симметрией и меньшей энергией.

Таким образом, эффект Яна–Теллера – это геометрическое искажение нелинейной молекулярной системы, которое понижает ее энергию, следовательно, происходит спонтанно.

Почему это случается тогда, когда изначальные подуровни  $t_{2g}$  и  $e_g$  заселены электронами несимметрично? Причина состоит в том, что только такие электронные конфигурации позволяют «расселить» имеющиеся электроны на новых подуровнях так, чтобы суммарный выигрыш за счет заселения низкоэнергетических состояний превышал затраты, сопутствующие заселению высокоэнергетических состояний.

Соответствующие искажения чаще всего наблюдаются среди октаэдрических комплексов, где две осевые связи (лежащие вдоль пространственной вертикальной оси  $z$ ) становятся короче или длиннее, чем экваториальные связи (рис. 9.2.8).

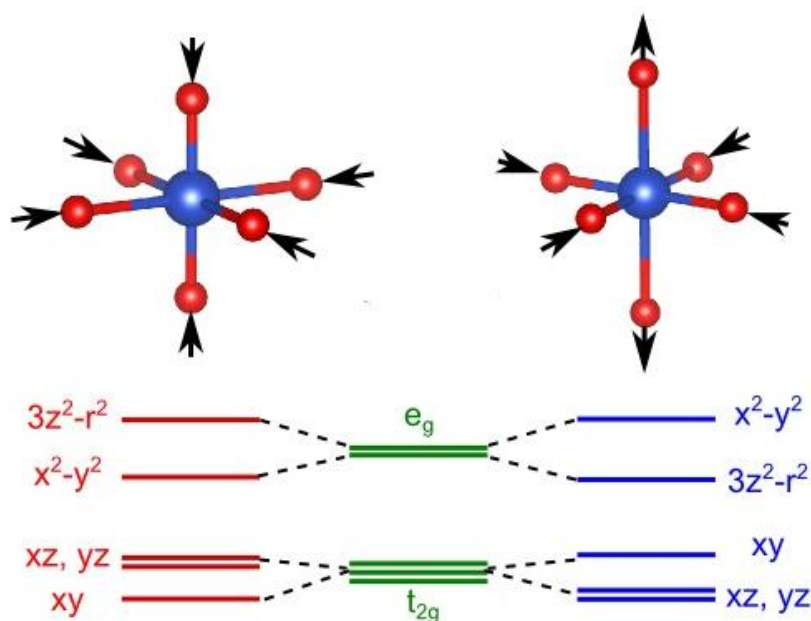


Рис. 9.2.8. Эффект Яна–Теллера: тетрагональное сжатие (слева) и растяжение (справа)

Сразу отметим, что хотя проявление эффекта Яна–Теллера чисто теоретически возможно для многих ионов переходных металлов, на практике, однако, наблюдается почти исключительно для систем с нечетным числом  $e_g$ -электронов, таких как комплексы ионов  $\text{Cr}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ .

На примере октаэдрического иона  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , испытывающего тетрагональное растяжение, подробнее рассмотрим, как вторичное снятие вырождения подуровней  $t_{2g}$  и  $e_g$  может уменьшить энергию системы.

Как показано на рис. 9.2.9, каждый из подуровней  $t_{2g}$  и  $e_g$  спонтанно разделяется на два новых.

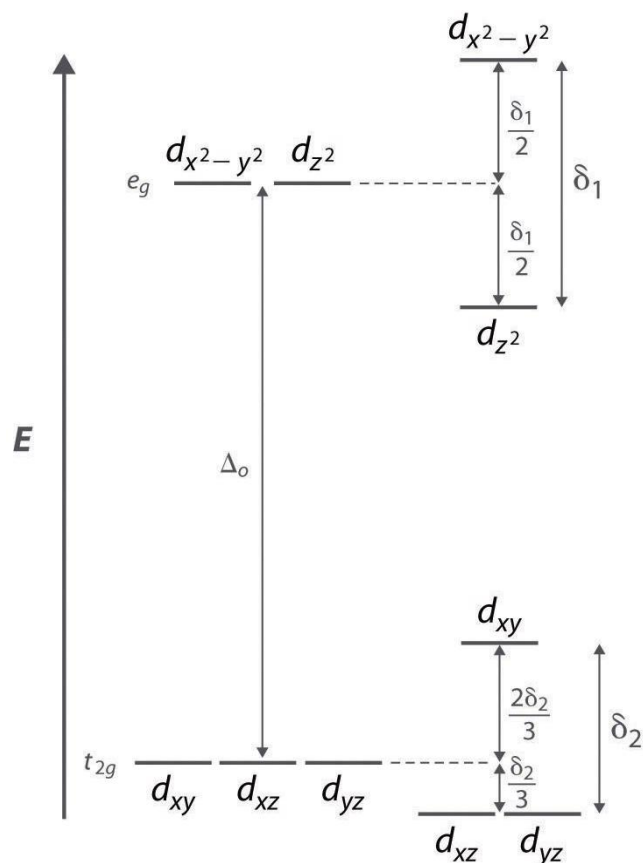


Рис. 9.2.9. Схема искажения Яна–Теллера при тетрагональном растяжении

Поскольку лиганды сильнее взаимодействуют с орбиталями  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$ , расщепление подуровня  $e_g$  ( $\delta_1$ ) значительно больше в терминах энергии, чем расщепление  $t_{2g}$  ( $\delta_2$ ), при этом и  $\delta_1$ , и  $\delta_2$  намного меньше по величине, чем  $\Delta_o$ . Орбитали  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$  и особенно  $d_{z^2}$  (рис. 9.2.2), имеющие пространственные компоненты, направленные в сторону удаляющихся лигандов, в новых условиях испытывают меньшее электростатическое отталкивание, поэтому понижают свою энергию (рис. 9.2.9). В это же время энергия ор-

биталей  $d_{xy}$  и  $d_{x^2-y^2}$ , расположенных в плоскости экваториальных лигандов, увеличивается.

Вторичное расщепление не меняет энергетический «центр тяжести» первоначальных наборов орбиталей, поэтому искажение Яна–Теллера не изменяет энергию полного набора  $d$ -орбиталей заполненного полностью или ровно наполовину. Однако если набор  $e_g$  содержит один (как в случае ионов  $\text{Cr}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$  с конфигурацией  $d^4$ ) или три (как в ионе  $\text{Cu}^{2+}$  с конфигурацией  $d^9$  (рис. 9.2.10)) электрона, искажение понижает энергию системы. Например, в случае иона  $\text{Cu}^{2+}$ , изменение энергии после вторичного снятия вырождения оказывается равным

$$2(-\delta_1/2) + 1(\delta_1/2) = -\delta_1/2.$$

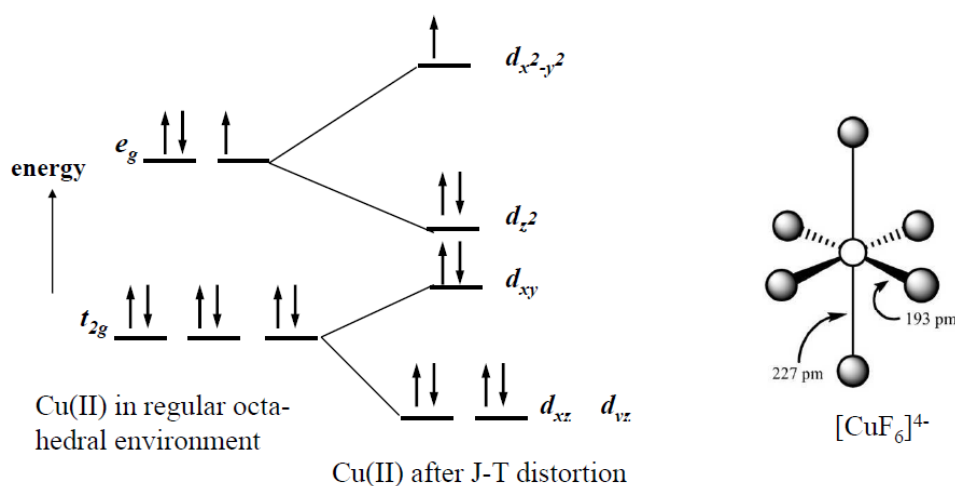


Рис. 9.2.10. Искажение Яна–Теллера в комплексах Cu (II)

Комплексы двухвалентной меди всегда искажаются в сторону удлинения связей z-аксиальных лигандов более чем на 50 мкм; на самом деле, многие  $\text{Cu}^{2+}$  комплексы настолько искажены, что фактически являются плоскочетырехугольными. С другой стороны, искажение, наблюдаемое для большинства комплексов  $\text{Cr}^{2+}$ , представляет собой сжатие вдоль оси z. В обоих случаях, однако, искаженная система более стабильна, чем классическая октаэдрическая.

В заключение отметим, что эффект Яна–Теллера может наблюдаться и в других геометрических системах лигандов, например, для тетраэдрических соединений.

Теория кристаллического поля является полезным инструментом, позволяющим описывать как отдельные частицы – ионы и молекулы, так и целые кристаллы. Однако, поскольку она абсолютно не учитывает электронную структуру лигандов, считая их за точечные заряды, ее применение имеет свои пределы.

**Метод молекулярных орбиталей (теория поля лигандов).** Применение метода молекулярных орбиталей к описанию комплексных соединений было развито еще в середине 50-х годов XX века и вылилось в создание «теории поля лигандов» (ТПЛ). ТПЛ описывает образование комплекса, и в частности, снятие вырождения  $d$ -орбиталей центрального атома не только за счет его электростатического взаимодействия с лигандами, но и за счет перекрывания орбиталей металла и лигандов (ковалентного связывания) с образованием делокализованных молекулярных орбиталей.

При построении молекулярных орбиталей комплекса используют следующие приближения:

- адиабатическое – комплекс рассматривается при фиксированных координатах металла и лигандов без учета их колебаний;
- валентное – в образовании молекулярных орбиталей принимают участие только валентные орбитали металла и групповые валентные орбитали лигандов (внутренние электроны не учитываются);
- построение молекулярных орбиталей комплекса проводят, используя линейную комбинацию валентных орбиталей металла и групповых орбиталей лигандов.

Общие положения метода молекулярных орбиталей также работают:

- взаимодействие двух атомных орбиталей (по одной от ЦА и лиганда) приводит к образованию двух молекулярных орбиталей – одной связывающей и одной разрыхляющей;
- взаимодействуют между собой только симметричные атомные орбитали, если симметрия исходной орбитали не совпадает ни с какой другой, она переходит в состав комплекса в качестве несвязывающей;
- при построении комплекса соблюдаются принцип запрета Паули и правило Гунда.

Поскольку от ЦА способны взаимодействовать 9 орбиталей ( $s, p_x, p_y, p_z, d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ ), следовательно, они способны координировать  $N \leq 9$  лигандов. Причем, количество связывающих и разрыхляющих орбиталей будет равно  $N$ , а несвязывающих –  $(9 - N)$ .

**$\sigma$ -Связи.** Рассмотрим строение октаэдрического комплекса с  $\sigma$ -связями между центральным атомом и шестью лигандами, каждый из которых имеет одну орбиталь, направленную к центру «лоб в лоб». Примером такого лиганда может служить молекула  $\text{NH}_3$  с ее неподеленной электронной парой на азоте ( $\sigma$ -донорный лиганд).

Если расположить ЦА в начале координат, а лиганды – на осях, то можно сразу заметить, что  $\sigma$ -орбитали лигандов в итоге дают шесть симметризованных линейных комбинаций.  $s$ -орбиталь центрального атома при сочетании сразу со всеми лигандами образует пару невырожденных  $a_{1g}$ -подуровней (рис. 9.2.11 (а)):

$$a_{1g}: \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6.$$

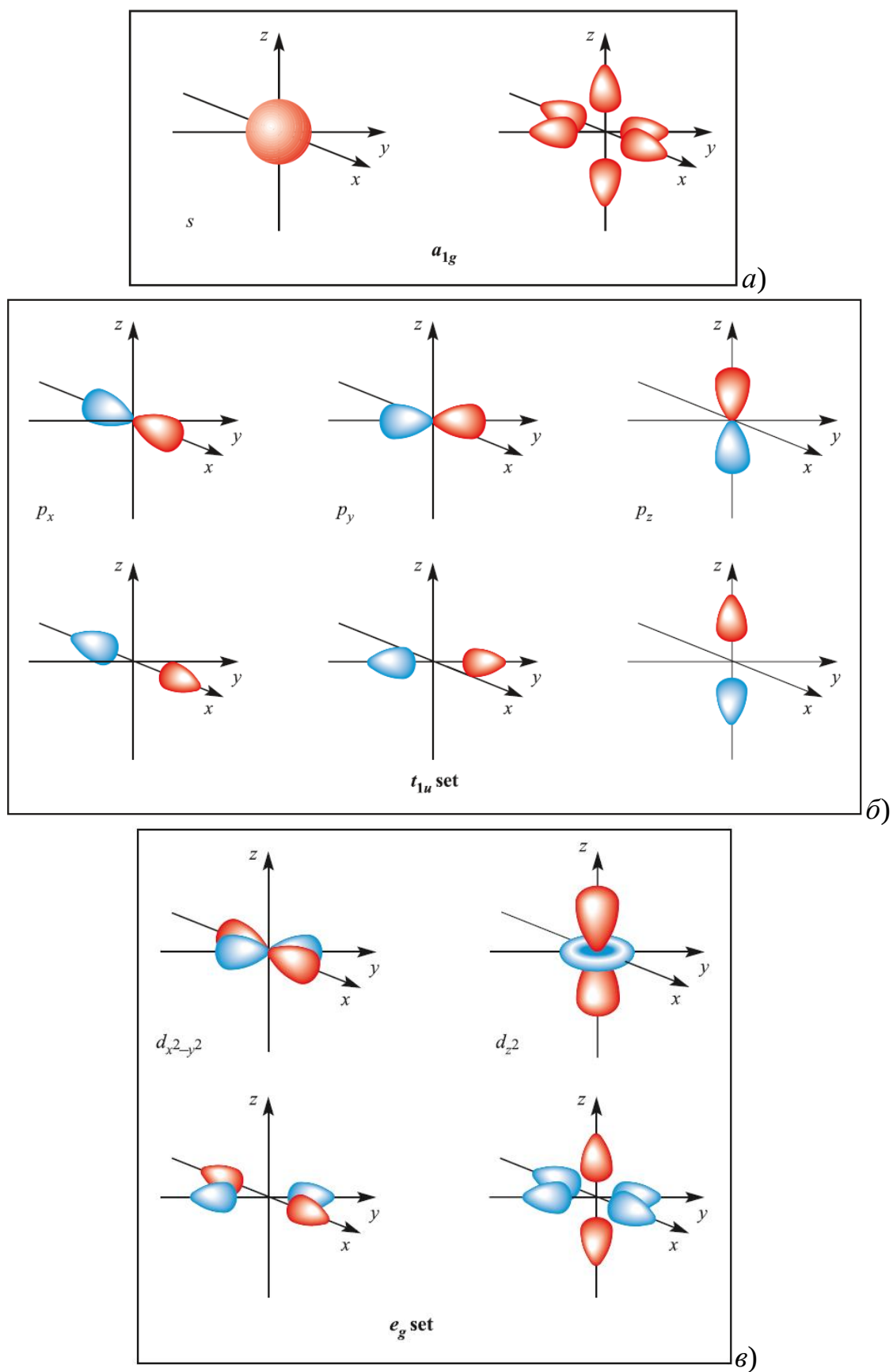


Рис. 9.2.11. Симметризованные комбинации  $\sigma$ -связей октаэдрического комплекса



Три сочетания  $p$ -орбиталей центрального атома с тремя парами лигандов образуют набор из шести молекулярных орбиталей с симметрией  $t_{1u}$  (рис. 9.2.11 (б)):

$$t_{1u}: \sigma_1 - \sigma_3, \sigma_2 - \sigma_4, \sigma_5 - \sigma_6.$$

Смещение двух из пяти  $d$ -орбиталей ( $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ) с подходящими по симметрии лигандами приводит к образованию набора  $e_g$ , состоящего из четырех молекулярных орбиталей (рис. 9.2.11 (в)):

$$e_g: \sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4; 2\sigma_6 + 2\sigma_5 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4.$$

Остальные орбитали ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ) центрального атома не участвуют в образовании  $\sigma$ -связей, переходя в состав комплекса в качестве несвязывающих, так как их электронные облака направлены между лигандами, «мимо». Из 6-ти орбиталей лигандов и 9-ти атомных орбиталей ЦА соответственно возникают 15-ть молекулярных орбиталей комплекса (шесть связывающих, шесть разрыхляющих и три несвязывающие) (рис. 9.2.12).

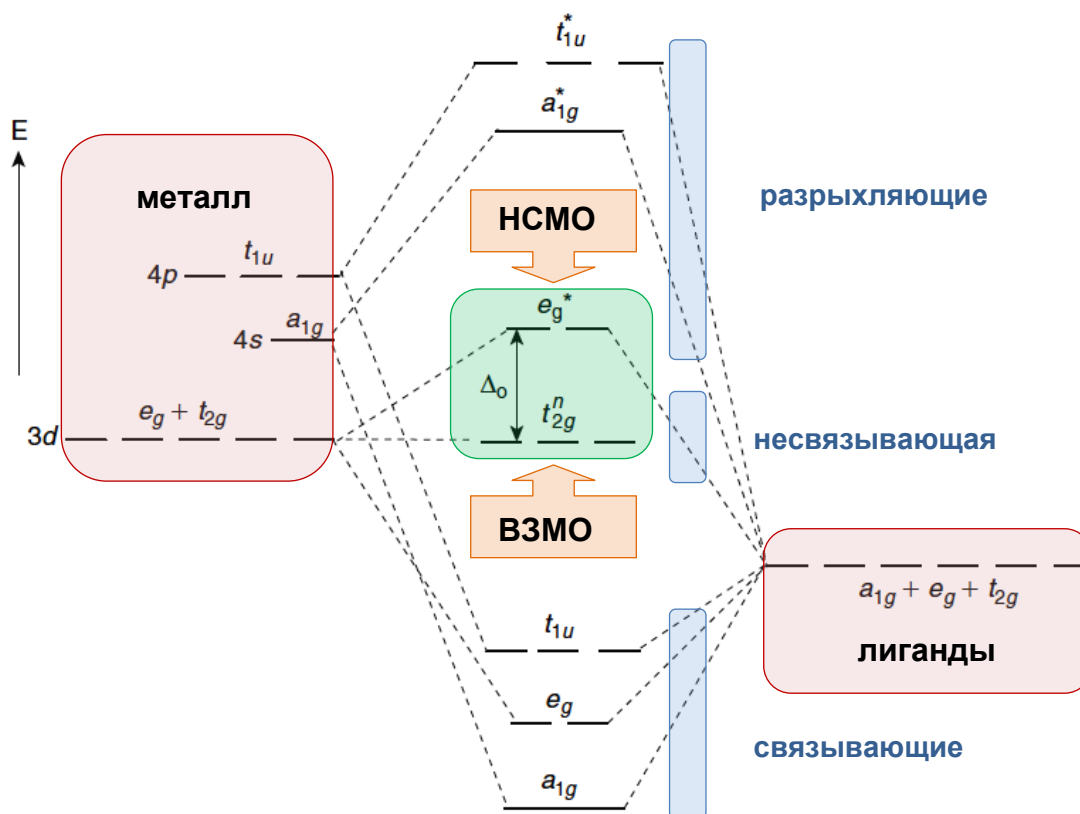


Рис. 9.2.12. Диаграмма молекулярных энергетических уровней для октаэдрического комплекса (границные орбитали выделены)

Поскольку наибольший вклад в образование низших по энергии связывающих орбиталей вносят наиболее низкие по энергии исходные атомные, следует признать, что все 6-ть связывающих МО комплекса носят в основном характер орбиталей лигандов. Эти орбитали принимают 12-ть элек-

тронов от 6-ти неподеленных пар лигандов, что соответствует представлениям ТКП о том, что лиганды действуют, как самостоятельные заряженные частицы. Однако,  $d$ -орбитали ЦА, образующие связи с лигандами, перетягивают с последних часть электронной плотности, что совершенно не учитывается в ТКП.

Валентные  $d$ -электроны ЦА вынуждены располагаться на несвязывающих  $t_{2g}$  и разрыхляющих  $e_g^*$ -орбиталях, принадлежащих в большей степени центральному атому, поэтому параметр энергии расщепления кристаллическим полем  $\Delta_o$  можно описать как разницу в энергии между высшей занятой и низшей свободной молекулярными орбиталями. В итоге, рассмотрение орбиталей  $t_{2g}$  и  $e_g^*$  в качестве принадлежащих почти полностью ЦА также хорошо согласуется с представлениями ТКП.

Для октаэдрического комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , в котором наблюдается исключительно  $\sigma$ -связывание ЦА с лигандами, энергетическая диаграмма приведена на рис. 9.2.13.

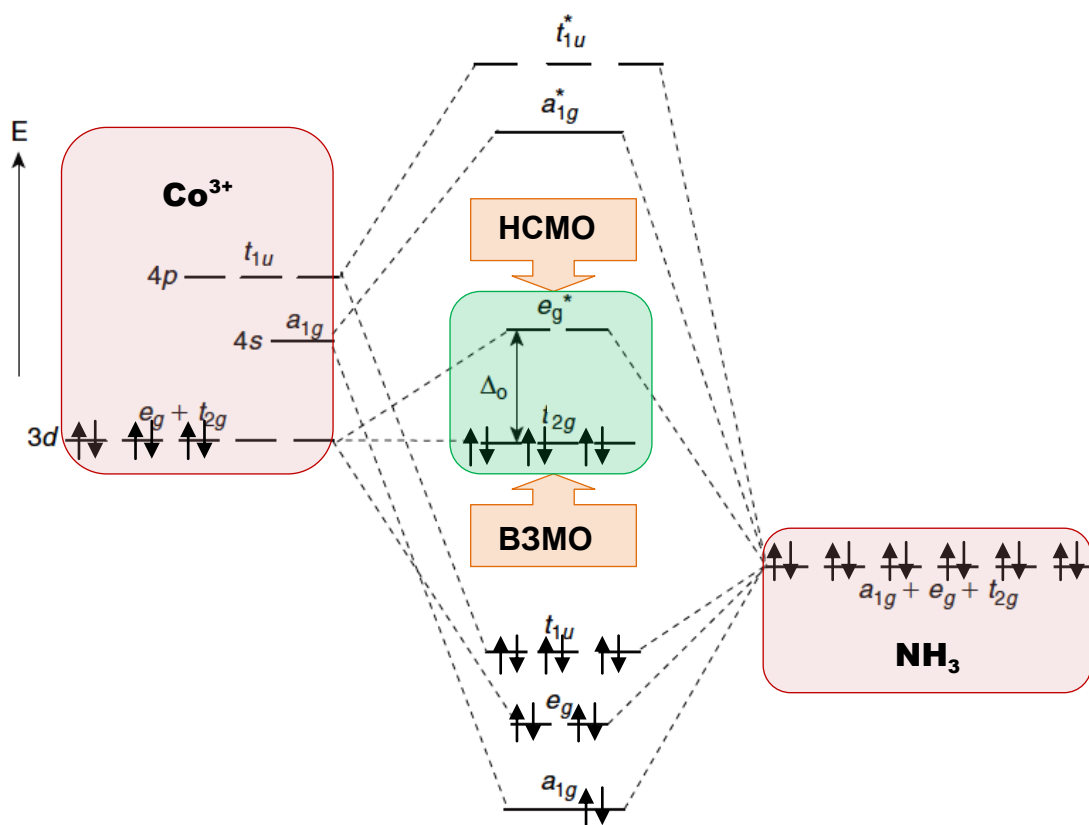


Рис. 9.2.13. Диаграмма молекулярных энергетических уровней октаэдрического комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  ( $\sigma$ -донорное связывание)

Диаграмма учитывает 6-ть  $d$ -электронов иона  $\text{Co}^{3+}$ , 12-ть неподеленных электронов атома азота в молекулах аммиака, а также тот факт, что последние являются лигандами сильного поля, работающими с низкоспиновыми электронными конфигурациями ЦА.

**$\pi$ -Связи.** Если электронное строение лигандов предусматривает наличие орбиталей с  $\pi$ -симметрией по отношению к центральному атому, то на фронтальные  $\sigma$ -связи накладываются дополнительные  $\pi$ -перекрывания (рис. 9.2.14). Типичными лигандами данного типа являются галогенид-ионы. Стоит помнить о том, что таких перекрываний может быть несколько, в этом случае мы получаем вырожденные связывающий и разрыхляющий полуровни.

В случае октаэдрических комплексов подходящим по симметрии для подобных взаимодействий является до того несвязывающий подуровень  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ).

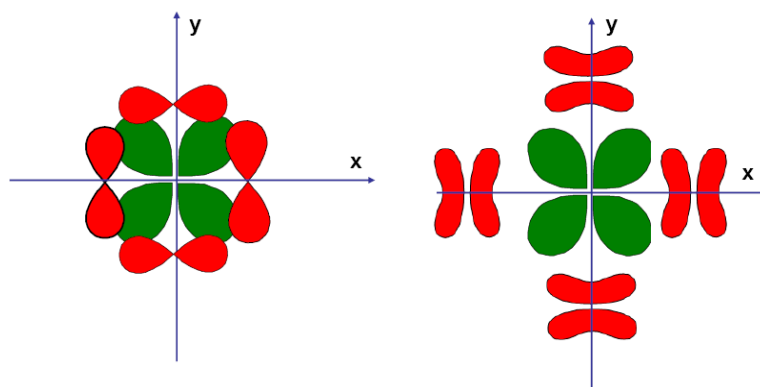


Рис. 9.2.14. Схема  $\pi$ -перекрывания между  $p$ - или  $d$ -орбиталями лиганда и  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ -орбиталями ЦА

Главным здесь является то, что в зависимости от относительного расположения уровней энергии орбиталей лигандов и металла молекулярный подуровень  $t_{2g}$  может сдвигаться выше, либо ниже по энергии относительно своего исходного, несвязывающего положения. Следовательно, интервал между граничными орбиталями ВЗМО и НСМО ( $\Delta_o$ ) при этом так же меняется. Чтобы разобраться, что конкретно происходит в каждом случае, стоит вспомнить, что если интеграл перекрывания получаемых орбиталей велик, результирующие молекулярные орбитали расходятся по энергии достаточно сильно: связывающие оказываются внизу, разрыхляющие — сверху. Кроме того, величина расхождения конечных орбиталей сильно зависит от энергии исходных орбиталей: чем они ближе, тем значительнее разница для молекулярных орбиталей.

**$\pi$ -донорные лиганды** еще до образования каких-либо связей имеют в своем составе заполненные двумя (или хотя бы одним) электронами  $\pi$ -симметричные по отношению к ЦА орбитали. Их энергия, как правило, немного меньше, чем энергия  $t_{2g}$ -подуровня, поэтому при перекрывании связывающие орбитали располагаются чуть ниже, чем исходные орбитали лигандов (и больший вклад в них вносят лиганды), а разрыхляющие — лишь не намного выше  $t_{2g}$ -подуровня (принимают его характер) (рис. 9.2.15).

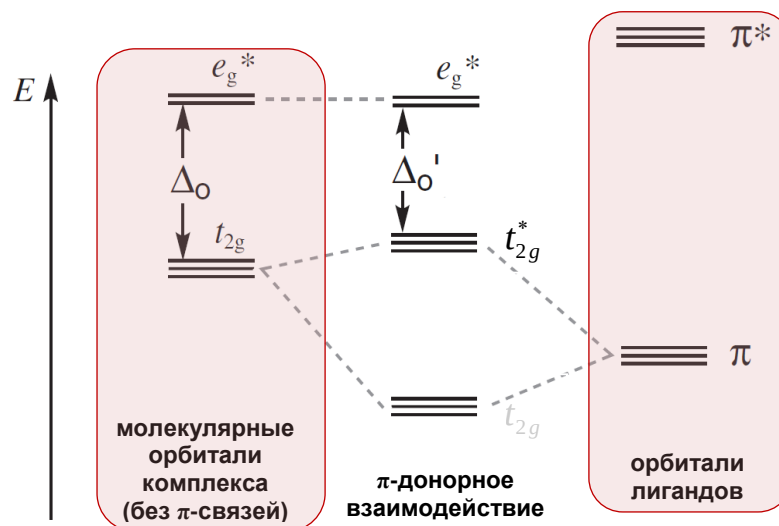


Рис. 9.2.15. Концепция  $\pi$ -донорных лигандов

Электроны  $\pi$ -симметричных орбиталей лигандов заполняют связывающие  $t_{2g}$ -орбитали, тогда как электроны  $d$ -орбиталей ЦА занимают разрыхляющие  $t_{2g}^*$ -орбитали. Таким образом, прежде несвязывающий подуровень  $t_{2g}$  становится разрыхляющим  $t_{2g}^*$ , что приводит к уменьшению величины энергии расщепления кристаллическим полем  $\Delta_o$ .

Классическими лигандами такого типа являются галогенид-ионы и молекулы воды.

**$\pi$ -акцепторные лиганды** имеют заполненные  $\pi$ -симметричные орбитали, энергия которых намного ниже, чем у несвязывающего подуровня  $t_{2g}$  комплекса, а также свободные разрыхляющие орбитали  $\pi^*$ , способные взаимодействовать с исходным подуровнем  $t_{2g}$ , акцептируя электронную плотность  $d$ -электронов центрального атома.

Такие  $\pi$ -акцепторные орбитали существуют в составе частиц CO, CN<sup>-</sup>, N<sub>2</sub>. Они расположены по энергии выше, чем  $d$ -орбитали ЦА (рис. 9.2.16) и, следовательно, вносят больший вклад в образование разрыхляющего подуровня  $t_{2g}^*$ , тогда как связывающий  $t_{2g}$ -подуровень почти полностью перенимает характер исходного несвязывающего  $t_{2g}$ , но располагается ниже по энергии. Последний факт приводит к возрастанию параметра  $\Delta_o$  в случае образования комплексов, содержащих, кроме всего прочего,  $\pi$ -акцепторные связи.

Даже краткий и упрощенный анализ ситуации с помощью теории поля лигандов позволяет объяснить физический смысл существования спектрохимического ряда лигандов. Эта упорядоченная последовательность частично отражает силу, с которой лиганды участвуют в образовании связей металл-лиганд.

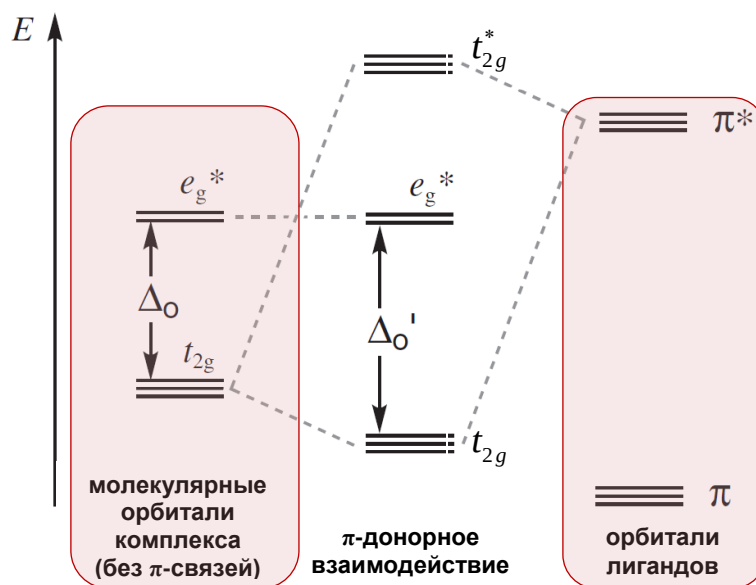


Рис. 9.2.16. Концепция  $\pi$ -акцепторных лигандов

ТПЛ показывает, что влияние лигандов на величину  $\Delta_o$  и их положение в спектрохимическом ряду определяется как  $\sigma$ -, так и  $\pi$ -свойствами лигандов –  $\sigma$ -донорные свойства лигандов определяют положение  $e_g^*$  орбиталей, тогда как  $\pi$ -донорно-акцепторные свойства – положение  $t_{2g}$  орбиталей.

Для лигандов с  $\sigma$ -донорными свойствами  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  орбитали металла в комплексе оказываются несвязывающими  $t_{2g}$  молекулярными орбиталями, тогда как  $\pi$ -донорные и  $\pi$ -акцепторные лиганды, характеризующиеся заполненными и свободными орбиталями  $\pi$ -типа, эффективно взаимодействуют с  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  орбиталями металла. Это приводит к трансформации несвязывающих  $t_{2g}$  орбиталей металла либо в разрыхляющие более высоко лежащие  $t_{2g}^*$  орбитали для  $\pi$ -донорных лигандов, либо в связывающие более низко лежащие  $t_{2g}$  орбитали для  $\pi$ -акцепторных лигандов.

Соответственно,  $\sigma$ - и  $\pi$ -доноры располагаются в начале спектрохимического ряда ( $I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < H_2O...$ ),  $\sigma$ -доноры являются лигандами, преимущественно, среднего поля ( $NCS^- < NH_3 \sim en$ ), тогда как  $\sigma$ -доноры и  $\pi$ -акцепторы ( $NO_2^- < CN^- < CO...$ ) входят в категорию лигандов сильного поля.

Рассмотрение моделей химической связи комплексов показывает, что, несмотря на простоту и наглядность МВС и ТКП, более сложная и менее наглядная модель ТПЛ, рассматривающая делокализованные химические связи лиганд-металл как результат образования молекулярных орбиталей, безусловно, является наиболее строгой и полной моделью, описывающей физико-химические свойства комплексов.

**Термодинамическая и кинетическая устойчивость комплексов.** Под устойчивостью любых химических соединений понимается, как правило, их термодинамическая устойчивость. В случае комплексных соеди-

нений она тесно связана с прочностью химических связей ЦА-лиганд, выражающейся в константах устойчивости комплексов и окислительно-восстановительных потенциалах.

Кроме того, иногда рассматривается кинетическая устойчивость, опирающаяся на скорость обмена лигандами с окружающей средой и механизм химических реакций (в данном случае правильно говорить о лабильности и инертности к-са).

Комплексы с одинаковой термодинамической устойчивостью могут сильно различаться по инертности. Например, частицы  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  и  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  имеют близкие энергии связи лигандов с ЦА, но если первый комплекс лабилен и быстро обменивается в реакциях лигандами, то второй инертен, его обмен лигандами затруднен.

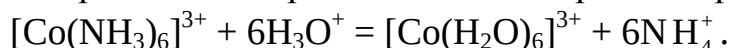
*Термодинамическая устойчивость.* Как уже было сказано выше, ее количественной характеристикой является константа устойчивости (нестойкости) комплекса, которая может быть легко пересчитана в термодинамические характеристики по уравнению нормального сродства:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -RT \ln \beta_n.$$

Для *d*-элементов константы устойчивости хорошо коррелируют с ЭСКП.

Термодинамическая устойчивость комплексов, участвующих в окислительно-восстановительных процессах, также связана с константами устойчивости, так как, согласно уравнению Нернста, при изменении концентрации свободных (не связанных в комплекс) ионов изменяются электродные потенциалы.

*Кинетическая устойчивость.* Скорость обмена лигандами никак не связана с термодинамической стабильностью. Например, комплексный ион  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  может сохраняться в кислом растворе в течение нескольких дней, хотя константа равновесия приведенной ниже реакции равна  $10^{25}$ :



Наглядное представление о различной скорости обмена лигандами дает **время жизни комплексного иона** – величина, обратно пропорциональная константе скорости реакции обмена лигандами.

Имеются следующие признаки лабильности и инертности:

- комплексы с частично заселенными разрыхляющими орбиталями лабильны;
- среди октаэдрических комплексов 3*d*-металлов инертны только те, что имеют электронные конфигурации  $t_{2g}^6$  и  $t_{2g}^3$ ;
- комплексы *d*-элементов 5-го и 6-го периодов, не имеющие электронов на разрыхляющих орбиталях, инертны;
- чем меньше ЭСКП, тем меньше время жизни лабильных комплексов.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Неорганическая химия: учебник для студ. высш. учеб. заведений / под ред. Ю.Д. Третьякова, М.Е. Тамма. – М.: «Академия», 2004. – Т. 1. – 240 с.
2. Хаускрофт, К. Современный курс общей химии / К. Хаускрофт, Э. Констебл. – М.: Мир, 2002. – Т. 1. – 540 с.
3. Хаускрофт, К. Современный курс общей химии / К. Хаускрофт, Э. Констебл. – М.: Мир, 2002. – Т. 2. – 528 с.
4. Еремин, В.В. Основы физической химии. Теория и задачи : учеб. пособие для вузов / В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская, Н.Е. Кузьменко, В.В. Лунин. – М.: Изд-во «Экзамен», 2005. – 480 с.
5. Типлер, П.А. Современная физика / П.А. Типлер, Р.А. Ллуэллин. – М.: «Мир», 2007. – Т.1. – 496 с.
6. Типлер, П.А. Современная физика / П.А. Типлер, Р.А. Ллуэллин. – М.: «Мир», 2007. – Т.2. – 416 с.
7. Угай, Я.А. Общая и неорганическая химия / Я.А. Угай. – М.: «Высшая школа», 1997. – 527 с.
8. Коровин, Н.В. Общая химия: учеб. для технических направлений и спец. вузов / Н.В. Коровин. – М.: «Высш. шк.», 1998. – 559 с.
9. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов / Н.С. Ахметов. – М.: Изд. центр «Академия», 2001. – 743 с.
10. Гринвуд, Н. Химия элементов / Н. Гринвуд, А. Эрншо. – М.: «Лаборатория знаний», 2017. – Т. 1. – 664 с.
11. Гринвуд, Н. Химия элементов / Н. Гринвуд, А. Эрншо. – М.: «Лаборатория знаний», 2017. – Т. 2. – 684 с.
12. Шрайвер, Д. Неорганическая химия / Д. Шрайвер, П. Эткинс. – М.: «Мир», 2004. – Т. 1. – 679 с.
13. Шрайвер, Д. Неорганическая химия / Д. Шрайвер, П. Эткинс. – М.: «Мир», 2004. – Т. 1. – 486 с.
14. Кубашевский, О. Термохимия в металлургии: пер. с англ. / О. Кубашевский, Э. Эванс. – М.: Изд-во иностр. лит., 1954. – 421 с.
11. Штин, С.В. Физическая химия. Термохимия: учебное пособие к лабораторным работам / С.В. Штин. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2014. – 40 с.
12. Танганов, Б.Б. Химические методы анализа: учебное пособие. – Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2005. – 550 с.
13. Глинка, Н.Л. Общая химия: учеб. для нехим. специальностей ВУЗов / Н.Л. Глинка. – М. ; Л. : Гос. научно-технич. изд-во хим. лит., 1946. – 605 с.

14. Цирельсон, В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела / В. Г. Цирельсон. – М.: Издательство «БИНОМ. Лаборатория знаний», 2012. – 495 с.
15. Groulta, H. Origin of the anodic overvoltage observed during fluorine evolution in  $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$  / H. Groulta, D. Devilliersa, F. Lantelmea, J.-P. Caireb, M. Combels, F. Nicolas // J. of The Electrochem. Soc. – 2002. – V. 146, N 12. – P. 485–492.
16. Харитонов, Ю.Я. Комплексные соединения / Ю.Я.Харитонов // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 1. – С. 48–56.
17. House, J.E. Inorganic chemistry / J.E. House. – Elsevier Inc, 2008. – 864 p.
18. Lawrance, Geoffrey A. Introduction to Coordination Chemistry / Geoffrey A. Lawrance. – John Wiley & Sons Ltd, 2010. – 290 p.
19. Животовская, Г.П. Электрохимические процессы: учебное пособие / Г.П. Животовская, Е.В. Шарлай, Л.А. Сидоренкова, Е.Г. Антошкина. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2010. – 66 с.
20. Рябухин, А.Г. Основы коррозии и защиты металлов: учебное пособие / А.Г. Рябухин. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. – 67 с.
21. Инфляционная стадия расширения Вселенной. – [http://elementy.ru/trefil/21082/Inflyatsionnaya\\_stadiya\\_rasshireniya\\_Vselennoy](http://elementy.ru/trefil/21082/Inflyatsionnaya_stadiya_rasshireniya_Vselennoy).
22. Учебные материалы по общей химии для нехимических факультетов МГУ. – <http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/general.html>.
23. Учебные материалы по неорганической химии. – <http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/inorg.html>.
24. Лекции по общей и неорганической химии. – <http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/general/welcome.html>.
25. Аккумуляторы, батарейки и другие источники питания. – <http://www.powerinfo.ru/>.
26. Журнал «В мире науки». – <https://sciam.ru/>.
27. Principles of General Chemistry. – <https://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0/index.html>.



## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                                   |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Введение.....                                                                                     | 3   |
| 1. Основные законы и понятия химии.....                                                           |     |
| 1.1. Предмет химии.....                                                                           | 4   |
| 1.2. Стехиометрические и газовые законы.....                                                      | 9   |
| 2. Строение атома, периодическая система и периодический закон<br>Д.И. Менделеева.....            | 16  |
| 2.1. Важнейшие открытия, которые привели к смене научной парадигмы<br>на рубеже XIX-XX веков..... | 16  |
| 2.2. Модель атома Резерфорда.....                                                                 | 26  |
| 2.3. Модель атома Бора.....                                                                       | 27  |
| 2.4. Модель атома Бора-Зоммерфельда.....                                                          | 33  |
| 2.5. Современная квантовая теория строения атома.....                                             | 36  |
| 2.6. Атомное ядро.....                                                                            | 46  |
| 2.7. Открытие протона и нейтрона.....                                                             | 50  |
| 2.8. Изотопы, изобары, изотоны.....                                                               | 51  |
| 2.9. Характеристики ядра.....                                                                     | 52  |
| 2.10. Радиоактивность.....                                                                        | 53  |
| 2.11. Ядерные реакции.....                                                                        | 58  |
| 2.12. Модели ядра.....                                                                            | 62  |
| 2.13. Периодическое изменение свойств химических элементов и их со-<br>единений.....              | 62  |
| 3. Химическая связь и строение молекул.....                                                       | 73  |
| 3.1. Параметры химической связи.....                                                              | 73  |
| 3.2. Методы описания ковалентной химической связи. Особенности ко-<br>валентной связи.....        | 74  |
| 3.3. Ионная связь.....                                                                            | 100 |
| 3.4. Химическая связь в кристаллах. Виды межмолекулярного взаимо-<br>действия.....                | 104 |
| 4. Основные закономерности протекания химических реакций. Основы<br>химической термодинамики..... |     |
| 4.1. Основные понятия химической термодинамики. Нулевой и первый<br>законы термодинамики.....     | 110 |
| 4.2. Термохимия.....                                                                              | 115 |
| 4.3. Энтропия и второе начало термодинамики.....                                                  | 120 |
| 4.4. Энергия Гиббса.....                                                                          | 123 |
| 5. Кинетика химических реакций.....                                                               | 125 |
| 5.1. Основные положения химической кинетики.....                                                  | 126 |
| 5.2. Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов.....                                  | 130 |
| 5.3. Кинетика реакций целого порядка.....                                                         | 133 |
| 5.4. Методы определения порядка реакции.....                                                      | 135 |

|                                                                |     |
|----------------------------------------------------------------|-----|
| 5.5. Зависимость скорости реакции от температуры.....          | 138 |
| 5.6. Гомогенный и гетерогенный катализ.....                    | 141 |
| 5.7. Химическое равновесие.....                                | 148 |
| 6. Растворы                                                    |     |
| 6.1. Общие свойства растворов.....                             | 152 |
| 6.2. Растворы электролитов.....                                | 163 |
| 6.3. Гидролиз солей.....                                       | 174 |
| 6.4. Типы обменных реакций.....                                | 179 |
| 6.5. Теории кислот и оснований.....                            | 182 |
| 7. Фазовые равновесия и фазовые диаграммы.....                 | 201 |
| 7.1. Основные понятия теории фазовых равновесий.....           | 201 |
| 7.2. Условие фазового равновесия.....                          | 203 |
| 7.3. Правило фаз Гиббса.....                                   | 204 |
| 7.4. Равновесие в однокомпонентных системах.....               | 205 |
| 7.5. Равновесие в двухкомпонентных системах.....               | 209 |
| 8. Окислительно-восстановительные системы                      |     |
| 8.1. Равновесия в окислительно-восстановительных реакциях..... | 220 |
| 8.2. Электрохимические процессы.....                           | 229 |
| 8.3. Электролиз.....                                           | 245 |
| 8.4. Коррозия металлов.....                                    | 254 |
| 8.5. Электрохимические диаграммы.....                          | 267 |
| 9. Координационные соединения.....                             | 270 |
| 9.1. Общие понятия теории комплексных соединений.....          | 270 |
| 9.2. Строение комплексных соединений.....                      | 280 |
| Библиографический список.....                                  | 302 |

*Учебное издание*

**Шарлай** Екатерина Валерьевна

**НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Часть 1

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Курс лекций

Техн. редактор *А.В. Миних*

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 24.12.2018. Формат 60×84 1/16. Печать цифровая.  
Усл. печ. л. 17,90. Тираж 100 экз. Заказ 624/229.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ.  
454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76.