



Издательский Дом
ИНТЕЛЛЕКТ

В.В. ЕРЕМИН, А.Я. БОРЩЕВСКИЙ

ОСНОВЫ ОБЩЕЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В.В. ЕРЕМИН, А.Я. БОРЩЕВСКИЙ

ОСНОВЫ ОБЩЕЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*Допущено Учебно-методическим объединением
по классическому университетскому образованию
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
изучающих дисциплину «Химия», по направлению подготовки ВПО 011200*



ДОЛГОПРУДНЫЙ
2012

В.В. Еремин, А.Я. Борщевский

Основы общей и физической химии: Учебное пособие / В.В. Еремин, А.Я. Борщевский – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2012.

– 848 с.

ISBN 978-5-91559-092-1

Учебное пособие создано на основе годичного курса «Общая и физическая химия» для студентов МГУ им. М.В. Ломоносова.

Все многообразие проблем, которые решает химия, можно свести к следующим основным вопросам:

- какие бывают вещества?
- как они устроены?
- как связано строение веществ с их свойствами?
- как из одних веществ получить другие, более полезные или интересные?

Химия как наука и как способ познания природы обладает необычными свойствами. У нее нет собственных законов. Все законы химии, включая Периодический закон, служат лишь частными проявлениями общих законов, которыми занимается физика. Поэтому некоторые научные работники считают химию частью физики. Разумеется, это глубоко ошибочная точка зрения. А что же есть в химии своего? В первую очередь, колоссальное многообразие изучаемых объектов. Одних только чистых индивидуальных веществ в химии охарактеризовано около 20 миллионов, не считая многочисленных смесей. А ведь есть еще и химические реакции между веществами. Из всех известных химии веществ лишь очень небольшая доля – всего несколько процентов – имеется в природе, остальные вещества – продукт деятельности человека. Химики отличаются от любых других ученых тем, что собственноручно творят те объекты, которые потом воспринимают и изучают. В точности то же самое делают писатели, художники и композиторы. Это роднит химию с искусством. Другие естественные науки – физика и биология – изучают то, что создано природой, а химия – главным образом то, что сделала сама. Химикам присущ уникальный, характерный только для них, взгляд на окружающий мир. В самом деле, их мышление – это причудливая смесь самых абстрактных и совсем наглядных представлений. Они знают о тонких квантово-механических закономерностях, определяющих свойства молекул, которые, в свою очередь, ответственны за все многообразие окружающего нас мира. Эта взаимосвязь микро- и макромира остается скрытой от ученых других специальностей. Кроме того, никто не сделал так много для улучшения условий жизни людей, как химики, но их заслуги в должной мере не оценены.

Настоящий химик всегда "чувствует вещество". Это проявляется и в лаборатории, где создаются рецепты синтеза новых веществ, и в быту, где, например, бывает нужно подобрать подходящий клей или растворитель. Современные химики умеют работать не только с большими количествами веществ, но и с отдельными атомами и молекулами. Техника манипулирования атомами достигла такой высокой степени развития, что химики могут синтезировать любую наперед заданную молекулу или надмолекулярную структуру со сложной архитектурой. Теперь главное – понять, что именно надо синтезировать. На первый план в химии выходит прикладной аспект: основная задача состоит в поиске новых веществ, обладающих полезными свойствами – катализаторов, лекарственных средств, строительных материалов, аккумуляторов энергии.

Книга состоит из 4 основных разделов, один из которых – «Общая химия» – имеет описательный характер, а три других – «Строение вещества», «Химическая термодинамика», «Химическая кинетика» – демонстрируют логику теоретической химии и показывают применение физических теорий и методов к химическим процессам, описанным в разделе «Общая химия».

Для студентов и преподавателей физических и химических факультетов.

ISBN 978-5-91559-092-1

© 2012, В.В. Еремин, А.Я. Борщевский

© 2012, ООО «Издательский Дом «Интеллект»,
оригинал-макет, оформление

ОГЛАВЛЕНИЕ

От авторов	9
Глава 1. Основные понятия и законы химии	11
§1.1. Химия как наука. Место химии в системе познания мира	11
§1.2. Основные понятия химии	17
§1.3. Язык химии	21
§1.4. Стехиометрия. Расчеты по химическим формулам и уравнениям	26
§1.5. Периодическая система химических элементов	30
§1.6. Почему и как идут химические реакции	35
§1.7. Источники информации в химии	40
 Часть I. Общая химия	
Глава 2. Основные классы неорганических соединений	46
§2.1. Классификация неорганических соединений	46
§2.2. Оксиды	48
§2.3. Кислоты	52
§2.4. Основания	58
§2.5. Соли	60
§2.6. Бинарные соединения	63
Глава 3. Кислотно-основные и ионные равновесия в растворах	66
§3.1. Ионные реакции в растворах	66
§3.2. Кислотность растворов. Водородный показатель	71
§3.3. Диссоциация кислот и оснований	74
§3.4. Сопряженные кислоты и основания	79
§3.5. Буферные растворы	81
§3.6. Гидролиз	83
Глава 4. Окислительно-восстановительные реакции	87
§4.1. Окислители и восстановители	87
§4.2. Составление уравнений ОВР. Электронный и электронно-ионный баланс	93
§4.3. Количественные характеристики ОВР. Окислительно-восстановительные потенциалы	97
§4.4. Химические источники тока	104
§4.5. Электролиз	108

Глава 5. Комплексные соединения	112
§ 5.1. Основные понятия	112
§ 5.2. Геометрическая структура и изомерия комплексов	118
§ 5.3. Электронное строение комплексов	119
§ 5.4. Равновесия комплексообразования	124
Глава 6. Химия неметаллов	129
§ 6.1. Водород и его соединения	130
§ 6.2. Неметаллы III (13) и IV (14) группы — бор, углерод, кремний	136
§ 6.3. Неметаллы V (15) группы — азот, фосфор	143
§ 6.4. Неметаллы VI (16) группы — халькогены	152
§ 6.5. Неметаллы VII (17) группы — галогены	158
§ 6.6. Неметаллы VIII (18) группы — благородные газы	163
Глава 7. Химия металлов	166
§ 7.1. Общие свойства металлов	166
§ 7.2. Сплавы	171
§ 7.3. <i>s</i> -Металлы	173
§ 7.4. <i>p</i> -Металлы	183
§ 7.5. <i>d</i> -Металлы	189
§ 7.6. <i>f</i> -Металлы	208
Глава 8. Основные понятия органической химии	212
§ 8.1. Предмет и значение органической химии	212
§ 8.2. Классификация органических веществ	217
§ 8.3. Структурная теория органических соединений. Изомерия	222
§ 8.4. Взаимное влияние атомов в молекуле	230
§ 8.5. Классификация и механизмы органических реакций	235
Глава 9. Химия углеводородов	244
§ 9.1. Предельные углеводороды — алканы и циклоалканы	244
§ 9.2. Переработка нефти	252
§ 9.3. Непредельные углеводороды с двойными связями	256
§ 9.4. Ацетиленовые углеводороды (алкины)	265
§ 9.5. Ароматические углеводороды	269
§ 9.6. Полимеры	280
Глава 10. Химия кислородсодержащих органических соединений	289
§ 10.1. Спирты и фенолы	289
§ 10.2. Карбонильные соединения — альдегиды и кетоны	297
§ 10.3. Карбоновые кислоты и их производные	304
§ 10.4. Липиды	312
§ 10.5. Углеводы	316
Глава 11. Химия азотсодержащих органических соединений	332
§ 11.1. Амины	332

§ 11.2. Аминокислоты	337
§ 11.3. Пептиды и полипептиды	342
§ 11.4. Азотсодержащие гетероциклические соединения	350
§ 11.5. Нуклеиновые кислоты	355

Часть II. Строение вещества

Глава 12. Строение атомных частиц	366
§ 12.1. Основные характеристики частиц, важные для химии	366
§ 12.2. Атомные термы	370
§ 12.3. Электронная конфигурация атома	373
§ 12.4. Энергия атомных термов	379
§ 12.5. Электронное строение и периодичность свойств элементов	382
§ 12.6. Приближение независимых электронов	388
§ 12.7. Радиусы, энергии ионизации и сродство к электрону атомов	396
Глава 13. Химическая связь в молекулах и ионах	405
§ 13.1. Термы двухатомных молекул	406
§ 13.2. Теория локализованных электронных пар (валентных связей)	411
§ 13.3. Пространственная направленность ковалентной связи	420
§ 13.4. Длина, энергия и полярность ковалентной связи	428
§ 13.5. Теория молекулярных орбиталей (МО)	437
Глава 14. Межмолекулярные взаимодействия. Конденсированное состояние вещества	457
§ 14.1. Силы Ван-дер-Ваальса	457
§ 14.2. Водородная связь	460
§ 14.3. Состояния вещества	465
Глава 15. Кристаллическое состояние	479
§ 15.1. Сведения из кристаллографии	480
§ 15.2. Шаровые упаковки	486
§ 15.3. Химическая связь в кристаллах	491
§ 15.4. Строение некоторых простых веществ-неметаллов	498
Глава 16. Ионные кристаллы	505
§ 16.1. Ионная модель	505
§ 16.2. Ионные радиусы	510
§ 16.3. Важнейшие структурные типы ионных соединений	512

Часть III. Химическая термодинамика

Глава 17. Основные понятия и постулаты термодинамики	520
§ 17.1. Термодинамические величины, системы и их контакты	520
§ 17.2. Исходные положения термодинамики	524
§ 17.3. Уравнения состояния	529
§ 17.4. Аддитивность термодинамических величин	534

Глава 18. Первое начало термодинамики. Термохимия	537
§ 18.1. Энергия, работа и теплота	537
§ 18.2. Калорические коэффициенты	541
§ 18.3. Энтальпия	543
§ 18.4. Термохимическая теплота реакции	546
§ 18.5. Стандартные состояния	548
§ 18.6. Энтальпия образования соединения	550
§ 18.7. Закон Гесса. Термохимические циклы	552
§ 18.8. Важнейшие термохимические величины	554
Глава 19. Второе и третье начала термодинамики	563
§ 19.1. Энтропия	563
§ 19.2. Термодинамическая температура	564
§ 19.3. Неравенство Клаузиуса	567
§ 19.4. Фундаментальное уравнение	568
§ 19.5. Третье начало термодинамики	570
§ 19.6. Стандартная энтропия химических соединений	571
Глава 20. Термодинамические потенциалы	579
§ 20.1. Свободная энергия	579
§ 20.2. Термодинамические соотношения	581
§ 20.3. Химический потенциал	584
Глава 21. Фазовые равновесия в системах с одним компонентом	590
§ 21.1. Условия равновесия фаз	590
§ 21.2. Фазовые диаграммы	592
§ 21.3. Фазовые переходы 1-го рода	594
§ 21.4. Полиморфные превращения	599
§ 21.5. Испарение и плавление	603
Глава 22. Термодинамика многокомпонентных систем	605
§ 22.1. Компоненты и составляющие вещества	605
§ 22.2. Фундаментальные уравнения термодинамики	607
§ 22.3. Характеристические функции	609
§ 22.4. Парциальные молярные величины	613
§ 22.5. Гетерогенные системы	618
§ 22.6. Диаграммы плавления и растворимости бинарных систем	622
Глава 23. Растворы	634
§ 23.1. Общие сведения о растворах	634
§ 23.2. Термодинамическая активность	637
§ 23.3. Функции смешения и классификация растворов	641
§ 23.4. Зависимость состав-свойство. Фазовые диаграммы жидкость-пар	648
§ 23.5. Растворимость газов	654
§ 23.6. Коллигативные свойства	656

Глава 24. Химические реакции	662
§ 24.1. Термодинамическое описание реакций	662
§ 24.2. Константа равновесия реакции	667
§ 24.3. Изотерма химической реакции	672
§ 24.4. Связь теплового эффекта реакции с константой равновесия	675
Глава 25. Растворы электролитов	680
§ 25.1. Электролитическая диссоциация	681
§ 25.2. Химические потенциалы и активности ионов	683
§ 25.3. Термодинамические функции ионов в растворе	687
§ 25.4. Термодинамические составляющие процесса растворения	690
Глава 26. Электрохимические равновесия	700
§ 26.1. Электрохимический потенциал	700
§ 26.2. Электроды и полуреакции	702
§ 26.3. Электрохимические цепи	710
Глава 27. Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции	721
§ 27.1. Различные определения величины адсорбции	721
§ 27.2. Изотерма мономолекулярной адсорбции Ленгмюра	726
§ 27.3. Теория капиллярности Гиббса	729

Часть IV. Химическая кинетика

Глава 28. Основные понятия и законы химической кинетики	742
§ 28.1. Химическая кинетика и химическая термодинамика	742
§ 28.2. Основные понятия химической кинетики: скорость реакции, механизм реакции, элементарная стадия	745
§ 28.3. Закон действующих масс	750
§ 28.4. Кинетика реакций целого порядка	753
§ 28.5. Влияние температуры на скорость химических реакций	756
Глава 29. Кинетика сложных реакций первого порядка	763
§ 29.1. Общие способы решения кинетических уравнений первого порядка	763
§ 29.2. Обратимые реакции	767
§ 29.3. Параллельные реакции	769
§ 29.4. Термодинамический и кинетический контроль	771
§ 29.5. Последовательные реакции	773
Глава 30. Приближенные методы химической кинетики	780
§ 30.1. Квазистационарное приближение	780
§ 30.2. Квазиравновесное приближение	784
§ 30.3. Методы определения порядка реакции	786
Глава 31. Катализ	790
§ 31.1. Общие свойства катализаторов	790

§ 31.2. Гомогенный катализ	795
§ 31.3. Ферментативный катализ	798
§ 31.4. Гетерогенный катализ	802
§ 31.5. Автокатализ	804
 Глава 32. Фотохимические реакции	 809
§ 32.1. Значение и примеры фотохимических реакций	809
§ 32.2. Фотофизические и фотохимические процессы	813
§ 32.3. Кинетика фотохимических реакций	818
 Приложение	 824
Предметный указатель	839

ОТ АВТОРОВ

Уважаемые читатели!

Основная задача нашей книги — дать представление о химии людям, работающим или учащимся в смежных областях естествознания, в первую очередь физикам, возможно математикам — студентам, научным сотрудникам, учителям. Все люди, сами того не подозревая, постоянно имеют дело с химией в повседневной жизни, так как весь окружающий мир состоит из веществ, которые и являются предметом изучения химии. Но мы надеемся, что люди, прочитавшие и понявшие нашу книгу, смогут использовать полученные знания и в своей научной и образовательной деятельности.

В основе книги — годовой курс химии для физиков, который мы читаем на физическом факультете МГУ. Наши слушатели имеют естественно-научный склад ума, обладают хорошей математической подготовкой и понимают причинно-следственные связи в природных явлениях. Однако, большинство из них в силу специфики российской системы образования, принижающей роль естественных наук в целом и химии в частности, обладают довольно слабой химической подготовкой и не понимают того, как устроены вещества в окружающем нас мире, какими они обладают свойствами, почему и как могут превращаться в другие вещества. Наша задача — восполнить этот пробел в образовании и дать целостное представление о химии, ее языке, структуре, логике, законах и приложениях в практической деятельности.

Несколько лет преподавания привели нас к выводу о том, что оптимальной для восприятия является следующая последовательность изложения: сначала дать эмпирическое описание химических явлений вместе с их обобщениями, а затем логически обосновать эти обобщения, используя теоретические основы химии. Именно такой последовательности мы будем придерживаться и в данном учебнике.

Химия — наука исключительно многогранная, накопившая за несколько сотен лет своего существования огромное количество информации. Мы прекрасно понимаем, что в одной книге нельзя представить даже доли процента от всех достижений химии. Но тот материал, который мы отобрали для изложения, представляется нам, несмотря на всю его неполноту, наиболее важным для понимания законов химии, ее принципиальных проблем и возможностей их решения. Книга рассчитана на людей со слабой химической подготовкой, но хорошими знаниями физики и математики, поэтому чисто химические разделы, посвященные описанию свойств элементов и их соединений, более просты для восприятия, а теоретические разделы, в которых физические теории применяются для объяснения химических

явлений, более сложны и требуют логики и хорошей математической техники. Но и то, и другое, — химия, разные ее аспекты. Все это лишний раз подчеркивает многогранный характер химической науки.

Много раз в своей жизни мы слышали от школьников, студентов и многих более взрослых людей вопрос: «А зачем нам эта химия?». На это мы подготовили универсальный ответ, который выдержал проверку временем: «Без химии может прожить любой человек, но с химией эта жизнь богаче и интереснее. Новые знания делают нас более свободными, помогают глубже, более многомерно понимать окружающий мир и принимать правильные решения». Как было написано в одной из шумерских табличек около четырех тысяч лет назад, «знающий может показать табличку знающему, но не незнающему». Стремитесь стать людьми знающими!

Желаем вам успехов в изучении химии и надеемся, что вы получите удовольствие от чтения данной книги. Мы будем очень признательны за любые конструктивные замечания и предложения, которые помогут сделать книгу лучше, а ее авторов и читателей — умнее.

Ваши,
Вадим Еремин и Андрей Борщевский

ГЛАВА 1

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

§ 1.1. ХИМИЯ КАК НАУКА. МЕСТО ХИМИИ В СИСТЕМЕ ПОЗНАНИЯ МИРА

Наука — это способ познания мира. Он не единственный и даже не единственно правильный, существуют и другие способы. Наука имеет рациональный характер и делает умозаключения о реальном мире. То же самое, но в мире идей делает философия. К иррациональным, или эмоциональным путям познания относятся искусство и религия. Все способы познания так или иначе связаны друг с другом, даже такие казалось бы далекие, как наука и религия. О взаимоотношениях науки и религии говорил один из высших католических священников на встрече с учеными: «Наука и религия занимаются одним и тем же — познают мир. Но у науки для этого есть все средства, а религии — никаких. Поэтому наука должна быть снисходительна к религии». В науке есть вопросы, на которые логическое мышление пока не позволяет найти ответ, тогда в дело включается вера. Не случайно, среди крупных ученых есть немало верующих людей.

Способность людей, занимающихся наукой, к творческой деятельности роднит науку и искусство. Французский химик Марселен Бертолле сказал еще в XIX в., что химики сами создают объекты, которые другие исследователи будут изучать, исследовать и оценивать. Американский химик Родольф Хоффман в XX в. добавил, что то же самое можно сказать о деятельности писателей, композиторов и художников, поэтому именно способность к творчеству — наиболее важная сторона деятельности химиков. К творческому процессу в науке относится не только синтез не существовавших ранее молекул, но и создание новых гипотез, моделей и теорий. Процесс их рождения и появления нового научного знания имеет отчетливо выраженный иррациональный характер, он редко подчиняется логике. Когда одного из крупных специалистов по каталитическим процессам спросили: «Что такое катализ — наука или искусство?», он ответил, что это — скорее искусство, чем наука, так как поиск новых эффективных катализаторов часто приводит к успеху в совершенно неожиданных случаях, не подчиняющихся существующим научным закономерностям.

Перейдем к науке и обсудим место химии в ней. Согласно определению американского математика и философа Уильяма Хэтчера,

современная наука — способ познания реального мира, включающего в себя как ощущаемую органами чувств человека реальность, так и реальность невидимую, способ познания, основанный на построении проверяемых моделей этой реальности.

В этом определении два ключевых слова — «реальность» и «модель». Наука всегда описывает реальные явления — или существующие в природе, или созданные человеком. Главный способ описания — модель, которая создается на основе эмпирического материала (экспериментальных данных) и представляет собой идеализированный образ изучаемого явления, отражающий некоторые его черты. Так, например, моделью молекулы можно считать ее структурную формулу, которая показывает порядок соединения атомов в молекуле. Объекты построения моделей в разных науках сильно отличаются друг от друга, а способы построения моделей одного и того же объекта могут быть очень различными даже в пределах одной науки.

Науки, изучающие природные явления, называют естественными. К ним относят, в первую очередь, физику, химию и биологию. Физика изучает наиболее общие свойства и законы движения объектов материального мира, химия — вещества, а биология — живые системы. Различие между естественными науками состоит, главным образом, в уровне (масштабе) изучаемых явлений. В окружающем нас мире довольно условно можно выделить четыре уровня организации Природы.

1. Крупномасштабная организация Вселенной — это астрономический уровень, расстояния от миллионов световых лет до миллионов километров. Взаимодействие галактик, звездных скоплений, звезд и отдельных планет вызвано, в первую очередь, гравитационным притяжением сверхмассивных тел. Внутренняя структура и свойства конкретных тел на этом уровне не играют, как правило, никакой роли — все определяется только массами и расстояниями.

2. Процессы, происходящие на отдельном небесном теле, образуют макроскопический уровень. Масштаб макроскопических явлений соизмерим с масштабом деятельности человека и составляет от сотен тысяч километров до миллиметров. Вихри в атмосфере, волны в океане, разрушение горных пород, полет птиц — это примеры макроскопических явлений. Можно сказать, что макроскопический уровень — это мир человека и окружающих его тел.

3. Внутренняя структура всех макроскопических тел определяется атомно-молекулярными процессами, которые составляют микроскопический уровень. Взаимодействия и превращения атомов и молекул, движения атомных ядер и электронов происходят под действием электрических сил на расстояниях от сотых долей до нескольких сотен нанометров ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). Законы движения частиц на этом уровне определяются только электромагнитным взаимодействием.

4. Атомные ядра состоят из протонов и нейтронов. Внутренняя структура протонов и нейтронов, их взаимодействие, а также взаимодействие других элементарных частиц определяются процессами, которые происходят на расстояниях менее 10^{-15} м . Эти процессы включают электромагнитные, сильные и слабые взаимодействия и образуют фундаментальный уровень организации Природы. Фундаментальным его называют потому, что современное состояние и будущее Вселенной зависят от взаимодействий на этом уровне в первые мгновения после Большого Взрыва, в результате которого образовалась наша Вселенная.

Процессы на сверхбольших и сверхмалых расстояниях изучают астрофизика и физика элементарных частиц. Макроскопическими процессами в живой природе занимается биология, в неживой — классическая физика. Явления, происходящие на микроскопическом, или атомно-молекулярном, уровне, — это предмет изучения современной химии.

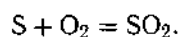
Основные физические величины, характеризующие химические объекты и возможность их превращения друг в друга, — время, расстояние (размер) и энергия. Сравним диапазоны изменения этих величин в химических и физических явлениях (табл. 1.1).

Таблица 1.1. Масштабы химии и физики

	Диапазон времен, с	Диапазон расстояний, м	Диапазон энергий, эВ
Химия	10^{-14} – 10^{13} (27 порядков)	10^{-11} – 10^2 (13 порядков)	10^{-3} – 10^1 (4 порядка)
Физика	10^{-35} – 10^{18} (> 50 порядков)	10^{-15} – 10^{26} (> 40 порядков)	до 10^{20} (20 порядков)

Физики изучают временной диапазон от начала расширения Вселенной до настоящего времени, что составляет более 50 порядков. Временные рамки химических реакций значительно уже — от 10 фс (самые быстрые элементарные реакции) до миллионов лет (реакции в горных породах), что составляет всего 27 порядков. Расстояния в физике изменяются от размеров элементарных частиц до радиуса наблюдаемой части Вселенной, т. е. в диапазоне больше 40 порядков, тогда как геометрический диапазон химии намного скромнее — от десятков пикометров (радиус самого маленького атома — атома водорода) до сотен метров (размер промышленных химических реакторов). Наибольшая разница между химией и физикой проявляется в диапазоне энергий: в химических явлениях — это всего 4 порядка: от вращательных до электронных переходов, тогда как в наблюдаемых физических процессах энергия может достигать до 10^{20} эВ (космические лучи).

Традиционная химия изучает явления, которые происходят на макроскопическом уровне (в лаборатории или в окружающем мире), и интерпретирует их на атомно-молекулярном уровне. Известно, например, что сера горит на воздухе голубым пламенем, давая резкий запах. Это — макроскопическое явление, которое описывается химическим уравнением:



На атомно-молекулярном уровне горение серы описывается так: молекулы O_2 взаимодействуют с молекулами серы на поверхности расплавленной серы и образуются молекулы SO_2 , при этом электронная плотность в молекулах перераспределяется таким образом, что разрываются связи O—O и S—S , и образуются новые связи S—O . Часть энергии химической реакции выделяется в виде электромагнитного излучения, которое придает цвет пламени. Наконец, ощущение резкого запаха появляется за счет взаимодействия молекул SO_2 с определенными рецепторами нашего организма.

Главные объекты исследования в химии — атомы, молекулы, ионы и всевозможные структуры, в которые атомы или молекулы могут соединяться, образуя связи друг с другом. Любой набор подобных объектов объединяют под общим названием «вещество». В широком понимании *вещество* — это любой вид материи, обладающий собственной массой, например элементарные частицы. В химии понятие вещества более узкое: вещество — это любая совокупность атомов, молекул и ионов. Уровень современной экспериментальной техники таков, что позволяет

изучать превращения отдельных молекул, поэтому можно считать, что даже одна-единственная молекула образует вещество, которое обладает химическими свойствами и способно превращаться в другие вещества.

■ *Химия* — наука о веществах, их строении, свойствах и превращениях.

Превращения одних веществ в другие называют *химическими реакциями*. Основные понятия химии — «вещество» и «реакция».

Все научные задачи, которые ставят перед собой химики, можно свести к следующим основным вопросам.

1. *Какие бывают вещества?* Мир веществ очень богат и разнообразен — их известно более 60 млн и это количество постоянно растет. Описать вещество с точки зрения химии — это значит определить его качественный и количественный состав, изучить физические и химические свойства, охарактеризовать строение и разработать способы получения.

2. *Как устроены вещества?* Строение вещества — предмет очень сложный и глубокий. Даже самые простые молекулы (например, молекула воды) имеют весьма сложное строение, поскольку состоят из большого числа частиц (H_2O — 3 ядра и 10 электронов), а из физики известно, что взаимодействие всего трех частиц может привести к интересным и неожиданным эффектам. В первую очередь, для описания строения вещества необходимо охарактеризовать пространственное расположение атомных ядер — параметров кристаллической решетки для твердого вещества и равновесной ядерной конфигурации молекулы для жидких и газообразных веществ. Ядра не фиксированы в пространстве — они совершают колебания около положения равновесия, а молекулы в газовой фазе вращаются относительно центра масс, поэтому понятие «строение» включает частоты колебаний ядер и вращения молекул. Кроме ядерного движения, есть еще электронное, так что для более полного описания строения вещества необходимо указать и параметры электронных состояний — ширины энергетических зон или энергии электронных переходов.

Строение вещества определяют экспериментально, с помощью физических методов исследования — различных видов спектроскопии или рассеяния (электронов, нейтронов, рентгеновского излучения) (рис. 1.1). Косвенно о строении можно судить по свойствам вещества. Об этом — следующий вопрос.

3. *Как связано строение веществ с их свойствами?* Качественно на этот вопрос ответить легко. Так, вещества с ионным типом связи обычно довольно тугоплавки, многие из них хорошо растворимы в воде и являются электролитами. Напротив, вещества молекулярного строения при обычных условиях представляют собой газы, жидкости или летучие твердые вещества, многие из них имеют запах. Если в веществе имеются водородные связи, это увеличивает температуры плавления и кипения. Так, вода H_2O при обычных условиях — жидкость, а аналогичное водородное соединение серы H_2S — газ. Это связано с тем, что в воде есть прочные межмолекулярные связи, а в сероводороде — нет.

Одна из задач химии состоит в поиске количественных закономерностей, позволяющих по строению вещества предсказать его физические и химические свойства. Это связано с важнейшим практическим вопросом химии:

4. *Как создать вещество с заданными свойствами?* Этим веществом может быть катализатор, растворитель, пластмасса, проводник, фотоматериал, топливо, волокно, лекарственное средство и т. д. Химия как наука возникла, в первую оче-

редь, из практических потребностей человечества, прикладной характер в ней часто преобладает. Не случайно, Нобелевский лауреат по химии Гарри Крото заявил: «Никто не сделал так много для улучшения условий жизни людей, как химики». И затем добавил: «Но их заслуги не оценены должным образом».

■ **Основная задача химии** — создание веществ с полезными свойствами.

5. Один из самых интересных вопросов химии — *почему и как идут химические реакции?* В принципе, на этот вопрос ответ получен в теоретической химии, мы кратко рассмотрим его в разделе «Химическая реакция», а подробно — во второй части книги, посвященной теоретической химии.

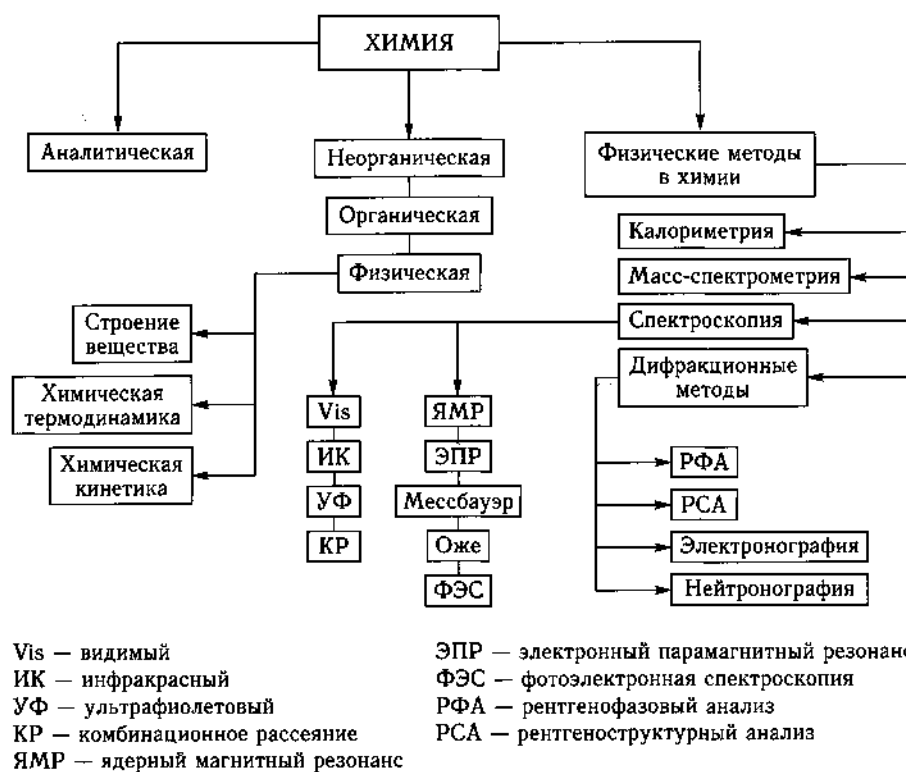


Рис. 1.1. Основные разделы химии

6. *Как из одного вещества получить другое, более полезное или интересное?* Первая часть вопроса связана с практическими потребностями. Здесь требуется предложить не просто способ синтеза вещества, а экономически целесообразный способ, основанный на использовании доступных реагентов и в мягких условиях. Вторая часть вопроса ориентирована на чисто научные задачи фундаментального характера. Здесь речь идет, в первую очередь, о создании условий, при которых заданные вещества могут вступать в реакцию и превращаться в новые вещества. Под условиями понимаются температура, давление, растворитель, катализатор.

Химия как область знания обладает очень необычными свойствами. *Во-первых, у нее нет собственных законов.* В самом деле, к основным законам химии

относят закон сохранения массы, Периодический закон и закон действующих масс. Все они имеют физическую природу и фактически являются «проекцией» законов физики на химические явления. Так, закон сохранения массы — это следствие совершенно общего закона сохранения энергии, Периодический закон вытекает из законов квантовой механики в применении к электронной структуре атомов, а законы действующих масс в химической термодинамике и химической кинетике — это проявление второго закона термодинамики и законов классической механики. Законы химической стехиометрии, используемые при химических расчетах, выражают всего-навсего соотношения пропорциональности, которые известны из элементарной математики.

Таким образом, фундаментальных законов химии нет. А что же есть, почему мы считаем химию отдельной наукой, не сводимой ни к физике, ни к биологии? Есть очень своеобразный, уникальный предмет изучения — колоссальное разнообразие веществ. На сегодняшний день известно более 60 млн веществ, причем каждое из этих веществ может вступать в десятки реакций (всего разных типов реакций известно более 40 млн), и каждое из них имеет внутреннее строение.

И еще одно уникальное свойство химии состоит в том, что *она сама создает свой предмет*. Большинство из известных веществ в природе не существует, они впервые были получены и исследованы химиками. Физика изучает законы природы, биология — законы жизни, все это существует и без нас. А химики изучают то, что сделали — придумали, синтезировали и изучили — сами. В этом плане химия близка к математике, хотя, конечно, гораздо ближе к реальной жизни, чем последняя.

Рассмотрим структуру химии (рис. 1.1). Современная химия настолько разнообразна как по объектам, так и по методам их исследования, что многие ее разделы представляют собой самостоятельные науки. Сложившееся еще в XIX в. деление химии на *органическую и неорганическую* связано с двумя основными классами изучаемых веществ. В значительной степени оно сохранилось и сегодня. Вместе с тем, крупнейшие разделы химии возникли на границах с другими науками. Так, взаимодействие химии и физики дало сразу две науки: *физическую химию* и *химическую физику*, причем эти науки, несмотря на сходство названий, изучают совершенно разные объекты. Физическая химия исследует вещества, состоящие из большого числа атомов и молекул, с помощью физических методов и на основе законов физики. Химическая физика основной упор делает на физическом исследовании элементарных химических процессов и строения молекул, ее предметом являются отдельные частицы вещества. Одним из передовых направлений химии является *биохимия* — наука, изучающая химические основы жизни.

Самой молодой областью химии является возникшая буквально в последнее десятилетие математическая химия. Ее задача — применение математических методов для обработки результатов химических экспериментов, поиска связей между строением и свойствами веществ, кодирования веществ по их молекулярной структуре, подсчета числа изомеров органических веществ.

Мы видим что современная химия самым тесным образом взаимодействует со всеми другими областями естествознания. «Чистой» химии, *изолированной от других наук, сегодня не существует*. Ни одно серьезное химическое исследование не обходится без использования физических методов для установления структуры веществ и математических методов для анализа результатов. В данной

книге мы будем постоянно выявлять и подчеркивать физические и математические аспекты химии.



Рис. 1.2. Соотношение между основными теориями химии и важнейшими переменными в химии

Основные теории химии: квантовая химия, химическая термодинамика, химическая кинетика, структурная теория органических соединений, включая стереохимию (рис. 1.2). Квантовая химия основана на применении квантовой механики к атомам, молекулам и твердым веществам и описывает строение вещества. Она позволяет определить энергию и равновесную геометрическую конфигурацию молекул. Химическая термодинамика изучает формы и способы перехода энергии из одной формы в другую, характеризует равновесные химические системы и определяет возможность протекания той или иной реакции. Химическая кинетика описывает скорости и механизмы химических реакций, в ней основная переменная — время, хотя энергия также играет существенную роль: скорость реакции зависит от энергии реагирующих веществ. Структурная теория органических соединений объясняет связь свойств органических веществ с их строением.

§ 1.2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИИ

Основные понятия химии — вещество и химическая реакция. Вещества описываются *химическими формулами*, характеризующими качественный и количественный состав вещества, а реакции — *химическими уравнениями*, отражающими соотношение количеств реагирующих веществ и продуктов реакции.

Все вещества подразделяют на индивидуальные (чистые), состоящие из частиц только одного сорта, и смеси. Абсолютно чистых веществ не бывает, поэтому такое деление условно. Получить абсолютно чистое вещество невозможно — любое реальное вещество, как бы его ни очищали, всегда будет содержать некоторую долю примесей.

Вещества, состоящие из нескольких индивидуальных веществ, не связанных между собой постоянными соотношениями, называют *смесями*. Примеры смесей: морская вода (смесь воды и растворенных в ней солей), воздух (смесь азота, кислорода, аргона, углекислого газа и паров воды), бензин (смесь углеводородов). Количественный состав смесей описывают с помощью безразмерных величин — долей, отражающих вклад данного вещества в экстенсивное свойство — массу или количество вещества:

$$\text{массовая доля } \omega_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i}, \quad (1.1a)$$

$$\text{мольная доля } \chi_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}. \quad (1.16)$$

Вещества могут состоять из молекул, атомов или ионов. В первом случае говорят, что вещество имеет молекулярное строение, в остальных случаях — немолекулярное. *Атом* (от греч. *átomos* — неделимый) — электронейтральная система, состоящая из положительно заряженного атомного ядра и электронов. Одноатомную или многоатомную частицу, несущую электрический заряд, называют *ионом* (от греч. *íōn* — идущий). Положительные ионы, например H^+ , Li^+ , Al^{3+} , NH_4^+ называют *катионами* (*katiōn* — идущий вниз), отрицательные (F^- , SO_4^{2-}) — *анионами* (*aniōn* — идущий вверх). *Молекула* — это совокупность атомов, образующих определенную структуру с помощью *химических связей*.

Индивидуальные молекулы существуют только в газовой фазе. Например, пары воды состоят из молекул H_2O , которые находятся на значительном расстоянии друг от друга и химически не взаимодействуют. В жидкой воде или во льду между молекулами H_2O в этих состояниях образуются водородные связи, которые связывают их в агрегаты. В газовой фазе существует огромное число самых разнообразных молекул, поскольку, в принципе, любой атом может при определенном возбуждении реагировать с любым другим атомом или молекулой. Получены и подробно исследованы такие необычные молекулы и ионы, как NaK , He_2 , HeAg , H_3^+ , Na_4 , $\text{Ag} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{HCl} \cdot \text{CO}_2$, CH_5^+ и др.

Атом является наименьшей частицей *химического элемента*, носителем его свойств. *Химическим элементом* называют вид атомов, характеризующийся одним и тем же зарядом ядра, при этом массы атомов одного и того же элемента могут быть различны. Каждый элемент имеет определенный символ. Многие из современных химических символов придумал шведский химик Йенс Якоб Берцелиус (1779–1848), который предложил обозначать элемент первой буквой его латинского названия. Если эта буква уже занята другим элементом, то добавляется вторая буква. Так, углерод, известный человеку с незапамятных времен, обозначается буквой C (Carbonium), а кальций и хлор, открытые намного позже, — двумя буквами, Ca (Calcium) и Cl (Chlorum), соответственно.

Ядро атома состоит из протонов и нейтронов, связанных ядерными силами. В отличие от свободных протонов и нейтронов, в составе ядра эти частицы неразличимы по способности к сильному взаимодействию друг с другом и носят единое название нуклонов. Число протонов в ядре (Z) равно заряду ядра и совпадает с порядковым номером элемента в периодической системе, число нейтронов (N) может быть различным. Сумму числа протонов и нейтронов в ядре называют массовым числом атома (обозначается A): $A = Z + N$. Массовое число — всегда целое, оно близко к относительной атомной массе, но не совпадает с ней.

Атомы с определенным массовым числом называют *нуклидами*. В обозначении всех нуклидов заряд ядра пишут слева внизу от символа нуклида, а массовое число — слева сверху:

$${}^A_Z\text{E},$$

например ${}^2_1\text{H}$, ${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{238}_{92}\text{U}$. Иногда нижний индекс опускают, например ${}^2\text{H}$ — это то же самое, что ${}^2_1\text{H}$. Названия нуклидов состоят из названия элемента и массового числа ядра, например: «кислород-18» или «уран-238». Всего известно более 2000 нуклидов, из которых около 300 существуют в природе, а остальные были получены искусственным путем. Нуклиды с одинаковым Z , но разными A и N , называют *изотопами* химического элемента.

Число электронов в атоме равно Z , так что атом в целом электрически нейтрален. Все свободные атомы устойчивы в своем основном состоянии. Линейный размер атома ($\sim 10^{-8}$ см) определяется размером его электронного облака и на 5 порядков превышает размер ядра ($\sim 10^{-13}$ см). Поскольку электронное облако не имеет четких границ, размер атома зависит от способа его определения.

К 2011 г. достоверно известно 118 химических элементов с порядковыми номерами от 1 до 118, из них 94 найдены в природе, остальные получены искусственным путем, с помощью ядерных реакций. Распространенность элементов сильно различается. Во Вселенной более 99,9% составляют атомы всего двух элементов — водорода и гелия (рис. 1.3, а), в земной коре самый распространенный элемент — кислород (рис. 1.3, б), который входит в состав воды, воздуха и большинства горных пород. Человеческий организм на 99% состоит из атомов четырех неметаллов — водорода, кислорода, углерода и азота (рис. 1.3, в).

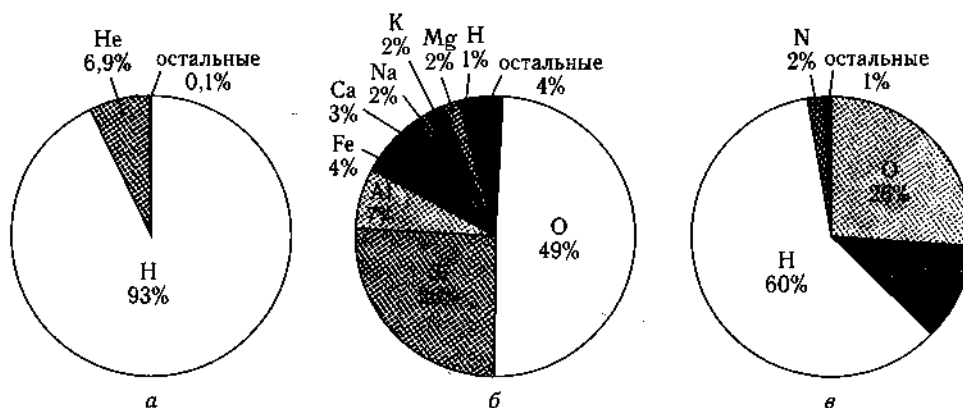


Рис. 1.3. Распространенность химических элементов: а) во Вселенной (ат. %), б) в земной коре (масс. %), в) в человеческом организме (ат. %)

Молекулой называют электронейтральную частицу, состоящую из двух или более атомов. Атомы в молекулах связаны химическими связями, о которых подробно будет рассказано в гл. 13.

Число химических связей, которыми данный атом в молекуле связан с другими, называют *валентностью*.

Валентность обозначается римской цифрой и может принимать значения от I до VIII. Это — одно из важнейших понятий химии, которое характеризует способность атома взаимодействовать с другими атомами (табл. 1.2).

Таблица 1.2. Характерные валентности некоторых элементов-неметаллов

H	C	N	O	F	Si	P	S	Cl	Br
I	IV	III, IV	II	I	IV	III, V	II, IV, VI	I, V, VII	I, V, VII

Для веществ ионного строения используют другое определение валентности, основанное на заместительном принципе.

Валентность — это максимальное число одновалентных атомов (например, водорода), которые могут соединяться с атомом данного элемента или на которые этот атом может замещаться.

Определим в качестве примера валентность магния в сульфате магния MgSO_4 . Для этого сравним данную формулу с формулой серной кислоты H_2SO_4 . Атом магния в сульфате заместил (формально) два атома водорода в серной кислоте, поэтому атом магния двухвалентен.

С помощью данного определения можно присваивать валентности не только атомам, но и группам атомов. Например сульфат SO_4 двухвалентен, фосфат PO_4 имеет валентность III и т. д.

Атомы главных подгрупп периодической системы — щелочные и щелочноземельные металлы, а также алюминий имеют постоянную валентность, равную номеру группы. Почти все атомы переходных металлов имеют несколько характерных валентностей.

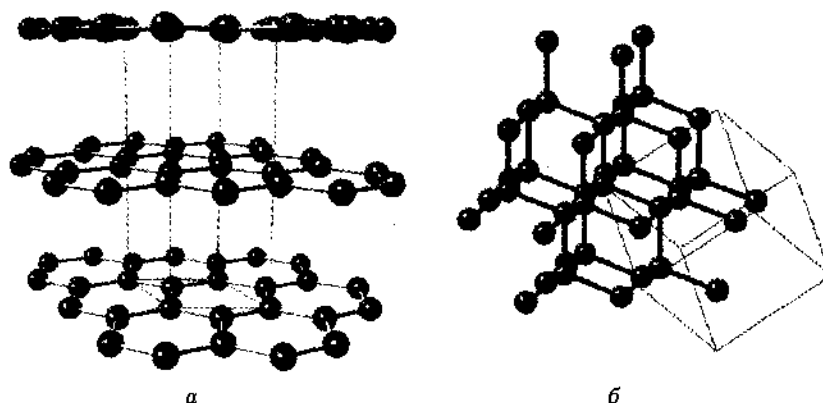


Рис. 1.4. Кристаллическая структура природных аллотропных форм углерода: а) графит, б) алмаз

Все индивидуальные вещества подразделяют на простые и сложные. *Простые вещества* образованы атомами одного элемента. Простых веществ известно около 400. Многие элементы образуют несколько простых веществ, различающихся составом и/или строением. Это явление называют *аллотропией*, а соответствующие простые вещества — *аллотропными* модификациями, или аллотропными формами элемента. Например, элемент углерод в природе находится в виде двух простых веществ — алмаза и графита. Оба вещества имеют атомное строение, но различаются структурой (рис. 1.4). В последние десятилетия синтезированы еще несколько классов простых веществ, состоящих из углерода — фуллерены и углеродные нанотрубки (рис. 1.5). Все они имеют молекулярное строение и описываются формулой C_n , где $n \geq 24$. Кислород существует в двух формах (обе молекулярные), обычного двухатомного кислорода O_2 и озона O_3 . Аллотропные модификации присущи многим элементам: сере, фосфору, олову, мышьяку, железу и др.

Очень часто простые вещества и элементы, из которых они образованы, имеют одно и то же название. Например слово «водород», в зависимости от контекста,

может обозначать и простое вещество H_2 , состоящее из двухатомных молекул, и вид атомов Н, входящих в состав химических соединений: H_2O , H_2SO_4 и т. д.

Сложные вещества, или *химические соединения* состоят из атомов разных элементов. Вещества молекулярного строения имеют один и тот же состав, т. е. количественное соотношение элементов, независимо от способа их получения. Это — *закон постоянства состава*, установленный эмпирически. Примеры веществ постоянного состава — углекислый газ CO_2 , вода H_2O , серная кислота H_2SO_4 , глюкоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. У немолекулярных кристаллических соединений часто имеет место отклонение от этого закона. Это — соединения переменного состава. Приведем два примера. Идеальный состав оксида двухвалентного титана описывается формулой TiO . Однако реальный оксид титана в зависимости от условий получения может иметь состав от $\text{TiO}_{0,65}$ до $\text{TiO}_{1,25}$. В этом диапазоне составов кристалл способен сохранять свою структуру, хотя свойства его плавно изменяются. Интервал составов, в котором может существовать данное химическое соединение, называют областью гомогенности. У большинства веществ эта область очень мала, поэтому их состав можно практически считать постоянным, но для TiO оказывается довольно широкой. В рассмотренном случае состав (1 : 1) принадлежит области гомогенности. Такие вещества называют дальтонидами. Известны соединения переменного состава, у которых состав, соответствующий валентности элементов, находится вне области гомогенности. Пример — оксид двухвалентного железа, идеальная формула которого FeO , а реальный состав находится в пределах от $\text{Fe}_{0,89}\text{O}$ до $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$. Такие вещества называют бертоллидами.

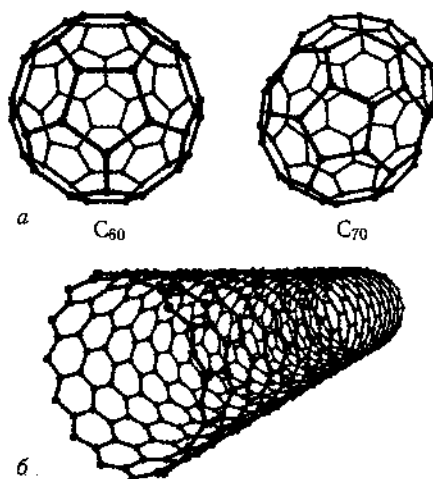


Рис. 1.5. Фуллерены (а) и углеродные нанотрубки (б) — молекулярные формы углерода

§ 1.3. ЯЗЫК ХИМИИ

Язык химии предназначен для быстрого и точного обмена химической информацией. Его главные составляющие — химические формулы, названия веществ, уравнения и схемы химических реакций.

Химические формулы описывают состав и строение веществ. Различные типы формул несут разную информацию. Самая распространенная — *молекулярная формула*, она указывает число атомов каждого элемента в молекуле. Молекулярная формула состоит из символов элементов и подстрочных индексов, указывающих число атомов данного элемента в молекуле (рис. 1.6). Единичный индекс не указывается. Как следует из названия, молекулярная формула характеризует только вещества молекулярного строения (газы, жидкости и некоторые твердые вещества).

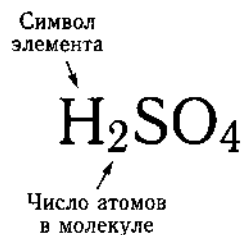
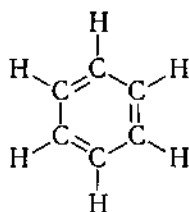


Рис. 1.6. Пример молекулярной формулы

Для веществ немолекулярного строения используют *эмпирические (простейшие, или брутто-) формулы*, которые описывают состав наименьшего повторяющегося фрагмента — его называют формульной единицей. Фактически брутто-формула указывает соотношение между числом атомов разных элементов в веществе. Например, брутто-формула сульфата натрия Na_2SO_4 показывает, что в этом веществе на один атом серы приходится 2 атома натрия и 4 атома кислорода. Брутто-формулу вещества можно найти по массовым долям элементов.

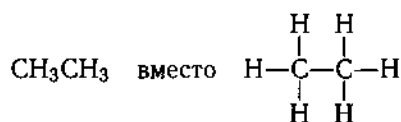
Структурная формула указывает порядок соединения атомов в молекуле, число связей между ними и иногда расположение атомов в пространстве. Структурные формулы пригодны только для описания веществ молекулярного строения или ионов, состоящих из нескольких атомов.

Сравним различные типы формул на примере бензола. Это — органическое вещество молекулярного строения, его молекулярная формула — C_6H_6 . Эмпирическая формула бензола CH показывает, что число атомов водорода и углерода в нем одинаково. Структурная формула



говорит о том, что атомы углерода образуют шестичленный цикл, и с каждым атомом углерода связан один атом водорода.

Структурная формула бензола в том виде, в каком мы ее изобразили, практически не используется в химии. Дело в том, что химический язык должен быть достаточно компактен, поэтому в структурных (иногда и в молекулярных) формулах используют многочисленные сокращения. Так, например, у одновалентных атомов и групп атомов, например H или CH_3 не указывают химическую связь:

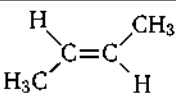
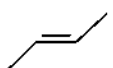
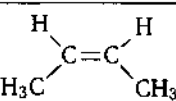
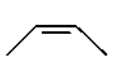
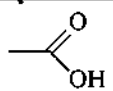


Такие структурные формулы называют сокращенными. В химической литературе пользуются только ими, а подробные формулы изображают в книгах для начинающих. Часто применяют еще большее сокращение и вообще не указывают атомы углерода и связанные с ними атомы водорода. В таком представлении молекула простейшего углеводорода метана CH_4 выглядит точкой, а бензол — правильным шестиугольником:



Другие примеры приведены в табл. 1.3.

Таблица 1.3. Формулы некоторых органических веществ

Название вещества	Сокращенная структурная формула	Сокращенная формула без атомов С и Н	Молекулярная формула	Эмпирическая формула
Бутан	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$		C_4H_{10}	C_2H_5
Транс-бутен-2			C_4H_8	CH_2
Цис-бутен-2			C_4H_8	CH_2
Уксусная кислота	$\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{—OH}$		$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	CH_2O

Многие, широко распространенные группы атомов получили в органической химии устойчивые сокращения (табл. 1.4). Так, например, Et_2O обозначает диэтиловый эфир $\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—C}_2\text{H}_5$, а AcOH — уксусную кислоту CH_3COOH .

В структурных формулах есть возможность указывать трехмерное пространственное расположение атомов, или, как говорят химики, «показывать стереохимию». Для этого используют так называемые клиновидные проекции: сплошной клин указывает на группу атомов, которая находится ближе к нам от плоскости рисунка, а пунктирный — дальше от нас. В качестве примера рассмотрим молекулу метана. Атомы водорода в ней расположены в вершинах правильного тетраэдра, а атом углерода — в его центре. Пронумеруем атомы водорода и поместим атомы H^1 , H^2 и C в плоскость рисунка, атом H^3 — ближе к нам, а H^4 — дальше от нас (рис. 1.7, а). Тогда клиновидная проекция метана будет содержать два клина, описывающие химические связи C—H^3 и C—H^4 (рис. 1.7, б).

Таблица 1.4. Сокращения для групп атомов

Группа	Формула	Обозначение
Метил	CH_3	Me
Этил	C_2H_5	Et
Фенил	C_6H_5	Ph
Ацетил	CH_3CO	Ac

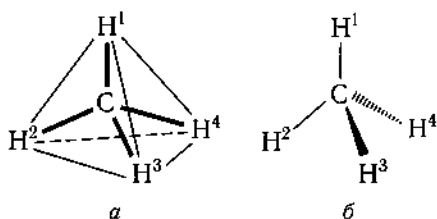
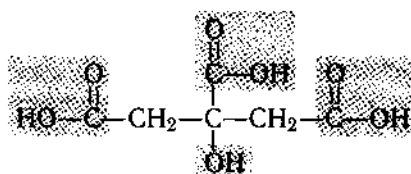


Рис. 1.7. Пространственное изображение молекулы метана (а) и клиновидная проекция метана (б)

Любая клиновидная проекция означает неплоскую структуру молекулы. Неотъемлемую часть языка химии составляют названия химических соединений. Их число огромно и быстро растет с каждым годом. Каждое соединение должно иметь свое собственное наименование, по которому его можно отличать от других. Правила составления названий химических соединений называют *номенклатурой*. Мы кратко рассмотрим их на примере органических соединений. В настоящее время используют международную (систематическую) номенклатуру, правила которой утверждены Международным союзом чистой и прикладной химии (IUPAC, по-русски

ИЮПАК) — международной организацией, которая следит за стандартами в различных областях химии. Этих правил очень много, и ни один химик не знает их все, для этого существуют специальные справочники и компьютерные программы. Мы с вами рассмотрим только основные принципы этой номенклатуры.

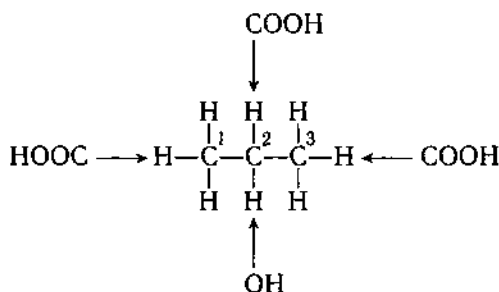
Главный принцип состоит в том, что название органического соединения должно отражать его химическое строение, т. е. структурную формулу. Например, прочитав «2-гидроксипропан-1,2,3-трикарбоновая кислота» химик сразу поймет, что речь идет о соединении со структурной формулой (функциональные группы выделены темным фоном):



2-гидроксипропан-1,2,3-трикарбоновая кислота
(лимонная кислота)

Разумеется, чем сложнее молекула, тем длиннее ее название. Большинство систематических наименований в органической химии — многоэтажные, поэтому наряду с ними допускаются и более простые, тривиальные названия. Они обычно указывают на свойства или на источник выделения вещества. Так, приведенную выше кислоту называют «лимонной». Очевидно, что последнее название никак не связано с ее строением.

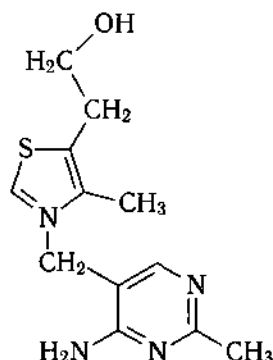
Другой базовый принцип заключается в том, что все соединения рассматриваются как производные углеводородов, у которых отдельные атомы водорода заменены на функциональные группы. Международная номенклатура имеет заместительный характер. В названии любого соединения корень образуется от названия соответствующего углеводорода. Так, в приведенном выше примере лимонная кислота рассматривается как производное пропана:



Названия функциональных групп отражены в приставках и суффиксах, а номера их расположения в углеродной цепи показаны цифрами. У каждой группы атомов, а также двойной и тройной связи есть свои названия — приставки и/или суффиксы, на которых мы сейчас останавливаться не будем.

Отметим, что правила международной номенклатуры довольно гибкие — для одного и того же вещества допускается несколько названий. Главное, чтобы по названию можно было однозначно восстановить структурную формулу.

По мере роста числа органических соединений расширяется и набор правил номенклатуры IUPAC. Запомнить их все невозможно, поэтому при составлении названий сложных соединений приходится пользоваться помощью компьютера. Существуют специальные программы, которые по структурной формуле вещества составляют его название, строго соответствующее всем правилам. Конечно, короткие названия эта программа выдает достаточно редко. Например, витамин B2, молекула которого имеет вид



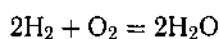
по правилам ИЮПАК называется 2-[3-[(4-амино-2-метил-пиримидин-5-ил)метил]-4-метил-1-тиа-3-азониациклопента-2,4-диен-5-ил]этанол.

Еще одна неотъемлемая часть химического языка связана с химическими реакциями. Их описывают с помощью уравнений и схем. В уравнении реакции в левой части записаны формулы всех вступающих в реакцию веществ (реагентов) A , умноженные на некоторые коэффициенты ν (их называют стехиометрическими), в правой части — формулы всех продуктов A' , также с коэффициентами ν' :

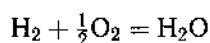
$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots + \nu_n A_n = \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \dots + \nu'_m A'_m. \quad (1.2)$$

Разумеется, число реагентов и продуктов может не совпадать (m не обязательно равно n). Единичный коэффициент не указывается. Левую и правую часть разделяют знаком равенства или стрелкой « $\rightarrow$ », указывающей направление реакции. Если реакция обратима, т.е. может протекать как в прямом, так и в обратном направлении, то в уравнении используют две стрелки, направленные в противоположные стороны: « $\rightleftharpoons$ ». Стехиометрические коэффициенты подбирают так, чтобы число атомов каждого вида в левой и правой частях уравнения было одинаково — тем самым уравнение реакции отражает тот факт, что атомы в химических реакциях не изменяются.

Все коэффициенты ν и ν' определены с точностью до постоянного сомножителя. Отношение количеств вступающих в реакцию веществ и образующихся продуктов не изменится, если все коэффициенты умножить на одно и то же число, отличное от 0, при этом дробные коэффициенты допускаются. Например, уравнения



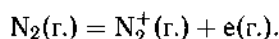
и



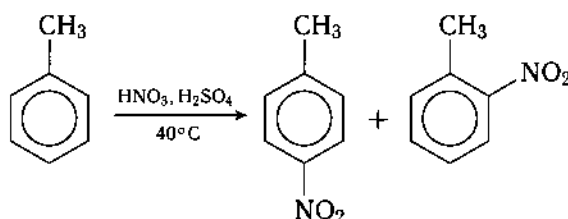


— это, по сути, одно и то же уравнение, описывающее горение водорода в кислороде. Сами по себе отдельно взятые стехиометрические коэффициенты ничего не выражают, смысл имеет только их отношение (см. § 1.4).

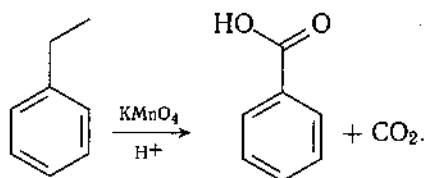
При необходимости в уравнении реакции указывают агрегатные состояния участников. В качестве реагентов или продуктов могут выступать и элементарные частицы, например электроны в реакциях ионизации:



В органической химии уравнения реакций используют достаточно редко, вместо них приводят схемы реакций, в которых нет коэффициентов, указаны не все, а только важнейшие реагенты и продукты, и подробно описан способ проведения реакции. Так, схема



показывает, что нитрование толуола проводится смесью азотной и серной кислот при температуре 40°C и что при этом образуются как *орто*-, так и *пара*-производное. Другая схема



показывает, что этилбензол окисляется перманганатом калия в кислой среде до бензойной кислоты и углекислого газа, а во что при этом превращается перманганат, не важно.

§ 1.4. СТЕХИОМЕТРИЯ. РАСЧЕТЫ ПО ХИМИЧЕСКИМ ФОРМУЛАМ И УРАВНЕНИЯМ

Стехиометрия — это раздел химии, посвященный расчетам по химическим формулам и уравнениям. Фактически, все стехиометрические соотношения представляют собой отношения прямой пропорциональности. Опишем кратко технику выполнения стехиометрических расчетов и приведем необходимые для этого формулы.

В основе всех расчетов — понятия абсолютной и относительной массы атомов и молекул и количества вещества. Массы измеряют в *атомных единицах массы* (а.е.м.). Одна атомная единица массы равна 1/12 массы атома ^{12}C :

$$1 \text{ а.е.м.} = \frac{1}{12} m(^{12}\text{C}) = 1,66057 \cdot 10^{-27} \text{ кг.} \quad (1.3)$$

Относительная атомная масса элемента A_r — безразмерная величина, равная отношению средней массы атома элемента к 1 а.е.м.

$$A_r = \frac{m(\text{атома})}{1 \text{ а.е.м.}} \quad (1.4a)$$

Средняя масса атома рассчитывается с учетом распространенности изотопов элемента в земной коре. Например, хлор имеет два природных изотопа: ^{35}Cl (75,8%) и ^{37}Cl (24,2%). Относительная атомная масса хлора равна:

$$A_r(\text{Cl}) = \frac{0,758m(^{35}\text{Cl}) + 0,242m(^{37}\text{Cl})}{1 \text{ а.е.м.}} = 35,45. \quad (1.4b)$$

Относительная молекулярная масса M_r — безразмерная величина, равная отношению массы молекулы к 1 а.е.м.

$$M_r = \frac{m(\text{молекулы})}{1 \text{ а.е.м.}} \quad (1.5)$$

Относительная молекулярная масса равна сумме относительных масс атомов, входящих в состав молекулы.

Единицей измерения количества вещества (обозначается n) служит моль. Один моль вещества содержит $6,02214 \cdot 10^{23}$ частиц этого вещества. Это число называют *числом Авогадро*. Его определяют как число атомов углерода, которое содержится в 12 г (точно) нуклида ^{12}C . Физическую величину $N_A = 6,02214 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ называют *постоянной Авогадро*.

Отношение массы вещества к его количеству называют *молярной массой* (обозначается M):

$$M = \frac{m}{n} \quad (1.6)$$

Молярная масса равна массе одного моля вещества. Численные значения молярной массы M , выраженной в г/моль, и относительной молекулярной массы M_r равны: $M \text{ (г/моль)} = M_r$.

Количество вещества n (в молях) можно найти по формуле

$$n = \frac{F}{F_m}, \quad (1.7a)$$

где F — любое экстенсивное свойство (масса m , объем V , число частиц N , заряд Q и т.д.), F_m — молярное свойство, например:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{V}{V_m} = \frac{N}{N_A} = \frac{Q}{F}, \quad (1.7b)$$

где V_m — молярный объем, $F = 96500 \text{ Кл/моль}$ — постоянная Фарадея, равная заряду одного моля электронов.

Все расчеты по химическим формулам и уравнениям реакций удобно проводить в молях. Например, брутто-формула вещества выражает наименьшее несократимое отношение числа атомов разных элементов в молекуле или в формульной единице.

Это отношение можно записать и через количества элементов в молях. Пусть брутто-формула вещества — $A_xB_yC_z$, тогда отношение индексов $x : y : z$ можно выразить через массы или массовые доли элементов в образце вещества:

$$x : y : z = n(A) : n(B) : n(C) = \frac{m(A)}{M(A)} : \frac{m(B)}{M(B)} : \frac{m(C)}{M(C)} = \frac{\omega(A)}{M(A)} : \frac{\omega(B)}{M(B)} : \frac{\omega(C)}{M(C)}, \quad (1.8)$$

где M — молярная масса элемента, ω — его массовая доля. Выражение (1.8) лежит в основе элементного анализа веществ.

Рассмотрим, какую информацию можно извлечь из химических уравнений. Пусть уравнение реакции имеет вид

$$\sum_i \nu_i A_i = \sum_j \nu_j B_j,$$

где A_i — формулы реагентов, B_j — формулы продуктов, $\nu_{i,j}$ — (стехиометрические) коэффициенты. Тогда из соотношений пропорциональности следует, что число участвующих в реакции молекул N , отнесенное к соответствующему коэффициенту, одинаково для всех веществ, т. е. для любых i и j :

$$\frac{N(A_i)}{\nu_i} = \frac{N(B_j)}{\nu_j}, \quad (1.9a)$$

Используя (1.7б), это же соотношение можно записать через количества веществ в молях:

$$\frac{n(A_i)}{\nu_i} = \frac{n(B_j)}{\nu_j} \quad (1.96)$$

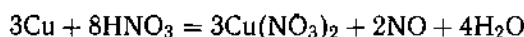
и представить в виде

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{\nu_i}{\nu_j}, \quad (1.10)$$

выражающем суть основного закона химической стехиометрии:

Отношение количеств реагирующих веществ (в молях) равно отношению соответствующих коэффициентов в уравнении реакции.

Например, для реакции растворения меди в разбавленной азотной кислоте



количества прореагировавших веществ относятся как:

$$n(\text{Cu}) : n(\text{HNO}_3) : n(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) : n(\text{NO}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 3 : 8 : 3 : 2 : 4.$$

Таким образом, зная массу одного из участников реакции, можно найти его количество вещества по формуле $n = m/M$, затем по основному закону стехиометрии найти количества остальных веществ и их массы ($m = n \cdot M$). Если в реакции участвуют газы, то их объем также можно рассчитать по уравнению реакции через количество вещества.

Общая схема расчетов масс или объемов продуктов через массы или объемы исходных веществ выглядит следующим образом:



Если даны массы нескольких реагентов, то расчет масс остальных веществ ведут по тому из веществ, которое находится *в недостатке*, т. е. первым заканчивается в реакции. Количества веществ, которые точно соответствуют уравнению реакции, т. е. без избытка или недостатка, называют *стехиометрическими количествами*.

Поскольку количества всех веществ, участвующих в реакции, связаны друг с другом соотношением (1.10), состав реакционной смеси можно выразить через одну-единственную переменную — ее называют *химической переменной*. Она определяется через бесконечно малые приращения количеств веществ, нормированные на стехиометрические коэффициенты:

$$d\xi = -\frac{dn(A_i)}{\nu_i} = \frac{dn(B_j)}{\nu_j}. \quad (1.11)$$

Фактически, химическая переменная описывает степень протекания реакции: в начале реакции она равна 0, а по мере протекания реакции монотонно увеличивается до максимального значения, которое соответствует полному превращению реагентов в продукты. Состав реакционной смеси можно рассчитать в любой момент времени, зная начальные количества веществ n_0 и значение химической переменной. По ходу реакции количества реагентов убывают, а продуктов — увеличиваются:

$$n(A_i) = n_0(A_i) - \nu_i \xi, \quad (1.12a)$$

$$n(B_j) = n_0(B_j) + \nu_j \xi. \quad (1.126)$$

Выражения (1.12) можно записать в едином виде, если воспользоваться следующей формой записи уравнения химической реакции:

$$\sum_i \nu_i X_i = 0.$$

Здесь положительные коэффициенты соответствуют продуктам, а отрицательные — реагентам. Количества веществ X_i выражаются через химическую переменную следующим образом:

$$n(X_i) = n_0(X_i) + \nu_i \xi. \quad (1.13)$$

§ 1.5. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Многие свойства известных химических элементов изменяются периодически при увеличении атомного номера. Эта периодичность была замечена химиками еще в первой четверти XIX-го века, однако только выдающему русскому химику Д. И. Менделееву (1834–1907) удалось понять, что за эмпирическими закономерностями стоит общий закон Природы. В 1869 г. Д. И. Менделеев сформулировал периодический закон в виде следующих основных положений:

1) элементы, расположенные по величине атомного веса, представляют явственную периодичность свойств;

2) должно ожидать открытия еще многих неизвестных простых тел, например, сходных с Al и Si элементов с атомным весом 65–75;

3) величина атомного веса элемента иногда может быть исправлена, зная его аналогии;

4) некоторые аналогии элементов открываются по величине веса их атомов.

Первое положение было известно еще до Менделеева, однако именно Менделеев придал ему характер всеобщего закона, предсказав на его основе существование еще не открытых элементов, изменив атомные веса ряда элементов и расположив некоторые элементы в таблице вопреки их атомным весам, но в полном соответствии с их свойствами (главным образом, валентностью). Положения 2)–4) открыты только Менделеевым и являются логическими следствиями из периодического закона. Правильность этих следствий, подтвержденная многими опытами в течение последующих двух десятилетий, позволила говорить о периодическом законе как о строгом законе природы.

Используя эти положения, Д. И. Менделеев составил свой вариант периодической системы элементов. Первый черновой набросок новой таблицы элементов появился 17 февраля (1 марта по новому стилю) 1869 г., а типографский вариант таблицы был опубликован 1 марта в небольшой заметке под названием «Опыт системы элементов, основанный на их атомном весе и химическом сходстве» (рис. 1.8). 6 марта 1869 г. официальное сообщение об открытии Д. И. Менделеева сделал профессор Н. А. Меншуткин на заседании Русского химического общества.

Весьма поучителен процесс открытия периодического закона. Сам Д. И. Менделеев рассказывал об этом так: «Невольнo зародилась мысль о том, что между массой и химическими свойствами необходимо должна быть связь. А так как масса вещества, хотя и не абсолютная, а лишь относительная, выражается окончательно в виде весов атомов, то надо искать функциональное соответствие между индивидуальными свойствами элементов и их атомными весами. *Искать же что-либо, хотя бы грибы или какую-нибудь зависимость, нельзя иначе, как смотря и пробуя.* Вот я и стал подбирать, написав на отдельных карточках элементы с их атомными весами и коренными свойствами, сходные элементы и близкие атомные веса, что быстро и привело к тому заключению, что свойства элементов стоят в периодической зависимости от их атомного веса, причем, *сомневаясь во многих неясностях, я ни минуты не сомневался в общности сделанного вывода*, так как случайность допустить было невозможно».

В последующие два года Д. И. Менделеев значительно усовершенствовал систему элементов. В 1871 г. вышло первое издание учебника Д. И. Менделеева «Основы химии», в котором приведена периодическая система в почти современном виде, с группами и периодами.

Менделеев не только постулировал периодический закон, но и предсказал на его основе существование нескольких новых элементов. Три предсказания (скандий, галлий, германий) блестяще подтвердились в течение 20 лет, еще одно (технеций — элемент, которого нет в природе) уже в XX в. Справедливости ради надо сказать, что еще несколько гипотез Менделеева оказались очень далекими от истины.

			Ti—50	Zr—90	?—180.
			V—51	Nb—94	Ta—182.
			Cr—52	Mo—98	W—186.
			Mn—55	Rh—184,4	Pt—197,4
			Fe—56	Ru—104,4	Ir—196.
			Ni—Co—59	Pd—106,4	Os—198.
			Cu—63,4	Ag—108	Hg—200.
			Zn—65,2	Cd—112	
			?—68	Ur—116	Au—197?
			?—70	Sn—118	
			As—75	Sb—122	Bi—210
			Se—78,4	Te—128?	
			Br—80	I—127	
			Rb—85,4	Cs—138	Tl—204
			Sr—87,4	Ba—137	Pb—207.
			?—92		
			?—94		
			?—96		
			?—98		
			?—100		
			?—102		
			?—104		
			?—106		
			?—108		
			?—110		
			?—112		
			?—114		
			?—116		
			?—118		
			?—120		
			?—122		
			?—124		
			?—126		
			?—128		
			?—130		
			?—132		
			?—134		
			?—136		
			?—138		
			?—140		
			?—142		
			?—144		
			?—146		
			?—148		
			?—150		
			?—152		
			?—154		
			?—156		
			?—158		
			?—160		
			?—162		
			?—164		
			?—166		
			?—168		
			?—170		
			?—172		
			?—174		
			?—176		
			?—178		
			?—180		
			?—182		
			?—184		
			?—186		
			?—188		
			?—190		
			?—192		
			?—194		
			?—196		
			?—198		
			?—200		
			?—202		
			?—204		
			?—206		
			?—208		
			?—210		
			?—212		
			?—214		
			?—216		
			?—218		
			?—220		
			?—222		
			?—224		
			?—226		
			?—228		
			?—230		
			?—232		
			?—234		
			?—236		
			?—238		
			?—240		
			?—242		
			?—244		
			?—246		
			?—248		
			?—250		
			?—252		
			?—254		
			?—256		
			?—258		
			?—260		
			?—262		
			?—264		
			?—266		
			?—268		
			?—270		
			?—272		
			?—274		
			?—276		
			?—278		
			?—280		
			?—282		
			?—284		
			?—286		
			?—288		
			?—290		
			?—292		
			?—294		
			?—296		
			?—298		
			?—300		
			?—302		
			?—304		
			?—306		
			?—308		
			?—310		
			?—312		
			?—314		
			?—316		
			?—318		
			?—320		
			?—322		
			?—324		
			?—326		
			?—328		
			?—330		
			?—332		
			?—334		
			?—336		
			?—338		
			?—340		
			?—342		
			?—344		
			?—346		
			?—348		
			?—350		
			?—352		
			?—354		
			?—356		
			?—358		
			?—360		
			?—362		
			?—364		
			?—366		
			?—368		
			?—370		
			?—372		
			?—374		
			?—376		
			?—378		
			?—380		
			?—382		
			?—384		
			?—386		
			?—388		
			?—390		
			?—392		
			?—394		
			?—396		
			?—398		
			?—400		
			?—402		
			?—404		
			?—406		
			?—408		
			?—410		
			?—412		
			?—414		
			?—416		
			?—418		
			?—420		
			?—422		
			?—424		
			?—426		
			?—428		
			?—430		
			?—432		
			?—434		
			?—436		
			?—438		
			?—440		
			?—442		
			?—444		
			?—446		
			?—448		
			?—450		
			?—452		
			?—454		
			?—456		
			?—458		
			?—460		
			?—462		
			?—464		
			?—466		
			?—468		
			?—470		
			?—472		
			?—474		
			?—476		
			?—478		
			?—480		
			?—482		
			?—484		
			?—486		
			?—488		
			?—490		
			?—492		
			?—494		
			?—496		
			?—498		
			?—500		
			?—502		
			?—504		
			?—506		
			?—508		
			?—510		
			?—512		
			?—514		
			?—516		
			?—518		
			?—520		
			?—522		
			?—524		
			?—526		
			?—528		
			?—530		
			?—532		
			?—534		
			?—536		
			?—538		
			?—540		
			?—542		
			?—544		
			?—546		
			?—548		
			?—550		
			?—552		
			?—554		
			?—556		
			?—558		
			?—560		
			?—562		
			?—564		
			?—566		
			?—568		
			?—570		
			?—572		
			?—574		
			?—576		
			?—578		
			?—580		
			?—582		
			?—584		
			?—586		
			?—588		
			?—590		
			?—592		
			?—594		
			?—596		
			?—598		
			?—600		
			?—602		
			?—604		
			?—606		
			?—608		
			?—610		
			?—612		
			?—614		
			?—616		
			?—618		
			?—620		
			?—622		
			?—624		
			?—626		
			?—628		
			?—630		
			?—632		
			?—634		
			?—636		
			?—638		
			?—640		
			?—642		
			?—644		
			?—646		
			?—648		
			?—650		
			?—652		
			?—654		
			?—656		
			?—658		
			?—660		
			?—662		
			?—664		
			?—666		
			?—668		
			?—670		
			?—672		
			?—674		
			?—676		
			?—678		
			?—680		
			?—682		
			?—684		
			?—686		
			?—688		
			?—690		
			?—692		
			?—694		
			?—696		
			?—698		
			?—700		
			?—702		
			?—704		
			?—706		
			?—708		
			?—710		
			?—712		
			?—714		
			?—716		
			?—718		
			?—720		
			?—722		
			?—724		
			?—726		
			?—728		
			?—730		
			?—732		
			?—734		
			?—736		
			?—738		
			?—740		
			?—742		
			?—744		

своей родины (Галлия — древнеримское название Франции). Ученому удалось выделить этот элемент в чистом виде и изучить его свойства. Узнав об этом открытии, Д. И. Менделеев увидел, что свойства галлия совпадают со свойствами предсказанного им экаалюминия. Более того, Д. И. Менделеев сообщил Лекок де Буабодрану, что тот неверно измерил плотность галлия, которая должна быть равна $5,9\text{--}6,0\text{ г/см}^3$ вместо $4,7\text{ г/см}^3$. Действительно, более аккуратные измерения привели к правильному значению $5,94\text{ г/см}^3$.

Окончательно признан периодический закон Д. И. Менделеева был после 1886 г., когда немецкий химик К. Винклер, анализируя серебряную руду, получил элемент, который он назвал германием. Свойства германия и его соединений практически полностью совпали с предсказаниями Д. И. Менделеева (табл. 1.5).

Таблица 1.5. Подтверждение предсказания свойств германия (экасилиция) Д. И. Менделеевым²

Свойства	Свойства экасилиция (Es), предсказанные Д. И. Менделеевым в 1871 г.	Свойства германия (Ge), описанные К. Винклером в 1886 г.
Атомный вес	72	72,5
Удельный вес металла, г/см^3	5,5	5,469
Точка плавления металла	Трудноплавкий	959°
Формула окисла	EsO_2	GeO_2
Свойства гидрата окиси	Будет растворяться в щелочах	В щелочах растворяется легко
Способность к образованию двойных солей	Будет образовывать K_2EsF_6	Образует K_2GeF_6

В рамках науки конца XIX в. обосновать периодический закон было невозможно. Сам Д. И. Менделеев писал в очередном издании «Основ химии»: «Периодическая изменяемость простых и сложных тел подчиняется некоторому высшему закону, природу которого, а тем более причину еще нет средства охватить. По всей вероятности, она кроется в основных началах внутренней механики атомов и частиц».

После открытия основных законов квантовой механики стало понятно, что физическая причина периодичности свойств элементов — это периодичность в электронной конфигурации основного состояния атомов. Фактически, периодический закон — одно из следствий квантовой механики в применении к химическим явлениям.

Современная формулировка периодического закона:

Формы и свойства химических элементов и образованных ими химических соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра атомов.

В настоящее время периодический закон имеет скорее исторический характер — он используется только для качественного описания свойств элементов и анализа закономерностей в изменении свойств родственных химических соединений. Хотя

²Таблица составлена на основе данных из Музея Д. И. Менделеева в Санкт-Петербургском университете.

В то же время, периодическая система — до сих пор один из основных справочных материалов химиков. В ней все элементы перечислены в порядке увеличения порядкового номера и для каждого элемента указаны символ, средняя относительная атомная масса и иногда конфигурация валентных электронов (рис. 1.9).

[illegible]

Рис. 1.9. Фрагмент короткого варианта периодической системы

За всю историю периодической системы было опубликовано более 500 ее вариантов. Среди них основными являются два — короткий вариант более распространен в нашей стране, тогда как длинный вариант чаще используется в западных странах. ИЮПАК рекомендует длинный вариант. В нашей книге мы будем использовать параллельно оба способа. В коротком варианте периодическая система состоит из 7 периодов (10 рядов) и 8 групп, группы обозначаются римскими цифрами и подразделяются на главные и побочные (обозначаются буквами А и В соответственно). В длинном варианте — 18 групп, которые обозначаются арабскими цифрами. Оба варианта периодической системы приведены на форзацах книги.

Периодом называется последовательность элементов, начинающаяся щелочным металлом (или водородом) (группа IA (1)) и заканчивающаяся инертным газом (группа VIIA (18)). Первый период содержит 2 элемента, второй и третий — по 8, четвертый и пятый — по 18, шестой и седьмой — по 32. Последний известный к настоящему времени элемент — 118-й — завершает 7 период.

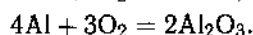
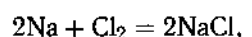
Понятие группы не столь четко определено; формально ее номер в коротком варианте системы соответствует максимально возможной степени окисления элементов, но это условие в ряде случаев не выполняется. Часто группы (подгруппы) называют по самому легкому элементу, например, подгруппа углерода (IVA). Некоторые главные подгруппы имеют общепринятые особые названия (табл. 1.6).

Традиционно деление элементов на металлы и неметаллы. Особенно наглядно такое деление проявляется в длинном варианте периодической системы (рис. 1.10), где металлы отделяются от неметаллов диагональю от бора до астата. Элементы на этой диагонали и вблизи нее проявляют промежуточные свойства — их иногда называют металлоидами.

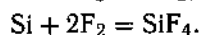
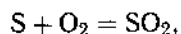
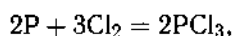
Таблица 1.6. Названия некоторых групп периодической системы

Номер группы (подгруппы)	Название
1 (IA), кроме H	Щелочные металлы
2 (IA), кроме Mg, Be	Щелочноземельные металлы
16 (VIA)	Халькогены
17 (VIIA)	Галогены
18 (VIIIA)	Благородные (инертные) газы

Металлы, взаимодействуя с неметаллами, чаще всего образуют ионные соединения:



При химическом взаимодействии неметаллов друг с другом, как правило, образуются летучие соединения молекулярного строения:



Смешивание металлов приводит к образованию сплавов, обладающих всеми свойствами чистых металлов. Сплавы обычно имеют широкую область гомогенности, в которой плавное изменение состава не нарушает однородности смеси. Вместе с этим в системах на основе металлов могут образовываться твердые стехиометрические соединения (Ag_2Sr_3 , Ag_5Sr_3 , Ag_4Sr), называемые интерметаллидами.

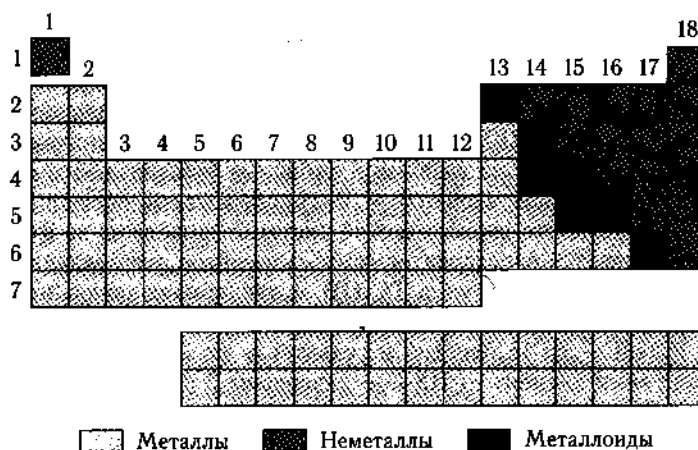


Рис. 1.10. Деление элементов на металлы и неметаллы

В периодах и группах проявляются четкие монотонные изменения свойств элементов — радиуса атома и ионов, электроотрицательности, первой энергии ионизации, высшей степени окисления. Графики зависимости этих свойств от порядкового номера широко известны, и мы не будем их повторять, вместо этого приведем только тенденции (рис. 1.11). Радиус атома убывает в периоде и растет в группе; электроотрицательность и энергия ионизации, напротив увеличиваются в периоде



Рис. 1.11. Изменение свойств элементов в коротких периодах и группах

и уменьшаются в группе; высшая степень окисления растет в периоде и не изменяется в группе. Все эти тенденции легко объясняются с точки зрения электронного строения атома. Подробнее об этом — в гл. 12.

§ 1.6. ПОЧЕМУ И КАК ИДУТ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Химиков всегда интересовал вопрос о том, почему протекают химические реакции, и что надо сделать для того, чтобы они шли в нужном направлении.

Химической реакцией называется превращение веществ, сопровождающееся изменением их химического состава и (или) строения. В химических реакциях ядра атомов не изменяются, поэтому число атомов каждого элемента сохраняется. Химические реакции очень разнообразны и их можно классифицировать по множеству признаков: числу составу исходных веществ и продуктов, тепловому эффекту, степени превращения веществ, способу разрыва химических связей, изменению степени окисления и т. д.

Несмотря на огромное разнообразие реакций, для них наблюдается ряд общих закономерностей, которые объясняются на основе физических теорий. Как правило, химические реакции — это макроскопические явления, которые подчиняются законам термодинамики, в первую очередь, — Второму закону. Согласно ему

самопроизвольно могут протекать только те реакции, которые увеличивают общую энтропию Вселенной.

Увеличение общей энтропии — главная движущая сила всех химических реакций, при любых условиях. Для реакций, протекающих при постоянных температуре и давлении, из Второго закона следует другой, тоже достаточно общий критерий самопроизвольности химических реакций:

при постоянных температуре и давлении самопроизвольно могут протекать только те химические реакции, в которых энергия Гиббса реакционной системы уменьшается,

т. е. продукты реакции — более устойчивы, чем реагенты.



Подробно об этом мы расскажем в гл. 24, а сейчас дадим короткий вывод. Поделим Вселенную на химическую систему, в которой происходит реакция, и остальную часть, которую назовем окружающей средой. Тепловой эффект химической реакции обозначим ΔH (H — энтальпия)³, а изменение энтропии в химической реакции ΔS . Окружающая среда получает теплоту $-\Delta H$, в результате ее энтропия изменяется на

$$\Delta S_{\text{окр. ср.}} = -\frac{\Delta H}{T}. \quad (1.14)$$

В результате необратимой реакции общее изменение энтропии Вселенной должно быть положительным:

$$\Delta S_{\text{всел.}} = \Delta S + \Delta S_{\text{окр. ср.}} = \Delta S - \frac{\Delta H}{T} > 0, \quad (1.15)$$

откуда следует:

$$\Delta H - T\Delta S < 0. \quad (1.16)$$

Это и есть *общий критерий необратимости химических реакций* при постоянных температуре и давлении. Если ввести термодинамическую функцию

$$G = H - TS, \quad (1.17)$$

которую называют энергией Гиббса, то критерий необратимости можно записать в виде

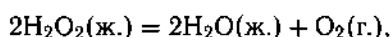
$$\Delta G < 0. \quad (1.18)$$

Это означает, что в необратимых химических реакциях энергия Гиббса уменьшается. Если же она возрастает, то реакция при данных условиях невозможна. В случае

$$\Delta G = 0 \quad (1.19)$$

энергия Гиббса не изменяется: при этом наступает химическое равновесие: одновременно протекают как прямая, так и обратная реакции.

Энергия Гиббса состоит из двух слагаемых: энтальпийного H и энтропийного $-TS$. Именно они определяют, в каком направлении протекают химические реакции. Уменьшение энергии Гиббса возможно при: 1) уменьшении энтальпии, т.е. выделении теплоты в окружающую среду; 2) увеличении энтропии, т.е. возрастании беспорядка. Если выполняются оба эти условия одновременно, то реакция может происходить самопроизвольно (по-другому говорят — «термодинамически возможна») при любых температурах. Например, перекись водорода неустойчива и легко разлагается на свету или в присутствии катализатора:



так как при этом выделяется теплота, т.е. уменьшается энтальпия, а энтропия увеличивается благодаря выделению газообразного кислорода. Оба фактора — и

³ Если теплота выделяется в окружающую среду (экзотермическая реакция), энтальпия системы уменьшается, т.е. $\Delta H < 0$. В эндотермической реакции теплота поглощается, энтальпия системы увеличивается и $\Delta H > 0$.

энтальпийный, и энтропийный благоприятствуют протеканию прямой реакции. Обратный процесс — превращение воды и кислорода в перекись водорода — в обычных условиях невозможен.

Если же выполняется только одно из этих условий, то для того, чтобы узнать, возможна реакция или нет, надо сравнить значения энтальпийного и энтропийного вкладов. Например, в любой эндотермической реакции теплота поглощается, а энтальпия возрастает: $\Delta H > 0$. Такая реакция возможна только при большом увеличении энтропии или высокой температуре, когда $T\Delta S > \Delta H$, т. е. за счет энтропийного фактора. Таковыми являются многие реакции разложения. Если же энтропия в реакции уменьшается ($\Delta S < 0$), то тогда для того, чтобы реакция стала термодинамически возможной, должно выделяться много теплоты: $\Delta H < 0$, $|\Delta H| > |T\Delta S|$ — здесь решающим становится энтальпийный фактор. Это выполняется для многих реакций соединения или сгорания. Все условия, при которых химические реакции могут протекать самопроизвольно, перечислены в табл. 1.7.

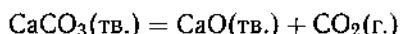
Таблица 1.7. Условия, при которых химические реакции термодинамически возможны

Теплота	Энтропия	Реакция термодинамически возможна при	Примеры
Выделяется, $\Delta H < 0$	увеличивается, $\Delta S > 0$	любых температурах	$\text{CuO(тв.)} + \text{CO(г.)} = \text{Cu(тв.)} + \text{CO}_2(\text{г.})$ $\text{C}_2\text{H}_6(\text{г.}) + \frac{7}{2}\text{O}_2(\text{г.}) = 2\text{CO}_2(\text{г.}) + 3\text{H}_2\text{O(г.)}$
Выделяется, $\Delta H < 0$	уменьшается, $\Delta S < 0$	пониженных температурах, когда $ \Delta H > T \Delta S $	$\text{N}_2(\text{г.}) + 3\text{H}_2(\text{г.}) = 2\text{NH}_3(\text{г.})$ $\text{CH}_4(\text{г.}) + 2\text{O}_2(\text{г.}) = \text{CO}_2(\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O(ж.)}$
Поглощается, $\Delta H > 0$	увеличивается, $\Delta S > 0$	повышенных температурах, когда $T\Delta S > \Delta H$	$\text{CH}_4(\text{г.}) = \text{C(тв.)} + 2\text{H}_2(\text{г.})$ $\text{CaCO}_3(\text{тв.}) = \text{CaO(тв.)} + \text{CO}_2(\text{г.})$

Термодинамические соотношения позволяют оценить температуру (минимальную или максимальную, в зависимости от знака ΔH и ΔS), при которой реакция становится термодинамически возможной. Из (1.17) и (1.19) следует:

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S}. \quad (1.20)$$

Это — грубая оценка, она получена в приближении, что ΔH и ΔS не зависят от температуры. Значения ΔH и ΔS для химических реакций можно рассчитать, используя справочные термодинамические данные (подробно об этом — в гл. 24). Например, для реакции разложения карбоната кальция



имеем $\Delta H = 178$ кДж/моль, $\Delta S = 160$ Дж/(моль · К). Минимальная температура, при которой реакция протекает в заметной степени, равна: $T = 178 \cdot 10^3 / 160 = 1100$ К = 830°C .

И теплота, и энтропия зависят от условий проведения реакции — температуры, давления, растворителя, концентрации раствора и т. д. Химическая термодинамика позволяет для любой химической реакции подобрать такие условия, которые будут ей благоприятствовать. Например, из таблицы видно, что эндотермические реак-

ции могут протекать только при повышенных температурах. Выбор оптимальных условий особенно важен для технологических процессов.

Необходимо иметь в виду, что термодинамика не отвечает на вопрос о том, пойдет ли реакция в действительности, а говорит только о том, возможна ли реакция в принципе. Однако далеко не все термодинамически возможные реакции протекают на самом деле. Это связано с кинетическими ограничениями, а именно — с существованием переходного состояния между реагентами и продуктами (рис. 1.12). В этом состоянии некоторые химические связи разорваны или ослаблены по сравнению с реагентами и продуктами, что требует затраты энергии, поэтому энергия переходного состояния всегда выше, чем энергия реагентов и продуктов — это означает, что в любой химической реакции существует энергетический барьер. Именно он во многом определяет скорость реакции и возможность ее практического осуществления. Если реакция — многостадийная, тогда барьеров будет несколько, и скорость общей реакции определяется наибольшим из них.

Существование энергетического барьера объясняет, почему многие термодинамически разрешенные процессы протекают настолько медленно, что кажется, будто они вообще не идут. Чтобы преодолеть барьер, химические реакции требуют активации — нагревания, освещения, измельчения исходных веществ, электрического разряда и т. д. Все эти операции увеличивают энергию химической системы и помогают ей преодолевать барьер на пути реакции. Есть и другой способ контролировать скорость реакции — это изменить величину барьера. Для этого используют специальные вещества — катализаторы, которые могут изменять скорость реакции в миллиарды раз (см. гл. 31). Кроме того, можно подобрать подходящий растворитель, который также может повлиять на высоту барьера. Разумеется, если реакция термодинамически запрещена, то не поможет никакой катализатор и растворитель — надо искать другие условия проведения процесса.

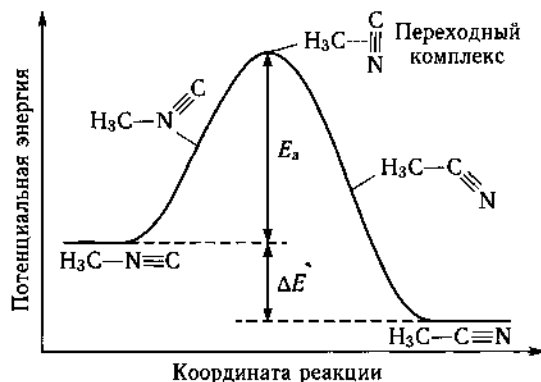


Рис. 1.12. Энергетическая кривая химической реакции — зависимость энергии Гиббса от координаты реакции (подробно — см. гл. 28). Между реагентами и продуктами существует энергетический барьер, соответствующий переходному состоянию

Таким образом, химическая термодинамика и химическая кинетика говорят о том, что для практического осуществления любая химическая реакция должна быть: а) термодинамически выгодной; б) кинетически возможной.

А как быть, если точные термодинамические и кинетические характеристики реакции неизвестны или недоступны? В этом случае оценить возможность протека-

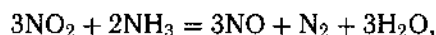
ния реакции можно с помощью общих качественных принципов, которые сформулированы химиками путем обобщения большого количества эмпирического материала.

Наиболее общий из них состоит в том, что

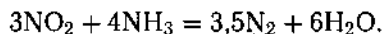
хорошо реагируют между собой вещества противоположной природы:

- металл + неметалл;
- кислота + основание;
- окислитель + восстановитель;
- электрофил + нуклеофил.

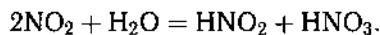
Рассмотрим в качестве примера возможность протекания реакции между аммиаком NH_3 и диоксидом азота NO_2 в различных условиях. В газовой фазе NH_3 представляет собой сильный восстановитель (азот находится в низшей степени окисления -3), а NO_2 — сильный окислитель. При смешивании газов NO_2 отдаст атомы кислорода аммиаку, который окислится до азота и воды. Если аммиака будет мало, NO_2 превратится в NO :



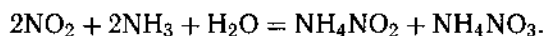
при избытке аммиака последний отберет у NO_2 все атомы кислорода:



В газовой фазе решающую роль играют окислительно-восстановительные свойства этих веществ. В водном растворе ситуация иная: NH_3 — это основание, а NO_2 — кислотный оксид, который при растворении в воде образует две кислоты — азотистую и азотную:



Обе кислоты в водном растворе способны реагировать с аммиаком, образуя соли аммония:



В водном растворе взаимодействие NH_3 и NO_2 определяется кислотно-основной природой этих веществ.

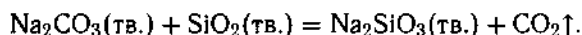
Другой качественный принцип основан на идее о смещении химического равновесия. Теоретически все химические реакции обратимы — для каждой из них можно рассчитать изменение стандартной энергии Гиббса ΔG° и термодинамическую константу равновесия (см. гл. 24): $K_a = \exp[-\Delta G^\circ/(RT)]$. Практически же существуют необратимые реакции — им соответствуют очень большие значения K_a , и невозможные реакции — те, для которых K_a очень мала.

К обратимым реакциям применим принцип Ле Шателье о смещении химического равновесия, из которого следует, что удаление продуктов из сферы реакции приведет к смещению химического равновесия вправо, т. е. в сторону прямой реакции. Таким образом,

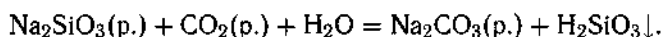
протеканию химической реакции способствует удаление продуктов из сферы реакции в виде: а) осадков; б) газов; в) слабых электролитов.

В качестве примера рассмотрим взаимодействие карбоната натрия Na_2CO_3 и диоксида кремния SiO_2 (это — одна из реакций, происходящих при производстве

стекла). Диоксид кремния — нелетучий кислотный оксид, при нагревании он способен вытеснить летучий кислотный оксид — CO_2 из его соли, карбоната. Эта реакция происходит в твердой фазе, продукт удаляется в виде газа:



В водном растворе эта реакция протекает в противоположном направлении, так как угольная кислота сильнее кремневой, которая, к тому же, нерастворима в воде и уходит из сферы реакции — раствора в виде осадка:



В первом случае движущая сила реакции — летучесть кислотного оксида, во втором — сила кислоты, но в обоих случаях продукт уходит из сферы реакции и тем самым делает ее практически необратимой.

Мы предсказали, как *должны* протекать эти реакции. Разумеется, все эти предсказания имеют смысл только, если они подтверждены опытом. Химия — наука экспериментальная.

§ 1.7. ИСТОЧНИКИ ИНФОРМАЦИИ В ХИМИИ

Химия — наука о веществах и их превращениях, поэтому в первую очередь химиков интересуют свойства веществ и методики проведения реакций. Раньше эта информация была доступна только в бумажном виде, сейчас вся бумажная информация дублирована в электронной форме и, кроме того, значительная часть данных публикуется только в электронном формате.

Самые обширные базы данных созданы в Институте научной информации ISI (Филадельфия, США), который издает сборник Chemical Abstracts, содержащий рефераты всех статей, имеющие хоть какое-то отношение к химии. Каждый год в этот сборник добавляется более 800 тыс. статей. Вся информация из них переносится в базы данных специальной службой Chemical Abstracts Service (CAS), в которой работают десятки тысяч профессиональных химиков. CAS предоставляет доступ ко всей информации, опубликованной начиная с конца XIX в. и по настоящее время в научных журналах и патентах, причем не только химических, но биологических, медицинских, физических, инженерных и других — всех, связанных с химией. Базы данных CAS включают ссылки на миллионы научных статей из более чем 10000 научных журналов со всего мира. Помимо широко охвата, информация, предоставляемая CAS, отличается выдающейся оперативностью: все базы данных обновляются ежедневно.

Базы данных CAS содержат сведения обо всех химических веществах, полученных и исследованных до настоящего времени, — органических и неорганических соединениях, смесях, металлах, сплавах, минералах, белках и нуклеиновых кислотах, полимерах, неструктурированных материалах. При занесении каждого нового вещества в базу данных CAS ему присваивается индивидуальный регистрационный номер — CAS Registry Number (или просто номер CAS), который содержит до 10 цифр, разделенных дефисами на три части. Например, номер CAS кофеина — 58-08-2. Каждому веществу соответствует единственный номер, характерный только для него. Этим номера CAS отличаются от названий веществ, которых у любого вещества может быть несколько. Номера CAS общепризнанны в

качестве стандарта в мировом химическом сообществе, и все другие базы данных о свойствах веществ обязательно включают эти номера в характеристику веществ. Номер CAS никак не связан с химической структурой, а определяется только порядком занесения веществ в базу данных. Все номера содержатся в отдельной базе данных — CAS RegistrySM, которая содержит более 100 млн записей — 40 млн органических и неорганических веществ и 60 млн последовательностей аминокислот в белках и азотистых оснований в нуклеиновых кислотах. Каждые сутки CAS RegistrySM пополняется на примерно 12000 записей (одна запись — каждые 7 с). В момент написания данного параграфа (16 декабря 2010 г.) в ней содержались номера 56 385 966 органических и неорганических веществ и 62 362 363 последовательностей. Последнее зарегистрированное к этому времени вещество имело номер CAS 1256698-89-1.

Таблица 1.8. Характеристики самых популярных баз данных CAS

База данных	CAS REGISTRY	CAPLUS и MEDLINE	CASREACT
Общая информация	Свойства веществ	Библиографические базы данных: ссылки на научные статьи и патенты	Химические реакции
Подробная информация	Названия, молекулярная и структурная формулы, физические свойства	Протеомика (белки), геномика (нуклеиновые кислоты), биохимия, органическая, неорганическая, физическая, аналитическая и прикладная химия, макромолекулярная химия	Структурные формулы и номера CAS для всех реагентов и продуктов, растворителей, катализаторов, описание методик, выход реакции
Число записей	Более 56 млн веществ и более 62 млн последовательностей	Более 33 млн документов (CAPLUS), более 17 млн ссылок (MEDLINE)	более 29 млн одно- и многостадийных реакций и более 13 млн синтетических процедур
Границы охвата	Все вещества, начиная с 1957 г., плюс многие вещества, начиная с 1900-х годов, последовательности из банка данных GenBank	CAPLUS: Все статьи и патенты с 1907 г. (10 000 журналов) плюс 133 000 статей до 1907 г., электронные журналы, книги, диссертации, труды конференций. MEDLINE: с 1949 г., 4800 биомедицинских журналов	С 1840 г.
Обновление	12 000 записей каждый день	CAPLUS — 3000 ссылок каждый день	От 30 до 50 тыс. реакций каждую неделю

Зная индивидуальный номер вещества, можно с помощью системы поиска найти любую имеющуюся в базах данных информацию о его строении, физических и химических свойствах, а также, с целью поиска более детальной информации, ссылки на те статьи, где это вещество было охарактеризовано. В качестве примера перечислим лишь малую долю тех свойств, которые можно найти в CAS: названия,

молекулярная формула, структурная формула, молекулярная масса, молярный объем, температуры плавления и кипения, плотность, энтальпия испарения, растворимость в воде, давление пара, показатель преломления, коэффициент разделения между октанолом и водой (характеризующий гидрофобность вещества), константа кислотной диссоциации, число акцепторов водорода (атомов кислорода и азота), число атомов водорода, способных к образованию водородных связей, и многое другое.

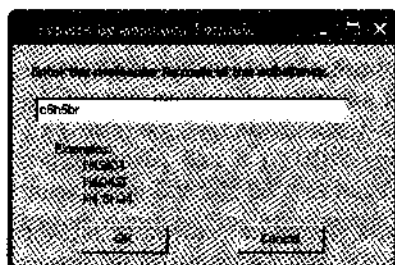


Рис. 1.13. Поиск по молекулярной формуле C_6H_5Br

Информация о других популярных базах данных, поддерживаемых CAS, представлена в табл. 1.8.

Все базы данных CAS снабжены современными системами поиска и анализа данных, такими как SciFinder, STN, STN Express и другими. Рассмотрим в качестве примера, как осуществляется поиск данных по молекулярной формуле вещества, например бромбензола. В соответствующей строке системы поиска вводим молекулярную формулу c6h5br, причем элементы можно вводить в любом порядке, используя заглавные или строчные буквы (рис. 1.13).

На этот запрос система SciFinder выдает 57 веществ с их структурными формулами и номерами CAS. Такое большое число связано с тем, что у брома и углерода есть по два распространенных в природе изотопа: ^{12}C , ^{13}C и ^{79}Br , ^{81}Br (рис. 1.14).

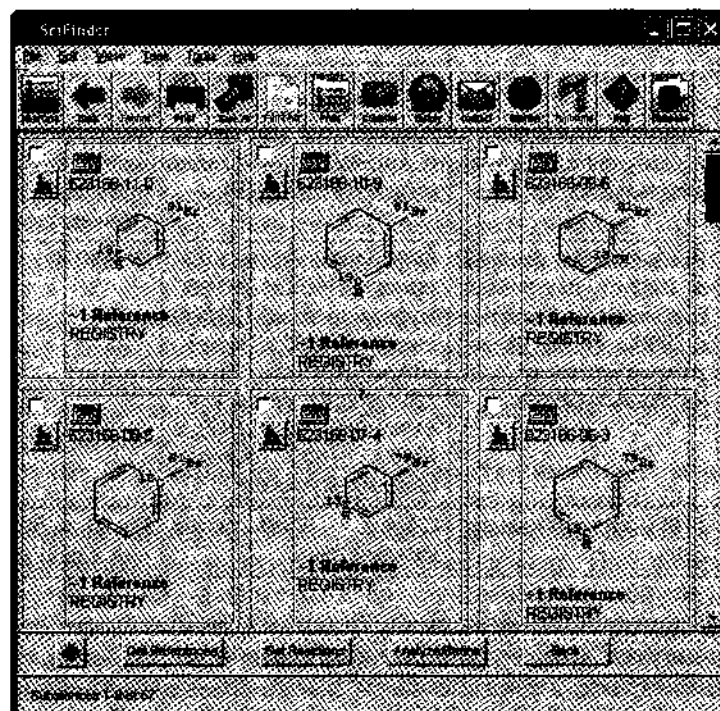


Рис. 1.14. Результат поиска по молекулярной формуле C_6H_5Br

Выделив интересующее нас вещество, можно с помощью меню получить необходимую информацию о нем: литературные ссылки, химические реакции с его участием, трехмерные модели, список фирм-поставщиков и др. Аналогичным образом осуществляется поиск и по многим другим характеристикам веществ и химических реакций, а также по авторам или названиям статей, ключевым словам. Фактически, не выходя из-за рабочего стола, можно узнать все, что сделано в химии за последние 150 лет.

Кроме баз данных CAS существует большое число более скромных информационных ресурсов, в том числе и бесплатных. К последним относятся некоторые базы данных Национального института стандартов США (NIST). В них можно найти, например, подробные данные о термодинамических свойствах большинства неорганических и некоторых органических веществ. Хотя, конечно, по полноте охвата они не идут ни в какое сравнение с базами данных ACS.

Наконец, для быстрого поиска небольшого объема информации можно использовать и бумажные ресурсы — в России издано много прекрасных справочников, таких как «Краткий химический справочник» Рабиновича и Хавина, выдержавший множество изданий, или шеститомный «Справочник химика». Те, кто отвык от бумаги, могут найти все эти справочники в отсканированном виде в сети. Есть еще одна возможность — воспользоваться глобальными поисковыми системами, такими как Google или Yahoo, однако в них довольно велик уровень информационного шума, так что профессиональный химический поиск обычно оказывается мало эффективным. Но в любом случае, выбор всегда есть: в современном глобальном информационном пространстве возможности для поиска научной химической информации безграничны.

Коротко о главном

1. *Химия* — часть естествознания. Это — наука о веществах, их строении, свойствах и превращениях. Вещества описываются формулами, превращения (реакции) — уравнениями или схемами.
2. Основные понятия химии — *вещество* и *химическая реакция*. Вещество — любая совокупность атомов, молекул или ионов. Химическая реакция — превращение вещества, сопровождающееся изменением его состава и/или строения. Вещества описываются химическими формулами и названиями, реакции — химическими уравнениями или схемами. Расчеты по формулам и уравнениям проводят, используя стехиометрические соотношения.
3. *Основные законы* химии: закон сохранения массы, Периодический закон, законы действующих масс в кинетике и термодинамике. Все они имеют физическую природу. *Основные теории* химии: квантовая химия, химическая термодинамика, химическая кинетика, структурная теория органических веществ.
4. *Химический элемент* — вид атомов с одинаковым зарядом ядра. Свойства элементов периодически изменяются с увеличением заряда ядра.
5. *Молекула* — электронейтральная частица, состоящая из более, чем одного атома. Атомы связаны в молекулах химическими связями в соответствии с их валентностями. В химических реакциях число атомов каждого вида не изменяется.

6. *Химическая реакция* возможна при одновременном соблюдении двух условий:
а) продукты более устойчивы, чем реагенты; б) удастся преодолеть энергетический барьер между реагентами и продуктами. Хорошо реагируют между собой вещества противоположной природы. Протеканию реакции способствует удаление продуктов из сферы реакции.
7. Вся накопленная химиками за 200 лет информация содержится в *базах данных* и может быть доступна с любого персонального компьютера. Базы данных включают информацию о более 60 млн химических веществ и более 40 млн химических реакций и синтетических процедур.

ЧАСТЬ I ОБЩАЯ ХИМИЯ

Этот раздел книги посвящен описанию эмпирического материала химии — свойств и способов получения основных классов химических соединений, как органических, так и неорганических, а также их отдельных, наиболее интересных и важных представителей. Наряду с этим, мы рассмотрим основные принципы и закономерности, которые помогают предсказывать свойства органических и неорганических веществ.

Понятно, что в 10 главах невозможно дать сколько-нибудь полное описание органических и неорганических веществ, поэтому мы ограничимся только тем материалом, который считаем наиболее существенным для понимания химии.

§ 2.1. КЛАССИФИКАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

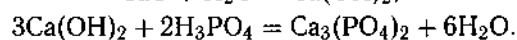
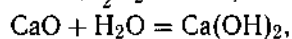
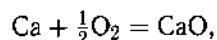
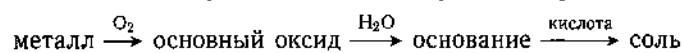
Неорганическая химия — это раздел химии, который изучает все химические элементы, кроме углерода, и образуемые ими простые и сложные вещества. Из соединений углерода к неорганическим относятся два оксида — CO и CO₂, а также все соли угольной кислоты — кислые, средние и основные. В неорганической химии можно выделить несколько разделов: 1) *теоретическая* неорганическая химия изучает закономерности протекания неорганических реакций, связанные, в первую очередь, со строением веществ; 2) *синтетическая* неорганическая химия разрабатывает способы и методики синтеза новых веществ и классов соединений; 3) *прикладная* неорганическая химия ориентирована на получение практически важных веществ.

Неорганических веществ известно более миллиона, из них около 400 — простые вещества, остальные — сложные. Среди сложных веществ выделяют четыре класса соединений — оксиды, кислоты, основания и соли (рис. 2.1). Эта классификация имеет исторический характер и совсем неполна — в ней отсутствуют, например, бинарные и многие комплексные соединения (им будет посвящена отдельная глава), однако она полезна для понимания генетических связей между различными неорганическими веществами.

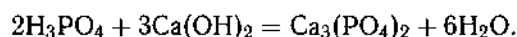
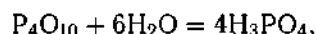
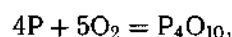
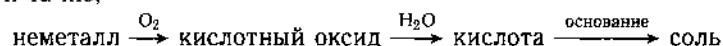


Рис. 2.1. Классификация химических веществ

Простейшие связи такого рода выглядят следующим образом:



В основном оксиде и соответствующем ему основании степень окисления металла — одна и та же;



В кислотном оксиде и соответствующей ему кислоте степень окисления элемента — одна и та же.

Существуют и другие способы классификации неорганических веществ. Так, любое неорганическое вещество по строению можно отнести к одному из четырех основных типов.

1. Вещества молекулярного строения состоят из молекул, связанных между собой слабыми межмолекулярными связями. Атомы в молекулах связаны между собой ковалентными связями. Молекулярные вещества представляют собой газы, жидкости или летучие твердые вещества.

2. Ковалентные атомные вещества состоят из атомов, связанных ковалентными связями. Атомы объединены в практически бесконечные цепочки, сетки или трехмерные структуры, число ближайших соседей атома равно его валентности. Благодаря большому числу прочных связей атомные вещества обычно очень тугоплавки.

3. Основу солеобразных (ионных) веществ составляют ионы — как простые, образованные только одним элементом, так и сложные. Основной тип связи — ионный, с некоторым вкладом ковалентного. В состав большинства солеобразных веществ входят элементы, сильно отличающиеся по электроотрицательности. Большинство солеобразных веществ представляют собой кристаллы, в которых ионы образуют кристаллическую решетку, а каждый ион окружен ионами противоположного знака. Число этих ионов (координационное число) составляет от 4 до 12 и не совпадает с формальной валентностью элементов.

4. К веществам с металлическим типом связи относятся простые вещества — металлы, а также интерметаллиды и некоторые соединения металлов с неметаллами. Большинство из них (за исключением простых веществ) имеет сложный стехиометрический состав, не соответствующий формальной валентности, например Fe_7Mo_6 или Li_8MgSi_6 .

Интересно, что одно и то же вещество может относиться к различным типам, в зависимости от агрегатного состояния. Так, хлорид фосфора PCl_5 в газовой фазе состоит из молекул, а в твердой — из ионов, PCl_4^+ и PCl_6^- .

Все химические реакции с участием неорганических веществ можно разделить на два класса: окислительно-восстановительные и протекающие без изменения степеней окисления (рис. 2.2). Последние часто можно отнести к кислотно-основному типу¹. В окислительно-восстановительных реакциях происходит перенос электронов от восстановителя к окислителю, а в кислотно-основных — перенос иона водорода H^+ (протона) от кислоты к основанию. Можно сказать, что *важнейшую роль в неорганической химии играют самые легкие частицы — электрон и протон*.

¹Хотя, например, обменные реакции между солями в водном растворе не являются кислотно-основными. Их движущая сила — не перенос протона, а связывание ионов в нерастворимое соединение.



Рис. 2.2. Классификация реакций между неорганическими веществами

Перейдем к описанию классов неорганических соединений. Для каждого из них мы рассмотрим классификацию, общие способы получения и важнейшие химические свойства. Свойства конкретных элементов и соединений будут рассмотрены в главах 6 и 7.

§ 2.2. ОКСИДЫ

Оксиды — неорганические соединения, образованные атомами двух элементов, один из которых — кислород в степени окисления -2 .

Такие соединения кислород образует со всеми элементами, кроме фтора и легких инертных газов. У фтора нет оксида — соединение OF_2 , в котором у кислорода степень окисления $+2$, считают не оксидом фтора, а фторидом кислорода. К оксидам также не относят соединения, в которых атомы кислорода связаны друг с другом. Примерами таких соединений служат пероксиды H_2O_2 , Na_2O_2 , BaO_2 (степень окисления кислорода -1), надпероксид калия KO_2 (степень окисления кислорода $-1/2$), озонид калия KO_3 (степень окисления кислорода $-1/3$). Все эти соединения, за исключением перекиси водорода H_2O_2 , представляют собой ионные кристаллы, образованные ионами металла и молекулярными ионами кислорода.

Все оксиды, в которых элемент проявляет постоянную валентность, описываются общей формулой R_2O_n , где R — обозначение элемента, n — его валентность. В случае четного n эта формула равна удвоенной эмпирической формуле оксида.

Большинство оксидов неметаллов имеют молекулярное строение. Исключение составляют оксиды атомного строения SiO_2 и B_2O_3 , а также оксид азота (V), который в твердом виде состоит из ионов: $\text{NO}_2^+ \text{NO}_3^-$. Оксиды металлов имеют ионное или атомное строение.

По химическим свойствам оксиды подразделяют, в первую очередь, на солеобразующие и несолеобразующие (рис. 2.3). Последних немного — N_2O , NO . Солеобразующие оксиды подразделяют на кислотные, основные и имеющие промежуточный характер — амфотерные. Основные оксиды — оксиды типичных металлов, которым соответствуют основания. Кислотные оксиды — оксиды неметаллов или переходных металлов в высших степенях окисления, при контакте которых с водой образуются кислоты. Амфотерные оксиды обладают как кислотными, так и основными свойствами. К ним относятся Al_2O_3 , BeO , ZnO и оксиды переходных металлов в промежуточных степенях окисления.

Некоторые оксиды, в состав которых входят атомы элементов с разной валентностью, имеют солеобразный характер, поэтому в классификации они заслужива-

ют отдельного места. Так, оксид железа Fe_3O_4 формально можно рассматривать как соль железа (II) и кислоты HFeO_2 : $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$.

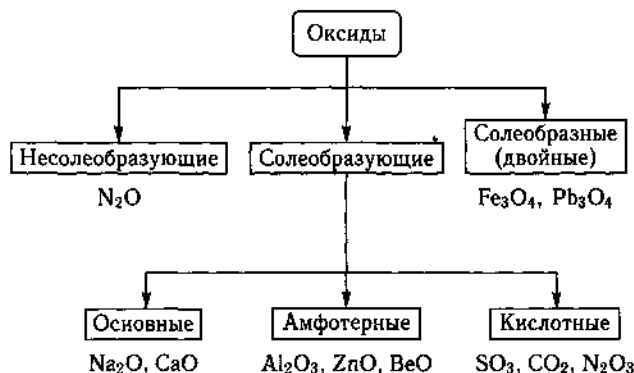


Рис. 2.3. Классификация оксидов по кислотно-основным свойствам

В классификации оксидов довольно отчетливо проявляется периодичность свойств элементов. Так, в периодах с увеличением порядкового номера характер оксидов и соответствующих им гидроксидов монотонно меняется от основного до кислотного, через амфотерный (табл. 2.1). Это подтверждает, что основные оксиды соответствуют типичным металлам, кислотные — типичным неметаллам.

Таблица 2.1. Кислотно-основный характер оксидов и гидроксидов элементов 3-го периода

Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
основный оксид	основный оксид	амфотерный оксид	кислотный оксид	кислотный оксид	кислотный оксид	кислотный оксид
NaOH	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	H_2SiO_3	H_3PO_4	H_2SO_4	HClO_4
сильное основание	слабое основание	амфотерный гидроксид	очень слабая кислота	кислота средней силы	сильная кислота	очень сильная кислота

Характер оксида зависит от степени окисления элемента (табл. 2.2). С увеличением степени окисления усиливаются кислотные свойства оксидов и ослабевают основные. Так, низким степеням окисления +1 или +2 соответствуют преимущественно основные (у металлов) или несолеобразующие (у неметаллов) оксиды, высоким степеням окисления, от +5 до +8 — кислотные оксиды (как у металлов, так и у неметаллов), а оксиды переходных металлов в промежуточных степенях окисления имеют амфотерный характер.

Номенклатура оксидов довольно проста. В названии после слова «оксид» следует название элемента с указанием его валентности римскими цифрами, например: SO_2 — оксид серы (IV), CrO_3 — оксид хрома (VI). У элементов постоянной валентности последнюю не указывают, например BaO — оксид бария. В химическом языке до сих пор сохранились и другие наименования оксидов, отражающие их состав без указания валентности: CO_2 — диоксид углерода, CO — монооксид углерода. Кислотные оксиды иногда называют ангидридами соответствующих кислот

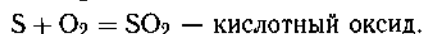
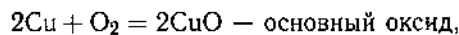
(дословно — «обезвоженная кислота»), например: SO_3 — серный ангидрид, SO_2 — сернистый ангидрид, P_4O_{10} — фосфорный ангидрид.

Таблица 2.2. Зависимость свойств оксидов марганца от его степени окисления

Формула оксида	MnO	Mn_2O_3	MnO_2	MnO_3 (не сущ.)	Mn_2O_7
Степень окисления Mn	+2	+3	+4	+6	+7
Характер оксида	основный	амфотерный с преобладанием основных свойств	амфотерный с преобладанием кислотных свойств	кислотный (гипотетич.)	кислотный

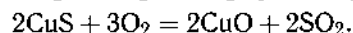
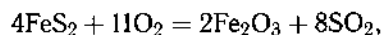
Общие способы получения оксидов основаны на сжигании простых и сложных веществ, обезвоживании кислот или оснований и термическом разложении солей.

1. Окисление простых веществ. При сжигании металлов образуются основные оксиды, неметаллов — кислотные:



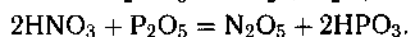
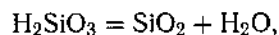
Этот метод неприменим для щелочных металлов, которые при окислении обычно дают пероксиды.

2. Окисление сложных веществ. Многие металлы существуют в природе в виде сульфидов. При их сжигании в кислороде или на воздухе образуются два оксида — металла (основный) и серы (IV) (кислотный):

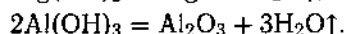
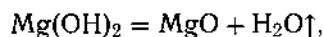


Метод неприменим для сульфидов активных металлов, окисляющихся до сульфатов.

3. При обезвоживании кислот образуются их ангидриды — кислотные оксиды. Обезвоживание осуществляют либо при нагревании, либо под действием фосфорного ангидрида — очень сильного водоотнимающего средства:

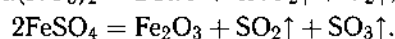
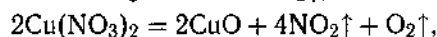
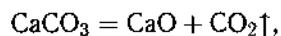


4. Гидроксиды металлов при нагревании отщепляют воду и превращаются в основные или амфотерные оксиды:

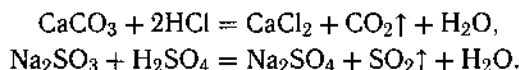


Этим методом нельзя получить оксиды щелочных металлов.

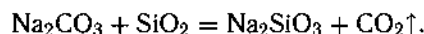
5. При прокаливании солей кислородсодержащих кислот образуются основной или амфотерный оксид, представляющий собой твердый остаток, и газообразный кислотный оксид:



Существует и ряд специфических способов получения оксидов. Так, оксиды CO_2 и SO_2 , соответствующие неустойчивым кислотам, образуются при действии сильных кислот на соответствующие соли:



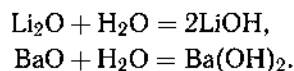
Летучие кислотные оксиды можно также получить вытеснением из их солей нелетучим оксидом:



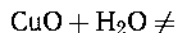
Химические свойства оксидов разделим на два класса: кислотно-основные и окислительно-восстановительные. Кислотно-основные свойства удобно рассматривать отдельно для каждого типа оксидов.

а) *Основные оксиды*. К ним относятся это оксиды всех щелочных металлов M_2O ($\text{M} = \text{Li}-\text{Cs}$), всех щелочноземельных металлов и магния MO ($\text{M} = \text{Ca}-\text{Ba}, \text{Mg}$), а также оксиды переходных металлов в низших степенях окисления (MnO , CrO).

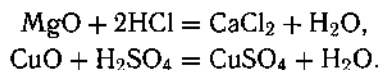
С водой реагируют только оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, при этом образуются гидроксиды, проявляющие сильные основные свойства, т. е. щелочи:



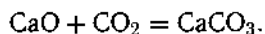
Основные оксиды, соответствующие нерастворимым гидроксидам, с водой не взаимодействуют:



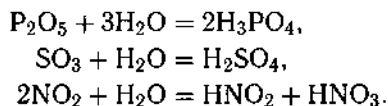
С сильными кислотами реагируют все основные оксиды, при этом образуются соль и вода:



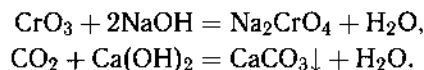
Соли образуются также при взаимодействии основного и кислотного оксидов, но уже без выделения воды:



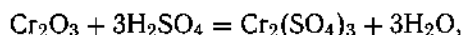
б) *Кислотные оксиды* представляют собой оксиды неметаллов или переходных металлов в высоких степенях окисления (CrO_3 , Mn_2O_7). Большинство из них непосредственно реагирует с водой, превращаясь в кислоты (исключение — SiO_2):



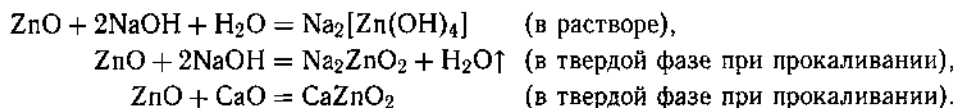
В реакциях кислотных оксидов с основными (см. выше) или с основаниями образуются соли:



в) *Амфотерные оксиды* обладают смешанными кислотно-основными свойствами. В реакциях с сильными кислотами они ведут себя как основные оксиды:



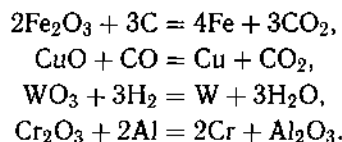
а в реакциях с основаниями (щелочами) или основными оксидами — как кислотные оксиды:



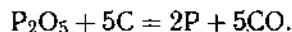
Как правило, и кислотные, и основные свойства у амфотерных оксидов выражены слабо, поэтому с водой они вообще не реагируют.

К амфотерным оксидам относят оксиды алюминия Al_2O_3 , хрома (III) Cr_2O_3 , бериллия BeO , цинка ZnO , железа (III) Fe_2O_3 и ряд других. Амфотерным оксидом считается также вода H_2O .

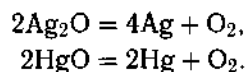
Характерными для оксидов всех типов являются *окислительно-восстановительные реакции*. В реакциях с веществами, способными отнимать кислород (H_2 , C , CO , Al), оксиды проявляют свойства окислителей: они отдают кислород и превращаются в низшие оксиды или простые вещества. Эти реакции лежат в основе одного из общих способов получения металлов:



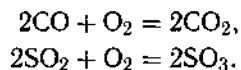
Так же получают и некоторые неметаллы, например фосфор:



Все эти реакции происходят при нагревании. Некоторые оксиды металлов при нагревании превращаются в металл даже в отсутствие восстановителя:



Сильными окислителями являются оксиды элементов, находящихся в высоких степенях окисления — NO_2 , SO_3 , CrO_3 , Mn_2O_7 и др. Напротив, оксиды элементов в низких степенях окисления способны проявлять восстановительные свойства: в реакции с кислородом они превращаются в высшие оксиды:

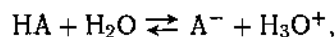


§ 2.3. КИСЛОТЫ

Кислотами называют сложные вещества, содержащие атомы водорода, способные замещаться на атомы металлов.

С точки зрения теории электролитической диссоциации,

кислота — вещество, которое в водном растворе диссоциирует с образованием иона водорода H^+ (или иона гидроксония H_3O^+):

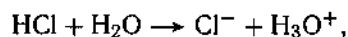


где A^- — анион кислотного остатка. Реакция, в общем случае, обратима.

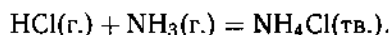
Наконец, в самом широком понимании,

кислота — это вещество (частица), которое отдает ион водорода H^+ другому веществу (основанию)

в любой среде, будь то водный или другой раствор, газовая фаза. Так, хлороводород является кислотой не только в водной среде, где он диссоциирует практически необратимо:



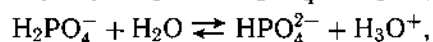
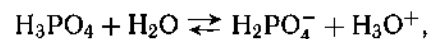
но и в газовой фазе, где он способен отдавать ионы водорода газообразным основаниям, например аммиаку:



Класс кислот очень широк и разнообразен, диапазон свойств, которыми обладают его представители, очень велик. Мы рассмотрим только важнейшие виды классификации кислот.

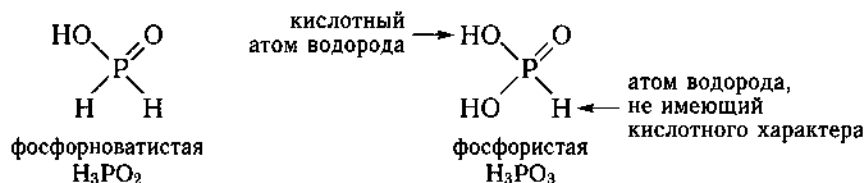
1. По элементному составу кислоты подразделяют на кислородсодержащие, или кислородные общей формулы $H_mX_nO_p$ (H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , $HClO_4$) и бескислородные общей формулы H_mX (HF , HCl , H_2S , HCN), где X — элемент(ы), образующий(ие) кислоту.

2. В зависимости от числа атомов водорода, способных замещаться на металл, кислоты бывают одноосновные (HCl , HNO_3 , CH_3COOH), двухосновные (H_2S , H_2SO_4 , H_2CO_3), многоосновные (H_3PO_4 , H_4SiO_4 , H_5IO_6 , H_6TeO_6). Двух- и многоосновные кислоты в водном растворе диссоциируют ступенчато, например:



причем по каждой последующей ступени диссоциация идет хуже, чем по предыдущей, так как заряд кислотного остатка становится более отрицательным, и иону H^+ труднее от него оторваться.

Не все атомы водорода, входящие в состав, могут проявлять кислотные свойства. Уксусная кислота CH_3COOH — одноосновная: кислотным является только атом водорода, входящий в состав карбоксильной группы $COOH$, тогда как атомы водорода метильной группы CH_3 замещаться на металл не могут, так как слишком прочно связаны с атомом углерода. Интересным примером служат кислородные кислоты фосфора H_3PO_3 (фосфористая) и H_3PO_2 (фосфорноватистая). Первая двухосновна, а вторая одноосновна. Это связано с тем, что отщепляться в виде иона H^+ в водном растворе может только атом водорода, входящий в состав полярной группы OH , а те атомы H , которые непосредственно связаны с центральным атомом фосфора, отщепляться не могут:



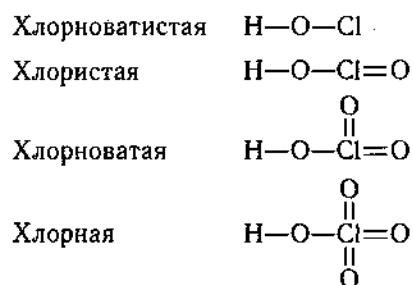
3. По способности отдавать ионы H^+ кислоты подразделяют на сильные и слабые. Сильные кислоты в водном растворе диссоциируют практически необратимо — к их числу относятся все галогеноводородные кислоты, азотная кислота HNO_3 , серная кислота H_2SO_4 (только по первой ступени), хлорная кислота $HClO_4$ и ряд других. Слабые кислоты (HF , H_2S , H_2CO_3 , H_2SO_3 , HNO_2 , CH_3COOH и многие другие) отщепляют ион водорода обратимо — степень диссоциации у них зависит от концентрации раствора, но редко превышает один процент. Количественной мерой силы кислоты служат константа кислотной диссоциации K_a (см. гл. 3) и показатель кислотности $pK = -\lg K_a$. Эти величины уже не зависят от концентрации раствора. Чем меньше K_a (больше pK), тем слабее кислота. Неофициально, кислота считается сильной, если pK отрицателен.

Для кислородных кислот существует эмпирическое правило, позволяющее по формуле кислоты качественно предсказывать ее силу. Его суть ясна из табл. 2.3. Если число атомов кислорода в молекуле превышает число атомов водорода на 2 или 3, кислота — сильная, в противном случае — слабая.

Таблица 2.3. Зависимость силы кислот H_mXO_n от состава

Значение $m - n$	Сила кислоты	Примеры
0	Очень слабая	$HClO$, H_3BO_3 , H_6TeO_6
1	Слабая	$HClO_2$, H_2SO_3 , H_3PO_4
2	Сильная	$HClO_3$, H_2SO_4 , H_4XeO_6
3	Очень сильная	$HClO_4$

Это правило объясняется влиянием атомов кислорода на связь $O-H$, которая разрывается при диссоциации кислоты. Рассмотрим в качестве примера кислородные кислоты хлора:



В этом ряду сверху вниз увеличивается число атомов кислорода, связанных с центральным атомом хлора. Каждый раз, когда образуется новая связь кислорода с хлором, от атома хлора, а следовательно, и от первичной связи $O-Cl$ оттягивается некоторая доля электронной плотности. В результате этого часть электронной плотности оттягивается и от связи $O-H$, которая за счет этого ослабляется, тем самым диссоциация кислоты облегчается.

4. По устойчивости кислоты подразделяют на два типа: устойчивые, которые существуют в чистом виде, и неустойчивые, которые получены только в водных растворах. К последним относятся азотистая и сернистая кислоты HNO_2 и H_2SO_3 , марганцовая кислота $HMnO_4$, а также кислородсодержащие кислоты хлора $HClO$, $HClO_2$, $HClO_3$.

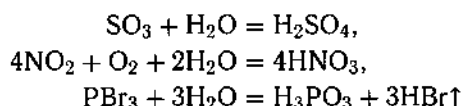
5. Кислоты сильно различаются по растворимости в воде. Некоторые из них — азотная HNO_3 , серная H_2SO_4 , плавиковая HF (жидк.), уксусная CH_3COOH и другие смешиваются с водой в любых соотношениях. Растворы таких кислот с массовым содержанием кислоты меньше 20% считают разбавленными, больше 50% — концентрированными. Газообразные кислоты, например, галогеноводороды ограничено (хотя и очень хорошо) растворимы в воде, причем растворимость газов увеличивается с ростом давления и уменьшением температуры. Так, при обычных условиях невозможно получить соляную кислоту HCl с концентрацией больше 40%. К нерастворимым кислотам относятся кремниевая H_2SiO_3 и молибденовая H_2WO_4 .

Номенклатура кислот и солей. Названия бескислородных кислот производятся от названия неметалла с прибавлением окончания «-водородная». Названия кислородных кислот составляются из названия неметалла с прибавлением окончаний «-ная», «-вая», если неметалл находится в высшей степени окисления. По мере понижения степени окисления суффиксы меняются в следующем порядке: «-оват», «-ист», «-оватист». Формулы и названия некоторых распространенных кислот и соответствующих им анионов приведены в табл. 2.4. Для солей кислот, где неметалл находится в высшей степени окисления характерно окончание «-ат», в промежуточной «-ит», в низшей «-ид».

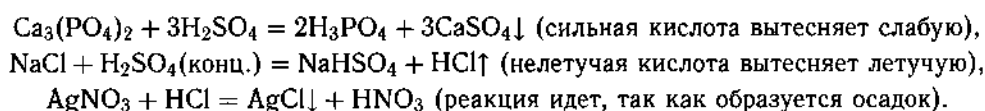
Таблица 2.4. Формулы и названия кислот и соответствующих анионов

Кислота		Анион	
Формула (степень окисления неметалла)	Название	Формула	Название
H_2CO_3 (C^{+4})	Угольная	CO_3^{2-}	Карбонат
HCOOH (C^{+2})	Муравьиная	HCOO^-	Формиат
CH_3COOH (C^{+3})	Уксусная	CH_3COO^-	Ацетат
HNO_3 (N^{+5})	Азотная	NO_3^-	Нитрат
HNO_2 (N^{+3})	Азотистая	NO_2^-	Нитрит
HCN (C^{+2} , N^{-3})	Циановодородная (синильная)	CN^-	Цианид
HF (F^{-1})	Фтороводородная (плавиковая)	F^-	Фторид
H_2SiO_3 (Si^{+4})	Кремниевая	SiO_3^{2-}	Силикат
HPO_3 (P^{+5})	Метафосфорная	PO_3^-	Метафосфат
H_3PO_4 (P^{+5})	Ортофосфорная	PO_4^{3-}	Ортофосфат
H_3PO_3 (P^{+3})	Фосфористая	HPO_3^{2-}	Фосфит
H_3PO_2 (P^{+1})	Фосфорноватистая	H_2PO_2^-	Гипофосфит
H_2S (S^{-2})	Сероводородная	S^{2-}	Сульфид
H_2SO_3 (S^{+4})	Сернистая	SO_3^{2-}	Сульфит
H_2SO_4 (S^{+6})	Серная	SO_4^{2-}	Сульфат
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (S^{+2})	Тиосерная	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Тиосульфат
HCl (Cl^{-1})	Хлороводородная (соляная)	Cl^-	Хлорид
HClO (Cl^{+1})	Хлорноватистая	ClO^-	Гипохлорит
HClO_2 (Cl^{+3})	Хлористая	ClO_2^-	Хлорит
HClO_3 (Cl^{+5})	Хлорноватая	ClO_3^-	Хлорат
HClO_4 (Cl^{+7})	Хлорная	ClO_4^-	Перхлорат
H_2CrO_4 (Cr^{+6})	Хромовая	CrO_4^{2-}	Хромат
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Cr^{+6})	Дихромовая	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Дихромат
HMnO_4 (Mn^{+7})	Марганцовая	MnO_4^-	Перманганат

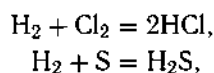
Способы получения кислот основаны на кислотно-основных или окислительно-восстановительных реакциях. К первым относятся реакции кислотных оксидов или других бинарных соединений с водой:



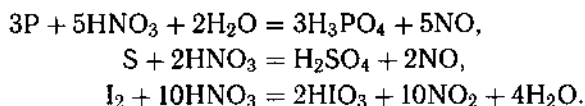
и обменные реакции кислот с солями:



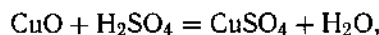
Окислительно-восстановительными являются реакции взаимодействия неметаллов с водородом, в которых образуются бескислородные кислоты:



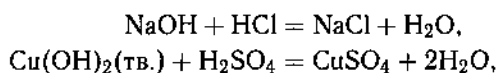
а также реакции неметаллов с кислотами-окислителями, приводящие к кислородным кислотам:



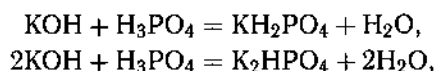
Химические свойства кислот также можно разделить на две категории. К кислотно-основным относятся реакции кислот с основными оксидами:



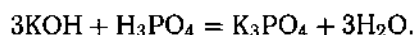
основаниями (как растворимыми, так и нерастворимыми):



солями (см. выше способы получения кислот). Во всех этих реакциях кислоты превращаются в соответствующие им соли. Между многоосновными кислотами и основаниями реакции могут протекать по-разному, приводя в зависимости от соотношения реагентов к кислой или средней соли — при избытке кислоты или недостатке основания образуется кислая соль

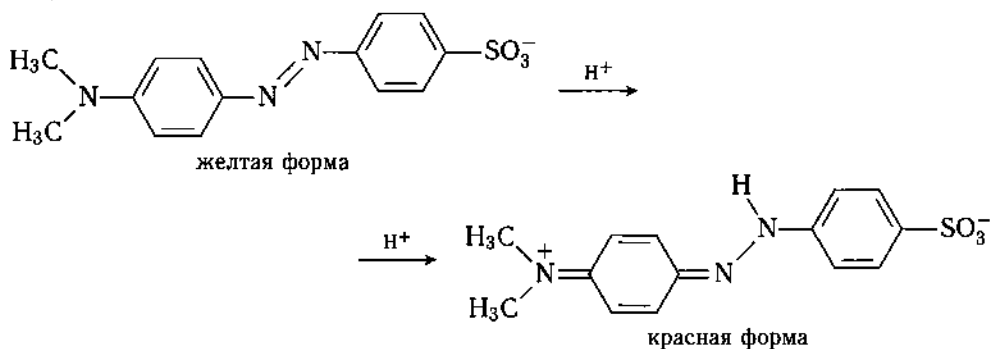


при избытке основания происходит полное замещение атомов водорода на металл и образуется средняя соль:



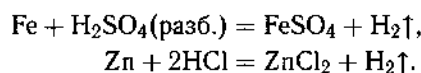
К кислотно-основным реакциям относится также взаимодействие кислот с кислотно-основными индикаторами, которые в кислой среде изменяют свой цвет. Это

служит качественной реакцией на кислоты. Индикаторы обычно представляют собой сложные органические вещества, обратимо образующие соли с кислотами или основаниями. Причины изменения окраски индикаторов связаны с изменением строения и вытекающим отсюда изменением длины волны поглощаемого света. В качестве примера приведем индикатор метилоранж (натриевая соль 4-диметиламиноазобензол-4'-сульфоновой кислоты), который в кислой среде имеет красный цвет, в щелочной — желтый:



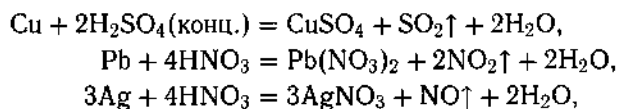
В нейтральной среде смесь равных количеств желтой и красной форм дает оранжевую окраску.

Окислительно-восстановительной является, в первую очередь реакция взаимодействия кислот с металлами, приводящая к выделению водорода:

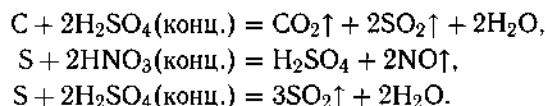


В эту реакцию, где окислителем служит атом водорода в степени окисления +1, вступают все металлы, стоящие в электрохимическом ряду напряжений левее водорода.

Многие кислородсодержащие кислоты, в которых центральный атом имеет максимальную степень окисления (S^{+6} , N^{+5} , Cl^{+7}), проявляют свойства сильных окислителей: HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 (H_2SO_4 является сильным окислителем только при высокой концентрации). Они растворяют металлы без выделения водорода:



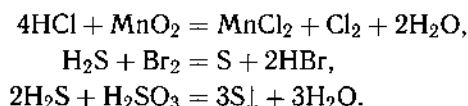
а также окисляют многие неметаллы:



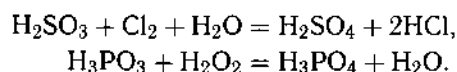
Продукты восстановления кислот-окислителей могут быть разными, в зависимости от концентрации кислоты и силы восстановителя, с которым они реагируют. Концентрированная H_2SO_4 обычно восстанавливается до SO_2 (S^{+4}), HNO_3 — до NO_2 (N^{+4}) или NO (N^{+2}).

В бескислородных кислотах неметалл находится в низшей степени окисления, поэтому они проявляют свойства восстановителей (H_2S и HI — восстановители

сильные). Окисляются они, как правило, до простого вещества (неметалл в степени окисления 0):



Кислородсодержащие кислоты могут окисляться только, когда центральный атом в них находится в промежуточной степени окисления, как, например, в сернистой или фосфористой кислотах:



§ 2.4. ОСНОВАНИЯ

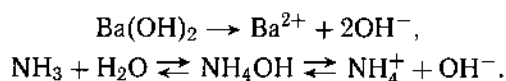
В широком смысле слова,

основания — вещества (частицы), принимающие ион водорода от кислот.

В теории электролитической диссоциации основания определяют в более узком смысле:

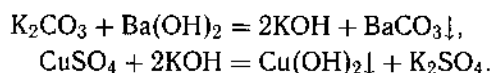
основания — сложные вещества, при диссоциации которых в водном растворе образуются ионы металла (или аммония) и гидроксид-ионы OH^- .

К неорганическим основаниям относятся гидроксиды металлов общей формулы $\text{M}(\text{OH})_n$ и аммиака:

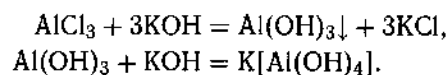


Основания подразделяют на растворимые в воде (*щелочи*) и нерастворимые. Растворимые (за исключением аммиака) считаются сильными основаниями, так как диссоциируют почти полностью. Аммиак и плохо растворимые гидроксиды металлов относят к слабым основаниям — концентрация OH^- в их растворах невелика. Основания, которые могут проявлять свойства слабых кислот, называют амфотерными соединениями. К ним относятся гидроксиды алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$, бериллия $\text{Be}(\text{OH})_2$, хрома (III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$, железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и некоторые другие.

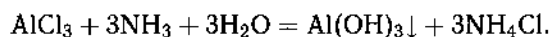
Получение оснований. 1. Общим методом получения оснований являются реакции обмена, с помощью которых могут быть получены как растворимые, так и нерастворимые в воде основания:



При получении нерастворимых в воде оснований, обладающих амфотерными свойствами, следует избегать избытка щелочи, так как при этом может произойти растворение амфотерного гидроксида, например:



В подобных случаях для осаждения гидроксидов можно использовать гидроксид аммония, в котором амфотерные оксиды не растворяются:

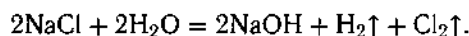


При осаждении из водных растворов нерастворимые гидроксиды адсорбируют на своей поверхности большое количество воды и поэтому не отвечают стехиометрическому составу $\text{M}(\text{OH})_n$. Например, гидроксид алюминия, полученный осаждением с помощью аммиака, лучше описывать формулой $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $x > 3$.

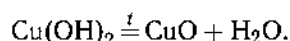
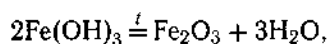
Гидроксиды серебра и ртути неустойчивы и настолько легко распадаются, что при попытке их получения обменной реакцией вместо гидроксидов выпадают оксиды:



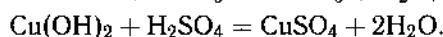
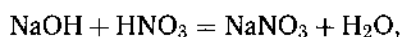
3. Основной промышленный способ получения щелочей — электролиз водных растворов хлоридов:



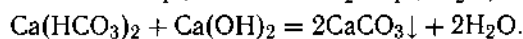
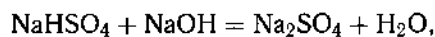
Химические свойства оснований. Все нерастворимые в воде основания при нагревании разлагаются с образованием оксидов:



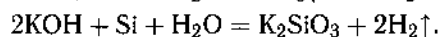
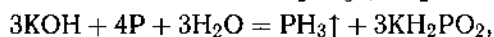
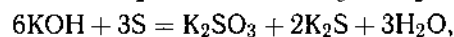
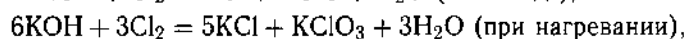
Наиболее характерное свойство оснований — их нейтрализация кислотами. С сильными кислотами реагируют как растворимые, так и нерастворимые основания:



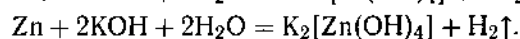
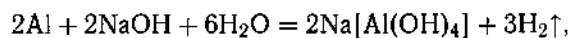
Щелочи могут реагировать также с кислотными оксидами (см. § 2.2) и кислыми солями, превращая последние в средние соли:



Щелочи способны также вступать в окислительно-восстановительные реакции. Они растворяют некоторые неметаллы (галогены, серу, белый фосфор, кремний):



Концентрированные растворы щелочей при нагревании способны растворять также и некоторые металлы (те, соединения которых обладают амфотерными свойствами):



§ 2.5. СОЛИ

Общепринятого понятия «соль» в настоящее время не существует. Соли могут рассматриваться как:

- продукты замещения атомов водорода Н кислоты на атомы металлов или группы атомов (NH_4 и др.);
- продукты замещения групп ОН основания на атомы или группы атомов кислотного остатка (Cl , SO_4 и др.);
- продукты реакции между кислотами и основаниями.

С точки зрения теории электролитической диссоциации,

соли — это электролиты, которые в водных растворах диссоциируют на катионы металлов или другие катионы (NH_4^+ , UO_2^{2+} , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и др.) и анионы кислотного остатка.

Соли принято делить на три группы: *средние*, *кислые* и *основные* (рис. 2.4). В средних солях все атомы водорода соответствующей кислоты замещены на атомы металла, в кислых солях они замещены только частично, в основных солях группы ОН соответствующего основания частично замещены на кислотные остатки.



Рис. 2.4. Классификация солей

Существуют также некоторые другие типы солей.

а) *Двойные соли* при диссоциации образуют два разных катиона и один анион, например:

- $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ — доломит (двойной карбонат магния-кальция);
- $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) — алюмокалиевые квасцы (двойной сульфат калия-алюминия);
- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — соль Мора (двойной сульфат аммония-железа (II)).

б) *Смешанные соли*, напротив, содержат один катион и два разных аниона:

CaOCl_2 (или $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$) — хлорная известь (хлорид-гипохлорит кальция).

в) В состав *комплексных солей* входит комплексный катион или анион, в котором связь образована по донорно-акцепторному механизму (см. гл. 5):

- $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — желтая кровяная соль (гексацианоферрат (II) калия);
- $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — красная кровяная соль (гексацианоферрат (III) калия);
- $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ — хлорид диамминсеребра.

К комплексным солям относят и кристаллогидраты, в которых содержатся молекулы кристаллизационной воды: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (медный купорос), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (глауберова соль).

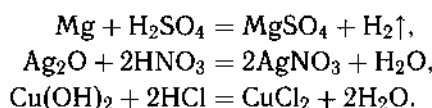
Название соли образуют из названия аниона, за которым следует название катиона.

Рассмотрим более подробно свойства средних, кислых и основных солей.

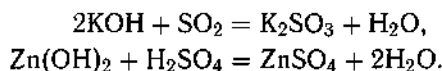
Средние соли при диссоциации дают только катионы металла (или NH_4^+) и анионы кислотного остатка.



Получение средних солей. 1. Из кислот — при их взаимодействии с металлами, основными или амфотерными оксидами и основаниями:



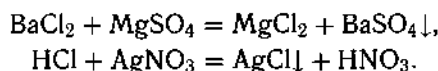
2. Из оснований — при взаимодействии с кислотными и амфотерными оксидами и кислотами:



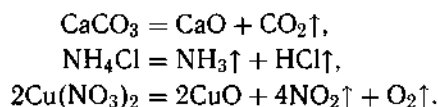
3. Реакции между кислотным и основным оксидами:



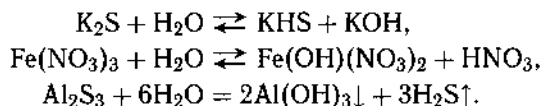
4. Обменные реакции:



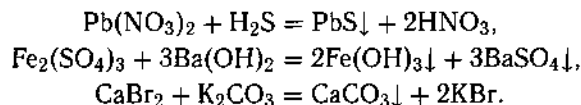
Химические свойства средних солей. 1. Термическое разложение. Соли кислородсодержащих кислот и соли аммония при нагревании разлагаются:



2. Многие соли реагируют с водой — эту реакцию называют гидролизом. Гидролиз бывает обратимым и необратимым. Необратимо гидролизуются некоторые соли слабых кислот и слабых оснований:

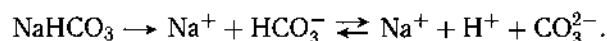


3. Обменные реакции с кислотами, основаниями и солями:

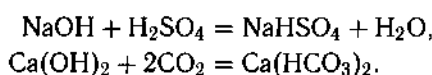


4. Окислительно-восстановительные реакции, обусловленные свойствами катиона или аниона (примеры — см. в гл. 4).

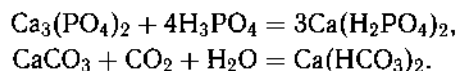
У *кислых солей* кислотный остаток содержит атомы водорода, которые при растворении в воде могут отщепляться в виде ионов H^+ :



Кислые соли — продукт неполного замещения атомов водорода соответствующей кислоты на атомы металла. Кислые соли получают при реакции оснований с избытком кислоты или кислотного оксида:



Они образуются также при взаимодействии средней соли с одноименной кислотой или кислотным оксидом:

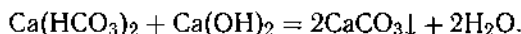


Многие кислые существуют только в растворе и не выделены в чистом виде.

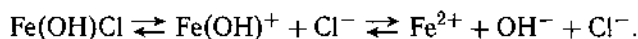
Химические свойства кислых солей. 1. Термическое разложение с образованием средней соли:



2. Реакция нейтрализации с образованием средней соли:

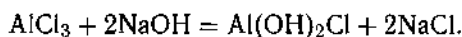


В *основных солях* катион содержит гидроксогруппу OH , которая в водном растворе может отщепляться в виде иона OH^- :

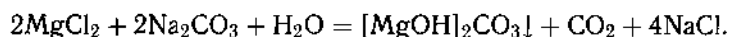


Основные соли — продукт неполного замещения групп OH соответствующего основания на кислотные остатки.

Получение основных солей. 1. Добавление небольших количеств щелочи к растворам средних солей металлов:



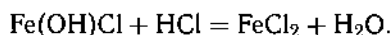
2. Действие солей слабых кислот на средние соли:



Химические свойства основных солей. При нагревании основные соли превращаются в оксиды металлов:



В среднюю соль они могут превращаться под действием кислоты:



В чистом виде получено очень небольшое число основных солей.

§ 2.6. БИНАРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Бинарные соединения состоят из атомов двух элементов. Многие из них относятся к четырем основным классам неорганических соединений, которые мы рассмотрели выше. Например, оксиды — это бинарные соединения с участием кислорода, многие бескислородные кислоты — бинарные соединения с участием водорода, а соединения, образованные металлом и неметаллом (за исключением водорода) — это соли. В этом разделе мы рассмотрим некоторые виды бинарных соединений, которые не попадают в вышеперечисленные классы.

Гидриды — соединения водорода с другими элементами с общей формулы RH_n , где $n = 1-4$. В зависимости от характера элемента их подразделяют на четыре группы — солеобразные, молекулярные, металлические и полимерные (рис. 2.5).

														14/IV	16/VI	18/VIII			
														13/III	15/V	17/VII			
2	Be													B	C	N	O	F	Ne
3	Mg													Al	Si	P	S	Cl	Ar
4		Sr	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn		Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5		Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd		In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6		Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	

Солеобразные

Полимерные

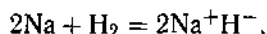
Неизвестны

Металлические

Молекулярные

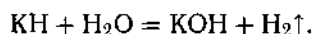
Рис. 2.5. Классификация гидридов

1. **Солеобразные (ионные) гидриды.** С активными металлами водород реагирует при нагревании:



образуя соединения ионного строения, которые представляют собой тугоплавкие кристаллические вещества — LiH , $NaNH$, KH , CaH_2 . Их расплавы проводят электрический ток, а при электролизе выделяют газообразный водород.

В ионных гидридах атом водорода находится в низшей возможной степени окисления -1 , поэтому они являются сильными восстановителями. Они легко восстанавливают воду до водорода:

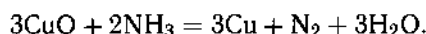


Это свойство позволяет использовать гидриды металлов в качестве осушителей. Эту же реакцию можно рассматривать и как кислотно-основную: ион водорода H^+ легко отрывает ион H^- от молекулы воды. Поэтому ионные гидриды можно считать сильными основаниями. Это свойство широко используется в органической химии для отщепления протона от органических кислот.

Гидриды щелочных металлов могут соединяться с гидридами элементов III группы, образуя комплексные гидриды $M^I[M^{III}H_4]$, например $NaBH_4$ — борогидрид натрия или $Li[AlH_4]$ — алюмогидрид лития. Эти соединения — распространенные восстановители в органической химии.

2. *Молекулярные гидриды* — это гидриды неметаллов: CH_4 , NH_3 , H_2O , HF и т. д. Они состоят из молекул и представляют собой газы или летучие жидкости. Агрегатное состояние их зависит от силы межмолекулярного взаимодействия, в частности от наличия водородных связей. Сильные водородные связи имеют место только в соединениях водорода с наиболее активными неметаллами — кислородом (H_2O) и фтором (HF).

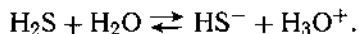
Неметалл в молекулярных гидридах находится в низшей для себя степени окисления, поэтому для них характерны восстановительные свойства. Так, аммиак при нагревании способен восстанавливать оксиды до металлов:



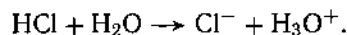
Кислотно-основные свойства молекулярных гидридов рассмотрим на примере гидридов неметаллов 3-го периода. Для силана SiH_4 кислотно-основные свойства не характерны, фосфин PH_3 является очень слабым основанием, реагируя только с самыми сильными кислотами в газовой фазе:



Сероводород H_2S — слабая кислота, в воде незначительно диссоциирует:



Хлороводород HCl — сильная кислота, в воде диссоциирует полностью:

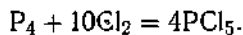
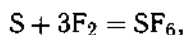


Таким образом, в периоде с увеличением порядкового номера неметалла характер молекулярных гидридов становится более кислотным.

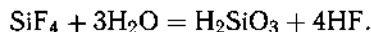
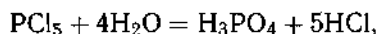
3. *Гидриды переходных металлов* имеют обычно нестехиометрический состав, например $\text{NiH}_{0,6}$ или $\text{VH}_{0,45-0,90}$ и представляют собой твердые вещества с металлическими свойствами.

4. *Полимерные гидриды* известны для небольшого числа элементов, включая Be, Al, Zn. Это — твердые вещества, имеющие кристаллическое строение. Атомы металла и водорода в них соединены ковалентными связями.

Галогениды — соединения элементов с галогенами. Соединения с активными металлами имеют ионное строение, а с неметаллами и менее активными металлами — преимущественно молекулярное. Многие галогениды можно получить прямым синтезом из элементов:



Галогениды неметаллов, как правило, хорошо гидролизуются водой с образованием смеси кислот:



Карбиды — соединения углерода с менее электроотрицательными элементами — металлами, кремнием, бором и водородом. Они очень разнообразны по составу и строению — существуют карбиды молекулярного (CH_4), ионного (CaC_2), атомного (SiC) и металлического (TiC) строения.

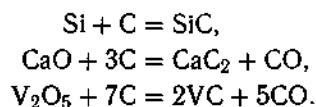
Простейший карбид — метан, CH_4 . Он состоит из молекул и представляет собой газ с довольно низкой температурой кипения. Углерод в нем находится в минимально возможной степени окисления —4. Такую же степень окисления углерод имеет и

в производных метана — метанидах, к которым относятся карбиды бериллия Be_2C и алюминия Al_4C_3 . Это — тугоплавкие кристаллические вещества.

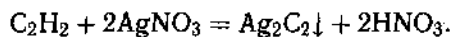
Ряд карбидов можно рассматривать как производные углеводорода ацетилена C_2H_2 — их называют ацетилами. Они характерны для металлов I и II групп, например: Na_2C_2 , Cu_2C_2 , Ag_2C_2 , CaC_2 .

Карбиды переходных металлов IV–VII групп имеют состав MC ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf, V}$), M_2C ($\text{M} = \text{Mo, W}$) или M_3C ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co}$). Многие из них проявляют признаки металлического состояния, в первую очередь высокую электропроводность. Карбиды состава MC и M_2C обладают очень высокой твердостью, жаропрочностью и коррозионной стойкостью, благодаря чему находят применение в технике — их используют для производства сверхтвердых и тугоплавких сплавов. Самое тугоплавкое вещество — сплав карбидов гафния и тантала состава $\text{HfC} \cdot 4\text{TaC}$. Он начинает плавиться только при 4215°C .

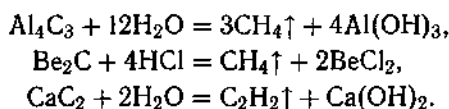
Общий способ получения карбидов — прокаливание простых веществ или оксидов с углеродом в электрических печах:



Ацетилены можно получать по обменным реакциям в растворе:



Карбиды атомного строения и металлоподобные карбиды химически очень устойчивы, а метаниды и ацетилены активных металлов легко разлагаются водой или разбавленными кислотами с образованием соответствующих углеводородов:



Благодаря этому свойству карбид кальция раньше использовали для получения ацетилена.

Карбиды меди и серебра в сухом состоянии взрываются при небольшом нагревании, распадаясь на элементы.

Коротко о главном

1. Основные понятия неорганической химии: кислота, основание, окислитель, восстановитель.
2. Основные классы неорганических соединений — оксиды, кислоты, основания, соли. Эта классификация охватывает не все соединения.
3. Физические и химические свойства любого неорганического вещества определяются его строением.
4. Химические свойства и способы получения неорганических веществ любых классов можно разделить на два основных типа: 1) кислотно-основные; 2) окислительно-восстановительные.
5. Вещества кислотного характера хорошо реагируют с веществами основного характера, окислители взаимодействуют с восстановителями.

Мы уже упоминали, что все реакции неорганических веществ можно разбить на два непересекающихся класса: обменные (преимущественно кислотно-основные) и окислительно-восстановительные. В этой главе мы рассмотрим принципы, регулирующие протекание обменных реакций, а также их количественные характеристики — константы равновесия. За исключением специально оговоренных случаев, мы будем рассматривать реакции в водных растворах.

§3.1. ИОННЫЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ

Все растворимые в воде вещества относят к одной из двух групп: а) *электролиты* — вещества, которые в расплаве или под действием молекул растворителя полностью или частично распадаются на ионы; б) *неэлектролиты* — вещества, которые в растворе и в расплаве ионов не образуют. К электролитам относятся большинство неорганических кислот, оснований и солей. Неэлектролитами являются многие органические соединения, например, спирты, кетоны, углеводы. Распад электролитов на ионы при растворении в воде называют *электролитической диссоциацией*. Она может протекать не только в воде, но и в других полярных растворителях: метиловом и этиловом спиртах, жидком аммиаке. Образующиеся в растворе ионы сольватированы — окружены оболочкой из молекул растворителя (рис. 3.1).

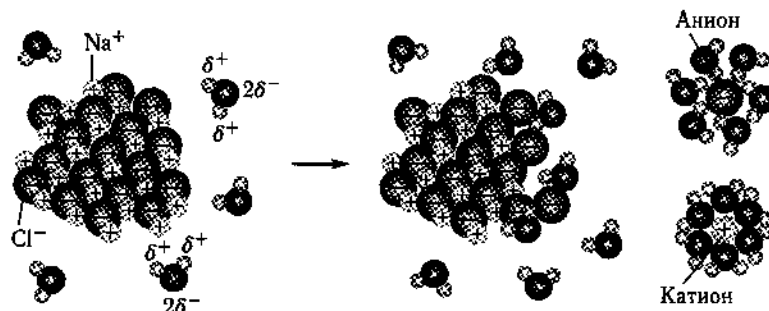


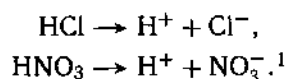
Рис. 3.1. Диссоциация хлорида натрия в водном растворе

Электролиты могут распадаться на ионы полностью или частично. Количественно этот процесс характеризуют *степенью диссоциации* α , которая показывает, какая доля вещества превратилась в ионы:

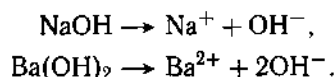
$$\alpha = \frac{n'}{n}, \quad (3.1)$$

где n' — количество продиссоциировавшего вещества (в молях), n — его исходное количество. Степень диссоциации зависит от природы растворенного вещества, его концентрации в растворе и температуры. Электролиты со степенью диссоциации больше 0,5 считают сильными, остальные — слабыми. Граница 50%, разумеется, условна.

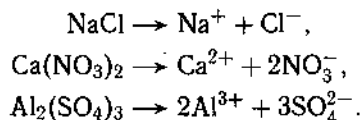
К сильным электролитам относятся все сильные кислоты (HCl , HBr , HI , HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 (разб)), все сильные основания (LiOH , NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$) и почти все растворимые соли (исключение — HgCl_2). Сильные кислоты почти полностью диссоциируют с образованием положительно заряженного иона водорода H^+ и отрицательно заряженного иона кислотного остатка:



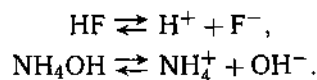
Сильные основания диссоциируют с образованием отрицательного гидроксид-иона OH^- и положительного иона металла:



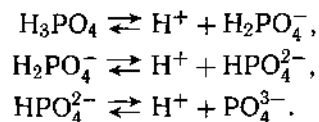
Соли диссоциируют с образованием положительного иона металла и отрицательного иона кислотного остатка:



К слабым электролитам относятся слабые кислоты (H_2S , H_2SO_3 , HNO_2 , HF , H_3PO_4 , CH_3COOH) и слабые основания (NH_4OH). Слабые электролиты диссоциируют на ионы обратимо:



Слабые многоосновные кислоты отщепляют ионы водорода последовательно, один за другим. Если полученный кислотный остаток содержит атомы водорода, то он может диссоциировать дальше:



На каждой последующей стадии степень диссоциации намного меньше, чем на предыдущей. Например, в растворе H_3PO_4 с молярной концентрацией 1 моль/л степень диссоциации по первой ступени равна 8,2%, по второй — в 110 тыс. раз меньше, чем по первой, а по третьей ступени — в 160 тыс. раз меньше, чем по второй.

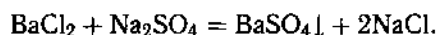
¹ Напомним, что это — сокращенная запись. Более правильно, хотя и более громоздко записывать это уравнение в виде $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$.

Если в растворе присутствует несколько электролитов, то между ними могут протекать реакции. Эти реакции подчиняются общему качественному принципу:

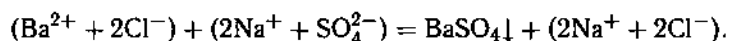
■ ионные реакции в растворах протекают в сторону связывания ионов, т. е. уменьшения их количества.

Связывание ионов происходит в трех случаях: 1) образование осадка; 2) выделение газа; 3) образование слабого электролита. Все это — признаки протекания ионных реакций в растворах. Рассмотрим конкретные примеры.

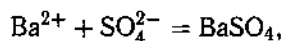
1. Образование осадков:



Этот процесс нагляднее описывается не молекулярным, а ионным уравнением. В ионных уравнениях сильные электролиты записывают в виде ионов, слабые — в молекулярном виде:



Ионы Na^+ и Cl^- в реакции не расходуются, поэтому их можно сократить. Получим сокращенное ионное уравнение:

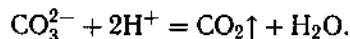


которое показывает только те частицы, которые непосредственно участвуют в ионной реакции.

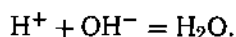
2. Образование газов:



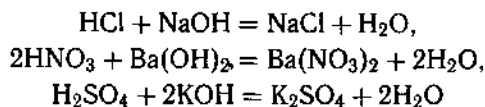
Сокращенное ионное уравнение:



3. Образование слабых электролитов — воды или слабых кислот. Вода образуется в реакции нейтрализации между кислотами и основаниями:

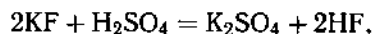


Одному и тому же ионному уравнению всегда соответствует не одна, а несколько однотипных реакций. Так, приведенное выше ионное уравнение описывает реакции:

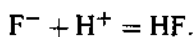


и многие аналогичные.

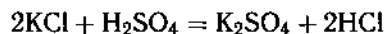
Слабые кислоты образуются при реакции между соответствующими солями и сильными кислотами. В этих случаях говорят, что «сильные кислоты вытесняют слабые из их солей»:



или

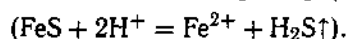
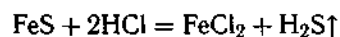


Из раствора не выделяются ни осадок, ни газ, однако реакция идет, так как ионы H^+ и F^- связываются в молекулы HF . Аналогичная реакция в водном растворе между KCl и H_2SO_4 не идет, так как HCl — сильная кислота. Для реакции



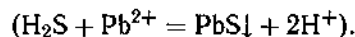
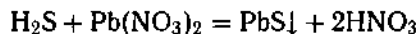
сокращенное ионное уравнение имеет вид $0 = 0$. Это означает, что реакция просто не идет, так как ионы друг с другом не реагируют. У такой реакции нет признака и нет движущей силы.

Бывает, что в каждой части ионного уравнения имеется свой признак — например, в левой части осадок, а в правой газ. В этом случае реакция идет в том направлении, где ионы связаны сильнее. Так, сульфид железа (II) нерастворим в воде, но растворяется в соляной кислоте с выделением сероводорода:



В левой части сульфид-ионы S^{2-} связаны ионами железа в нерастворимый FeS , а в правой они же связаны ионами H^+ в сероводород H_2S , который выделяется из раствора в виде газа. Опыт говорит о том, что реакция идет слева направо, следовательно в данном случае ионы H^+ связывают S^{2-} сильнее.

Напротив, в сульфиде свинца PbS ионы S^{2-} связаны сильнее, чем в H_2S , поэтому последний может осаждать PbS из растворов солей свинца:



Количественными характеристиками способности связывать ионы служат константы равновесия. Именно они помогают предсказывать направления протекания ионных процессов в растворе. Перейдем к их изучению.

Для реакции

$$\sum_i \nu_i \text{A}_i \rightleftharpoons \sum_j \nu_j \text{A}_j \quad (3.2)$$

термодинамическая константа равновесия K_a равна отношению произведения равновесных активностей продуктов к произведению равновесных активностей реагентов:

$$K_a = \left(\frac{\prod_j a_j^{\nu_j}}{\prod_i a_i^{\nu_i}} \right)_{\text{eq}} \quad (3.3)$$

Активность — безразмерная термодинамическая функция. Ее строгое определение будет дано во второй части книги (см. гл. 23). Здесь мы ограничимся приближенными выражениями: для идеальных газов активность выражается через давление, для веществ в разбавленном растворе — через концентрации, активность чистого жидкого или твердого вещества равна 1:

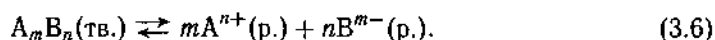
$$a_i = \begin{cases} \frac{p_i}{1 \text{ бар}} & \text{— идеальный газ,} \\ \frac{c_i}{1 \text{ моль/л}} & \text{— разбавленный раствор,} \\ 1 & \text{— чистое вещество (ж., тв.).} \end{cases} \quad (3.4)$$

Константа равновесия характеризует состав равновесной смеси реагентов и продуктов и называется константой, потому что ее значение для конкретной реакции при заданной температуре не зависит от исходных количеств веществ. Выражение (3.3) для константы равновесия — совершенно общее, оно применимо к любым равновесиям — в газовой фазе, в растворе, смешанным, кислотно-основным и окислительно-восстановительным. Чем больше значение K_a , тем сильнее смещено равновесие в сторону продуктов. Значения констант равновесия находят в химических справочниках или рассчитывают через стандартные термодинамические функции реакции по формуле:

$$K_a = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right). \quad (3.5)$$

Из этого выражения видно, что все константы равновесия зависят от температуры.

Первое равновесие, которое мы рассмотрим, реализуется в насыщенных растворах малорастворимых электролитов — тех, которые в таблицах растворимости обозначаются буквой «М» (малорастворимо) или «Н» (нерастворимо). В насыщенном растворе ионы находятся в равновесии с твердым (нерастворившимся) веществом:



Константу данного равновесия называют *произведением растворимости*. В отечественной литературе ее обозначают ПР, в иностранной — $K_{\text{сп}}$ (sp — solubility product). Активность твердого вещества равна 1, поэтому произведение растворимости выражается только через равновесные концентрации² ионов в растворе:

$$\text{ПР} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n. \quad (3.7)$$

Для хорошо растворимых электролитов выражение (3.7) уже не используют, так как в концентрированных растворах активность может сильно отличаться от концентрации.

Произведения растворимости малорастворимых веществ приведены в справочниках, а в нашей книге — в табл. П.5 приложения. По ним можно определить растворимость вещества, т. е. рассчитать концентрацию насыщенного раствора. Пусть растворимость $A_m B_n$ при заданной температуре равна s моль/л, тогда из уравнения диссоциации электролита находим равновесные концентрации ионов в насыщенном растворе: $[A^{n+}] = ms$, $[B^{m-}] = ns$. Подставляя их в выражение (3.7) для ПР, получим

$$\text{ПР} = (ms)^m (ns)^n = m^m n^n s^{m+n}, \quad (3.8)$$

откуда

$$s = \left(\frac{\text{ПР}}{m^m n^n} \right)^{\frac{1}{m+n}}. \quad (3.9)$$

В простейшем случае, для электролитов типа 1–1, например AgCl или BaSO_4 , растворимость равна квадратному корню из ПР:

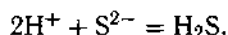
$$s = \sqrt{\text{ПР}}. \quad (3.10)$$

С понятием ПР связаны условия образования и растворения осадков. Если в растворе создать такие концентрации ионов, что их произведение превысит ПР:

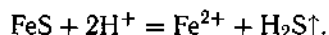
² Обозначаются квадратными скобками.

$[A^{n+}]^m[B^{m-}]^n > \text{ПР}$, то система будет находиться в неравновесном состоянии и в процессе перехода в равновесное состояние часть электролита A_mB_n перейдет из раствора в твердую фазу, т. е. выпадет в осадок. В полученном насыщенном растворе будет выполняться соотношение (3.7). Например, если к насыщенному раствору BaSO_4 добавить хорошо растворимый Na_2SO_4 , концентрация ионов SO_4^{2-} резко возрастет, тогда часть ионов Ba^{2+} из раствора перейдет в твердую фазу BaSO_4 , т. е. осаждение BaSO_4 станет более полным.

Осадок растворится, если произведение концентраций ионов станет меньше, чем ПР. Это возможно, если один из ионов связывать в комплексное соединение или слабый электролит. Например, при добавлении соляной кислоты к насыщенному раствору FeS ($\text{ПР} = 5 \cdot 10^{-18}$), ионы H^+ связывают сульфид-ионы S^{2-} в очень слабую сероводородную кислоту:

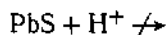


Это приводит к уменьшению концентрации $[\text{S}^{2-}]$ и полному растворению осадка:



В этой реакции сильная кислота HCl вытесняет слабую кислоту H_2S из ее мало-растворимой соли. Формально ион водорода H^+ отнимает сульфид-ион S^{2-} у иона металла Fe^{2+} . Это означает, что в сероводороде ион S^{2-} связан лучше, чем в сульфиде FeS . Реакция идет в сторону большего связывания ионов.

Существуют, однако, и такие соли, которые не растворяются даже в сильных кислотах — например, сульфиды тяжелых металлов, имеющие чрезвычайно низкие значения ПР — Ag_2S ($\text{ПР} = 6 \cdot 10^{-50}$), CuS ($\text{ПР} = 6 \cdot 10^{-36}$), PbS ($\text{ПР} = 1 \cdot 10^{-27}$). В них сульфид-ион S^{2-} связан очень прочно, и его концентрация в насыщенном растворе слишком мала, так что даже при действии сильной кислоты сероводород не образуется:

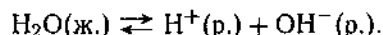


§ 3.2. КИСЛОТНОСТЬ РАСТВОРОВ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ

Вода — очень слабый электролит. В чистой воде всего две молекулы из каждого миллиарда подвергаются автоионизации по схеме:



или, упрощенно



Константа этого равновесия носит название *ионное произведение воды*:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]. \quad (3.11)$$

Во всех водных растворах, как и в чистой воде, произведение концентраций ионов H^+ и OH^- постоянно и равно K_w . Ионное произведение воды, как и все константы равновесия, зависит от температуры. При нагревании оно немного растет: $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$ при 25°C , $K_w = 5,5 \cdot 10^{-13}$ при 100°C .

В чистой воде концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов равны:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7} \text{ М.} \quad (3.12)$$

В кислой среде больше ионов H^+ : $[H^+] > [OH^-]$, в щелочной — больше ионов OH^- : $[H^+] < [OH^-]$. Для характеристики кислотности среды используют не сами концентрации, а взятый с обратным знаком десятичный логарифм концентрации ионов водорода — так называемый *водородный показатель pH*:

$$pH = -\lg[H^+]. \quad (3.13)$$

Десятичный логарифм — медленно меняющаяся функция: при изменении концентрации ионов H^+ в десять раз pH меняется всего на 1. Отрицательный знак в определении введен для того, чтобы оперировать с положительными значениями, ведь в большинстве растворов $[H^+] < 1 \text{ М}$ и логарифм концентрации отрицателен.

В чистой воде и в нейтральных водных растворах, где $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ М}$, $pH = 7$. В кислых растворах $[H^+] > 10^{-7} \text{ М}$, $pH < 7$, в щелочных растворах $[H^+] < 10^{-7} \text{ М}$, $pH > 7$. Чем меньше pH, тем выше кислотность раствора (рис. 3.2).



Рис. 3.2. Шкала кислотности водных растворов с водородным показателем

Иногда встречается аналогичный водородному показатель, связанный с концентрацией гидроксид-ионов:

$$pOH = -\lg[OH^-]. \quad (3.14)$$

Логарифмируя определение (3.11), находим³:

$$pH + pOH = pK_w = 14. \quad (3.15)$$

Из этого выражения видно, что pOH не дает новой информации по сравнению с pH, поэтому его используют довольно редко.

Кислотность растворов определяют с помощью кислотно-основных индикаторов (табл. 3.1) или с помощью pH-метров (обычно с точностью $\pm 0,01$).

Таблица 3.1. Окраска индикаторов в различных средах

Индикатор	Среда		
	Кислая	Нейтральная	Щелочная
Лакмус	Красная	Фиолетовая	Синяя
Фенолфталеин	Нет	Нет	Малиновая
Метиловый оранжевый (метилоранж)	Красная	Оранжевая	Желтая

Наиболее часто в лабораториях и практикумах применяют универсальный индикатор, который представляет собой смесь нескольких индикаторов. По окраске

³ Приставка «р» в теории ионных равновесий означает отрицательный логарифм, например: $pK = -\lg K$.

универсального индикатора можно определить не только кислотность среды, но и значение pH раствора с точностью $\pm 0,2$.

Кислотность раствора зависит не только от силы электролита, но и от его концентрации, поэтому для сравнения кислотности электролитов берут растворы одной и той же концентрации, например 0,1 М. Все расчеты ниже приведены именно для этой концентрации.

Таблица 3.2. Значения pH растворов кислот, солей и оснований с концентрацией 0,1 моль/л

Класс соединений		Вещество	pH раствора
Кислота	сильная	HCl	1,0
	слабая	CH ₃ COOH H ₂ S	2,9 4,1
Соль		AlCl ₃	3,0
		KNO ₃	7,0
		Na ₂ CO ₃	11,6
		Na ₃ PO ₄	12,5
Основание	слабое	NH ₃ · H ₂ O	11,1
	сильное	NaOH	13,0

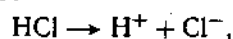
Таблица 3.3. Значения pH биологически важных растворов

Раствор	pH
Кровь	7,3–7,4
Желудочный сок	0,9–1,5
Слюна	6,3–6,9
Моча	5,0–6,0
Пот	4,2–7,5

Таблица 3.4. Значения pH некоторых растворов, используемых в быту

Раствор	pH
Лимонный сок	2,0–2,5
Томатный Сок	3,5–4,0
Кофе	4,5–5,0
Вино	5,0–6,0
Молоко	6,3–6,7
Морская вода	8,0–8,3
Жидкое мыло	10–10,5
Нашатырный спирт (раствор NH ₃)	11–12
Средство для чистки плит	13–13,5

Сильные кислоты диссоциируют полностью:

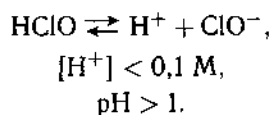


поэтому концентрация ионов водорода в растворе равна исходной концентрации кислоты:

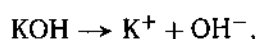
$$[\text{H}^+] = c_{\text{к-ты}} = 0,1 \text{ М},$$

$$\text{pH} = -\lg 0,1 = 1.$$

Слабые кислоты диссоциируют обратимо, не до конца, поэтому в их растворах ионов водорода меньше, а рН больше, чем в равных по концентрации растворах сильных кислот:



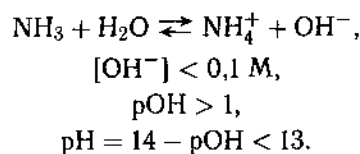
Аналогично сильным кислотам, сильные основания диссоциируют полностью:



поэтому концентрация гидроксид-ионов в растворе равна исходной концентрации щелочи:

$$\begin{aligned}[\text{OH}^-] &= c_{\text{щелочи}} = 0,1 \text{ M}, \\ \text{pOH} &= -\lg 0,1 = 1, \\ \text{pH} &= 14 - \text{pOH} = 13.\end{aligned}$$

Слабые основания диссоциируют обратимо, не до конца, поэтому в их растворах гидроксид-ионов меньше, и рН меньше, чем в равных по концентрации растворах щелочей:



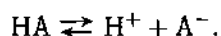
В растворах неэлектролитов или электролитов, не имеющих кислотно-основного характера, среда нейтральная, $\text{pH} = 7$. Значения рН растворов некоторых неорганических веществ, а также биологических и бытовых растворов приведены в таблицах 3.2–3.4.

§ 3.3. ДИССОЦИАЦИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Кислоты в широком смысле — это доноры протонов. В водном растворе они полностью или частично отдают протоны молекулам воды:



(A — кислотный остаток), или в сокращенном виде:



Константу этого равновесия называют *константой диссоциации кислоты*:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (3.16)$$

(индекс *a* от англ. *acid* — кислота). Наряду с константой диссоциации рассматривают ее отрицательный логарифм:

$$\text{p}K_a = -\lg K_a. \quad (3.17)$$

Чем меньше K_a и больше $\text{p}K_a$, тем слабее кислота. Сильные кислоты диссоциируют практически полностью, они характеризуются большими значениями K_a

(табл. 3.5). В водном растворе сильные кислоты существуют только в виде ионов H^+ и A^- , а слабые — преимущественно в молекулярной форме HA . Подробная таблица констант диссоциации органических и неорганических кислот приведена в приложении.

Константы равновесия не зависят от концентрации кислоты, но зависят от температуры. В справочниках приводят константы при комнатной температуре $25^\circ C$.

Таблица 3.5. Константы диссоциации некоторых кислот в водном растворе при $25^\circ C$

Кислота	HA	A^-	K_a	pK_a
Хлорная	$HClO_4$	ClO_4^-	10^{10}	-10
Хлороводородная (соляная)	HCl	Cl^-	10^7	-7
Серная	H_2SO_4	HSO_4^-	10^2	-2
Ион гидроксония	H_3O^+	H_2O	1	0
Сернистая	H_2SO_3	HSO_3^-	$1,5 \cdot 10^{-2}$	1,8
Фосфорная	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	$7,3 \cdot 10^{-3}$	2,1
Уксусная	CH_3COOH	CH_3COO^-	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,8
Угольная	H_2CO_3	HCO_3^-	$4,3 \cdot 10^{-7}$	6,4
Циановодородная	HCN	CN^-	$4,9 \cdot 10^{-10}$	9,3

Зная константу диссоциации K_a и исходную молярную концентрацию C кислоты, можно полностью определить равновесный состав раствора и рассчитать его кислотность. Для этого наряду с выражением для константы диссоциации (3.16) используют условия материального баланса и электронейтральности раствора. Первое из них выражает закон сохранения числа кислотных остатков A при диссоциации:

$$C = [HA] + [A^-], \quad (3.18)$$

а второе — равенство числа положительных и отрицательных ионов в растворе:

$$[H^+] = [A^-]. \quad (3.19)$$

Здесь мы пренебрегаем диссоциацией воды — это допущение работает во всех случаях, кроме очень разбавленных растворов. Подставляя (3.18) и (3.19) в (3.16), получаем точное выражение, связывающее константу диссоциации K_a , молярную концентрацию кислоты C и кислотность ее раствора $[H^+]$:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C - [H^+]}. \quad (3.20)$$

Решив квадратное уравнение, можно найти $[H^+]$ и pH раствора. Это выражение можно упростить — в случае слабых, т. е. малодиссоциирующих кислот, концентрация ионов водорода мала: $[H^+] \ll C$, и ей можно пренебречь в знаменателе:

$$K_a \approx \frac{[H^+]^2}{C}, \quad (3.21)$$

тогда

$$[H^+] \approx \sqrt{K_a C}, \quad (3.22)$$

$$pH \approx \frac{1}{2}(pK_a - \lg C). \quad (3.23)$$

Мы получили вполне естественный результат: с ростом концентрации кислоты C концентрация водорода $[H^+]$ растет, а pH уменьшается.

Выясним, при каких концентрациях можно пользоваться приближенными формулами (3.21)–(3.23). Для этого достаточно, чтобы величины в знаменателе (3.20) отличались не меньше, чем на два порядка, т. е. $[H^+] < 10^{-2}C$. Подставляя это неравенство в (3.22), находим условие применимости этих приближений:

$$C > 10^4 K_a. \quad (3.24)$$

Это — довольно мягкое условие, которое выполняется для большинства обычных растворов слабых кислот. Например, для уксусной кислоты оно означает: $C > 0,18$ М, что справедливо для всех растворов с массовой долей CH_3COOH больше 1%.

Наряду с константой диссоциации для характеристики процесса диссоциации используют другую величину — степень диссоциации (3.1). Для кислот она определяется следующим образом:

$$\alpha = \frac{[H^+]}{C}. \quad (3.25)$$

В отличие от константы диссоциации, степень диссоциации зависит от концентрации кислоты C . Найдем эту зависимость. Из (3.25) и (3.16) следует:

$$K_a = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C. \quad (3.26)$$

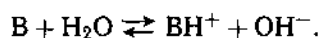
Это соотношение называют *законом разбавления Оствальда*. Для слабых кислот со степенью диссоциации меньше 0,01, можно с хорошей точностью упростить это выражение:

$$K_a \approx \alpha^2 C, \quad (3.27)$$

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_a}{C}}. \quad (3.28)$$

Таким образом, степень диссоциации растет с разбавлением раствора.

Выражения, аналогичные (3.16)–(3.28), можно записать и для слабых оснований, обозначим их В:



Константа основной диссоциации обозначается K_b (b от англ. *base* — основание), она имеет вид

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}. \quad (3.29)$$

Вода не входит в выражение для константы равновесия K_b , так как ее активность принимается равной 1. Как и для кислот, вводя отрицательный логарифм константы диссоциации:

$$pK_b = -\lg K_b. \quad (3.30)$$

Чем меньше K_b и больше pK_b , тем слабее основание. Растворимых слабых оснований немного, к их числу относится аммиак ($B \rightarrow NH_3$). Подробная таблица констант диссоциации органических и неорганических оснований приведена в приложении.

Аналогично кислотам, с помощью константы диссоциации можно найти состав щелочных растворов. Из уравнений материального баланса и электронейтральности следует выражение:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{C - [OH^-]}, \quad (3.31)$$

которое для слабых оснований имеет приближенную форму:

$$K_b \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{C}, \quad (3.32)$$

$$[\text{OH}^-] \approx \sqrt{K_b C}, \quad (3.33)$$

$$\text{pH} \approx 14 - \text{pOH} = 14 - \frac{1}{2}(\text{p}K_b - \lg C). \quad (3.34)$$

С ростом концентрации основания C равновесная концентрация гидроксид-ионов $[\text{OH}^-]$ и pH раствора также возрастают. Связь между константой и степенью диссоциации у оснований — такая же, как и у кислот.

Во многих случаях бывает необходимо рассчитать состав компонентов раствора кислоты или основания при заданном pH , которое регулируется добавлением посторонних веществ, например буферного раствора (см. § 3.4). Рассмотрим зависимость состав раствора кислоты HA от pH . Определим мольную долю кислоты HA в смеси HA и A^- :

$$\alpha_{\text{HA}} = \frac{[\text{HA}]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]}. \quad (3.35)$$

Из формулы (3.16) для константы диссоциации выразим $[\text{A}^-]$ через $[\text{HA}]$:

$$[\text{A}^-] = \frac{K_a}{[\text{H}^+]} [\text{HA}] \quad (3.36)$$

и подставим в (3.35):

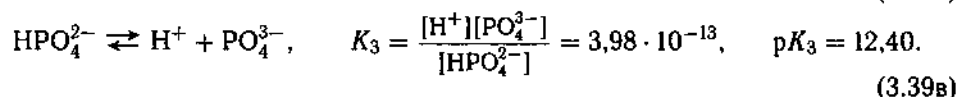
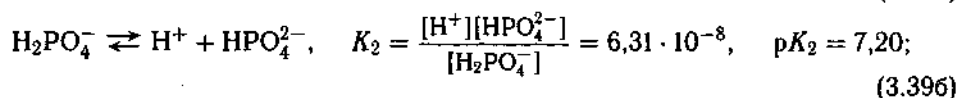
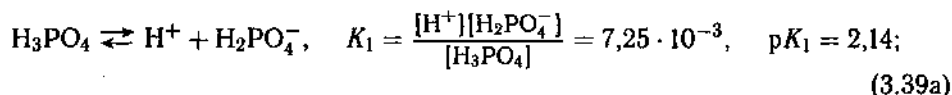
$$\alpha_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a}. \quad (3.37)$$

Доля ионизированной формы зависит от $[\text{H}^+]$ следующим образом:

$$\alpha_{\text{A}^-} = 1 - \alpha_{\text{HA}} = \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a}. \quad (3.38)$$

Интересно, что обе доли не зависят от начальной концентрации кислоты C . График зависимости состава раствора HA от pH приведен на рис. 3.3. При $[\text{H}^+] = K_a$, т. е. $\text{pH} = \text{p}K_a$ раствор содержит одинаковые количества кислоты и кислотного остатка: $\alpha_{\text{A}^-} = \alpha_{\text{HA}} = 1/2$, т. е. степень диссоциации кислоты равна 50%. В кислой среде, при низких pH кислота содержится в растворе преимущественно в молекулярной форме HA , а в щелочной среде при высоких pH преобладает ионизированная форма A^- .

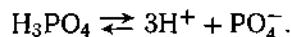
Диссоциация многоосновных кислот протекает ступенчато, каждая стадия характеризуется своей константой равновесия. Например, для фосфорной кислоты:



Произведение всех последовательных констант равновесия

$$K_1 K_2 K_3 = \frac{[\text{H}^+]^3 [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} \quad (3.39\text{г})$$

соответствует равновесию полной диссоциации кислоты:



Для многоосновных кислот сформулировано эмпирическое правило Полинга: каждое последующее значение $\text{p}K_a$ возрастает на 5 единиц, т. е. константы диссоциации по последовательным стадиям отличаются на 5 порядков.

В любом растворе многоосновной кислоты присутствуют как непродиссоциировавшие молекулы, так и все ионизованные формы, для фосфорной кислоты это — H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} . Как и для одноосновной кислоты (рис. 3.3), их относительное содержание определяется кислотностью раствора. В сильнокислой среде, при больших значениях $[\text{H}^+]$ и низких pH , $\text{pH} < 1$ в растворе преимущественно находится молекулярная форма H_3PO_4 . По мере увеличения pH и перехода к менее кислым и более щелочным растворам увеличивается доля отрицательных фосфат-ионов и в сильнощелочной среде, при $\text{pH} > 13$ остается только полностью депротонированная форма PO_4^{3-} (рис. 3.4). При любом pH в растворе преобладают только две из форм фосфорной кислоты, остальные присутствуют в пренебрежимо малых количествах. График на рис. 3.4 можно представить как объединение трех графиков вида 3.3, соответствующих кислотам с разными константами диссоциации K_1 , K_2 , K_3 .

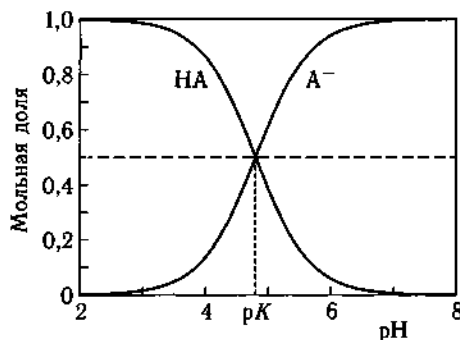


Рис. 3.3. Зависимость состава раствора кислоты HA ($\text{p}K_a = 4,8$) от pH раствора

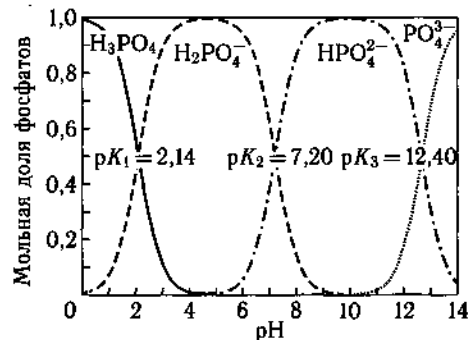


Рис. 3.4. Состав растворов фосфорной кислоты при различных pH

Выражения для расчета долей различных форм аналогичны (3.37) и (3.38), но имеют более сложный вид и включают все три константы диссоциации. Например, доля молекулярной формы равна:

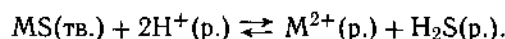
$$\alpha_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}^+]^2 + K_1 K_2[\text{H}^+] + K_1 K_2 K_3}. \quad (3.40)$$

В сильнокислой среде при $\text{pH} \ll \text{p}K_2$ третьим и четвертым слагаемым в знаменателе можно пренебречь и мы получаем упрощенное выражение:

$$\alpha_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_1}, \quad (3.41)$$

аналогичное (3.37). При таких рН диссоциация H_3PO_4 по второй и третьей ступеням пренебрежимо мала.

Обратимся теперь к рассмотренным ранее реакциям взаимодействия малорастворимых солей (сульфидов) с сильными кислотами. Рассмотрим возможность растворения сульфида двухвалентного металла в кислоте:



Константу этого равновесия можно выразить через произведение растворимости MS и произведение двух констант диссоциации H_2S :

$$K = \frac{[\text{M}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} = [\text{M}^{2+}][\text{S}^{2-}] \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]} = \frac{\text{ПР}(\text{MS})}{K_1 K_2}. \quad (3.42)$$

Для сероводородной кислоты $K_1 = 6 \cdot 10^{-8}$, $K_2 = 1 \cdot 10^{-14}$. Рассмотрим два сульфида — FeS (ПР = $5 \cdot 10^{-18}$) и PbS (ПР = $1 \cdot 10^{-27}$). Подставляя значения ПР в (3.42), находим, что для сульфида железа константа равновесия $K = 8,3 \cdot 10^3$, а для сульфида свинца $K = 1,7 \cdot 10^{-6}$. Первая константа равновесия намного больше, а вторая — намного меньше единицы. Это означает, что FeS необратимо растворим в сильных кислотах, а PbS — практически нерастворим. Что и подтверждается на опыте!

Таким образом, константы диссоциации кислот и оснований позволяют не только находить состав растворов, но и оценивать направление протекания реакций, включающих сложные равновесия.

§ 3.4. СОПРЯЖЕННЫЕ КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

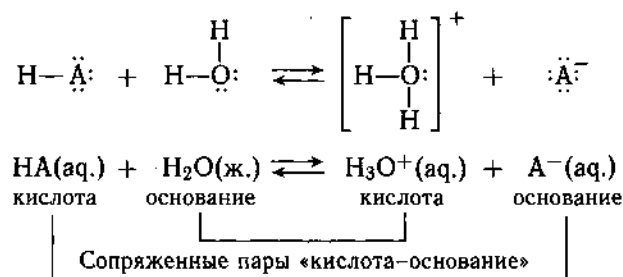
Согласно обобщенной теории кислот и оснований, кислотой называется донор иона водорода H^+ , а основанием — его акцептор. С этой точки зрения любой анион кислоты, образовавшийся при ее диссоциации, является основанием. Это основание называют сопряженным к кислоте.

1 Кислота HA и ее анион A^- образуют сопряженную пару «кислота–основание».

Аналогично,

1 основание B и продукт присоединения к нему иона водорода, BH^+ образуют сопряженную пару «основание–кислота».

Рассмотрим диссоциацию кислоты HA в водном растворе:





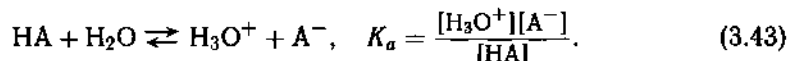
В этой реакции участвуют две сопряженные пары «кислота–основание»: $\text{HA}-\text{A}^-$ и $\text{H}_3\text{O}^+-\text{H}_2\text{O}$. Ион H^+ переходит от кислоты HA к основанию H_2O , при этом образуется другая кислота H_3O^+ и другое основание A^- .

Аналогично происходит диссоциация оснований в водном растворе, только H_2O на этот раз играет роль кислоты:

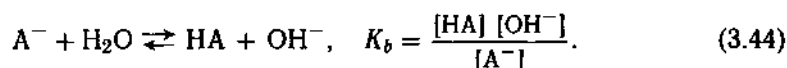


В этом процессе, как и в любом другом кислотном-основном равновесии, участвуют две пары «кислота–основание»: $\text{H}_2\text{O}-\text{OH}^-$ и $\text{NH}_4^+-\text{NH}_3$.

В водном растворе константы диссоциации кислоты и сопряженного ей основания оказываются связанными друг с другом. Докажем это. Кислота HA отдает воде ион H^+ :



Сопряженное кислоте основание A^- отнимает у воды ион H^+ :



Перемножим константы равновесия K_a и K_b :

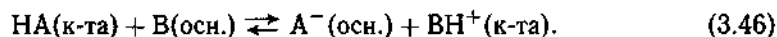
$$\begin{aligned}
 K_a K_b &= [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w, \\
 pK_a + pK_b &= pK_w = 14.
 \end{aligned} \quad (3.45)$$

Отсюда следует, что

чем сильнее кислота, тем слабее сопряженное ей основание, и наоборот.

Подробный список кислот и сопряженных им оснований приведен на рис. 3.5.

В любом кислотном-основном равновесии участвуют две взаимодействующие сопряженные пары «кислота–основание». Общее уравнение таких равновесий имеет вид



Константа этого равновесия имеет вид

$$K = \frac{[\text{BH}^+][\text{A}^-]}{[\text{B}][\text{HA}]}, \quad (3.47)$$

она выражается через константы диссоциации кислоты HA (3.16) и основания B (3.29):

$$K = \frac{K_a K_b}{K_w}, \quad (3.48a)$$

$$pK = pK_a + pK_b - 14. \quad (3.48b)$$

Кислота HA		Основание A ⁻	
Сила кислот ↑	$\left. \begin{array}{l} \text{HClO}_4 \\ \text{HCl} \\ \text{H}_2\text{SO}_4 \\ \text{HNO}_3 \end{array} \right\}$ Сильные кислоты, полностью диссоциируют в водном растворе	Сила оснований ↓	$\left. \begin{array}{l} \text{ClO}_4^- \\ \text{Cl}^- \\ \text{HSO}_4^- \\ \text{NO}_3^- \end{array} \right\}$ Очень слабые основания, практически не протонируются в водном растворе
	$\left. \begin{array}{l} \text{H}_3\text{O}^+ \\ \text{HSO}_4^- \\ \text{H}_3\text{PO}_4 \\ \text{HNO}_2 \\ \text{HF} \\ \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \\ \text{H}_2\text{CO}_3 \\ \text{H}_2\text{S} \\ \text{NH}_4^+ \\ \text{HCN} \\ \text{HCO}_3^- \end{array} \right\}$ Слабые кислоты, диссоциируют обратимо, в растворе — смесь HA, A ⁻ и H ₃ O ⁺		$\left. \begin{array}{l} \text{H}_2\text{O} \\ \text{SO}_4^{2-} \\ \text{H}_2\text{PO}_4^- \\ \text{NO}_2^- \\ \text{F}^- \\ \text{CH}_3\text{CO}_2^- \\ \text{HCO}_3^- \\ \text{HS}^- \end{array} \right\}$ Слабые основания, обратимо протонируются в водном растворе
	$\left. \begin{array}{l} \text{NH}_3 \\ \text{OH}^- \\ \text{H}_2 \end{array} \right\}$ Очень слабые кислоты, практически не диссоциируют		$\left. \begin{array}{l} \text{NH}_3 \\ \text{CN} \\ \text{CO}_3^{2-} \\ \text{OH}^- \\ \text{NH}_2^- \\ \text{O}^{2-} \\ \text{H}^- \end{array} \right\}$ Сильные основания, протонированы на 100 %

Рис. 3.5. Сопряженные кислоты и основания

Отсюда видно, что чем сильнее кислота и/или основание, тем больше значение константы равновесия реакции и тем сильнее смещено равновесие вправо, в сторону продуктов. Используя соотношение (3.45) между константами диссоциации основания и сопряженной ему кислоты, константу кислотно-основного равновесия (3.46) можно выразить через константы диссоциации двух кислот — реагирующей HA и образующейся BH⁺:

$$K = \frac{K_a(\text{HA})}{K_a(\text{BH}^+)}, \quad (3.49a)$$

$$\text{p}K = \text{p}K_a(\text{HA}) - \text{p}K_a(\text{BH}^+). \quad (3.49b)$$

§ 3.5. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

Проведем следующий эксперимент. К раствору, содержащего 1 моль слабой кислоты HA, будем по каплям добавлять раствор щелочи, и измерять зависимость pH полученного раствора от количества добавленной щелочи. Такую процедуру называют титрованием, она используется в аналитической химии для определения концентрации веществ в растворе.

Оказывается, для всех слабых кислот будут получаться однотипные кривые. Они монотонно возрастают, а ровно в середине кривой имеют перегиб (рис. 3.6). Кривые для различных кислот сдвинуты по вертикали относительно друг друга в зависимости от силы кислоты (вверху — более слабые кислоты).

Выведем уравнение, которое описывают эти кривые. При добавлении щелочи происходит реакция нейтрализации кислоты и в растворе образуются ионы кислотного остатка:



Соотношение концентраций $[A^-]$ и $[HA]$ определяет кислотность полученного раствора. Перепишем выражение (3.16) для константы диссоциации в виде

$$[H^+] = \frac{K_a[HA]}{[A^-]} \quad (3.50)$$

и возьмем от обеих его частей логарифм с обратным знаком:

$$pH = pK_a + \lg \frac{[A^-]}{[HA]}. \quad (3.51)$$

Это уравнение (его называют *уравнением Гендерсона-Хассельбальха*) определяет кислотность раствора, содержащего слабую кислоту и ее соль (т.е. сопряженное основание). С помощью этого уравнения можно найти константу диссоциации неизвестной кислоты pK_a . Она равна значению pH, при котором концентрации кислоты и ее соли равны: $[HA] = [A^-]$. Если pK_a известно, уравнение (3.51) позволяет рассчитать pH раствора, содержащего известные количества кислоты и сопряженного ей основания. Наоборот, измерив pH, можно определить молярное соотношение $[A^-]/[HA]$ сопряженных

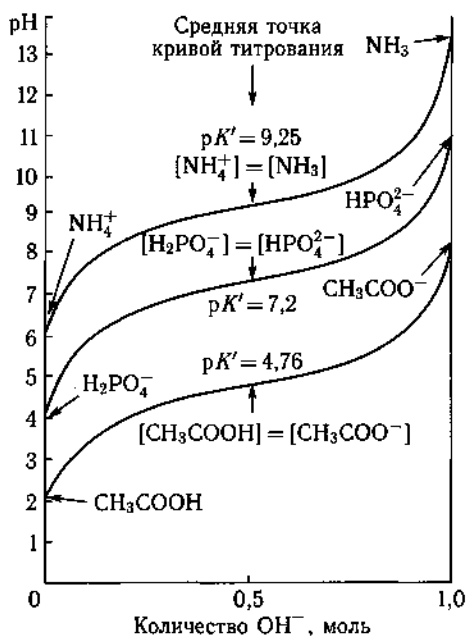


Рис. 3.6. Кривые титрования слабых кислот (CH_3COOH , $H_2PO_4^-$, NH_4^+) щелочью

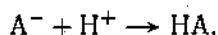
основания и кислоты в растворе. Уравнение Гендерсона-Хассельбальха лежит в основе анализа многих кислотно-основных равновесий в биологических системах.

Анализируя вид кривых титрования на рис. 3.6, легко заметить пологий участок, который располагается в середине кривых в диапазоне $pH = pK_a \pm 1$. В этой области даже значительное добавление щелочи к раствору ведет лишь к небольшому изменению pH, т.е. раствор ведет себя как *буферная система*. Буфер, как известно, ослабляет воздействие среды на системы.

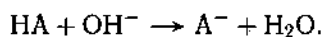
Кислотно-основные буферы представляют собой смесь кислоты HA и сопряженного ей основания A^- или слабого основания B и сопряженной ему кислоты BH^+ .

На рис. 3.6 представлены три буфера — ацетатный ($CH_3COOH-CH_3COO^-$), фосфатный ($H_2PO_4^- - HPO_4^{2-}$) и аммиачный ($NH_4^+ - NH_3$).

Буферный раствор нейтрализует влияние сильных кислот и оснований на pH раствора. Механизм его действия очень прост (рис. 3.7). Если к сопряженной паре HA/A^- добавить сильную кислоту (H^+), то с ней прореагирует основание A^- :



а действие щелочи на раствор нейтрализуется кислотой HA:



Каждый буферный раствор характеризуется, в первую очередь диапазоном pH, в котором он обладает буферными свойствами. Для грубой оценки можно использовать соотношение:

$$\begin{aligned} \text{pH}_{\min} &= \text{p}K_a - 1, \\ \text{pH}_{\max} &= \text{p}K_a + 1, \end{aligned} \quad (3.52)$$

где $\text{p}K_a$ — показатель константы диссоциации кислоты НА. Из рис. 3.6 видно, что ацетатный буфер работает в слабокислой среде ($\text{pH} = 4-6$), фосфатный буфер — в нейтральной ($\text{pH} = 6-8$), аммиачный — в слабощелочной ($\text{pH} = 8-10$).

Другая характеристика буферных свойств — буферная емкость. Ее определяют как количество сильного основания (или сильной кислоты), необходимое для изменения pH раствора на заданную величину, например 0,1 или 1. Строгое определение буферной емкости (обозначается β) дается через производную количества основания по pH:

$$\beta = \frac{dn}{d\text{pH}}. \quad (3.53)$$

Чем больше буферная емкость, тем лучше буферные свойства раствора. На рис. 3.8 представлена зависимость буферной емкости трех растворов от pH. Максимум каждой кривой находится при $\text{pH} = \text{p}K_a$ — именно в этих точках кривые титрования на рис. 3.6 наиболее пологи, а буферное действие раствора — наибольшее.

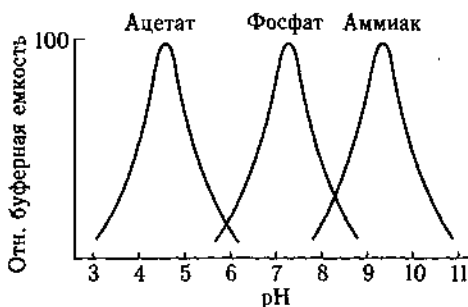


Рис. 3.8. Зависимость относительной буферной емкости от pH

Буферные растворы играют огромную роль в живых системах, так как многие биологически активные вещества, например ферменты, катализирующие все реакции в организме, очень чувствительны к изменениям кислотности среды и могут нормально функционировать только в узком диапазоне pH. Во внутриклеточной жидкости основную роль играет фосфатный буфер $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{HPO}_4^{2-}$ ($\text{p}K_a = 7,2$). Во внеклеточных растворах — в крови и в тканях главным буфером служит карбонатная пара $\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{HCO}_3^-$ ($\text{p}K_a = 6,4$). Ее высокую буферную емкость демонстрирует такой факт: если 1 мл концентрированной HCl добавить к 1 л воды, то pH упадет с 7,0 до 2,0; если такое же количество HCl добавить к 1 л плазмы крови, то pH уменьшится всего на 0,2 — с 7,4 до 7,2.

§ 3.6. ГИДРОЛИЗ

Одним из распространенных примеров кислотно-основных равновесий является гидролиз (от греч. *hydōr* — вода и *lysis* — разложение) — обменная реакция между водой и растворенным соединением. Напомним, что вода — амфотерное соединение, она может как отдавать ионы H^+ основаниям, так и забирать их у кислот.

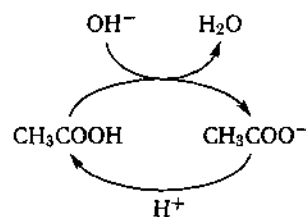


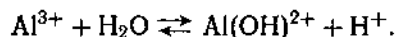
Рис. 3.7. Механизмы нейтрализующего действия ацетатного буфера



Механизм гидролиза зависит от типа растворенного вещества. У солей с водой могут взаимодействовать катионы или анионы. Рассмотрим сначала гидролиз катионов. Катионы металлов в водном растворе окружены гидратной оболочкой — они существуют в виде аквакомплексов $M(\text{OH}_2)_n^{n+}$, в которых молекулы воды связаны с ионом металла посредством донорно-акцепторных взаимодействий. У катионов, соответствующих слабым основаниям, такие комплексы могут проявлять слабые кислотные свойства и обратно отдавать ион H^+ молекулам воды:



Такие уравнения часто записывают в сокращенном виде:



В результате гидролиза в растворах солей слабых оснований образуется кислая среда. Как любое кислотно-основное равновесие гидролиз можно охарактеризовать с помощью константы равновесия. Константу гидролиза можно выразить через ионное произведение воды и константу диссоциации соответствующего катиону основания:

$$K_h = \frac{[\text{AlOH}^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Al}^{3+}]} = \frac{[\text{AlOH}^{2+}]}{[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]}[\text{H}^+][\text{OH}^-] = \frac{K_w}{K_b(\text{AlOH}^{2+})}. \quad (3.54)$$

Чем слабее основание (чем меньше K_b), тем больше K_h и тем сильнее гидролиз соли по катиону. Из табл. 3.2 видно, что 0,1 М раствор AlCl_3 за счет гидролиза оказывается более кислым, чем раствор сероводородной кислоты такой же концентрации. По константе гидролиза можно определить степень гидролиза, используя соотношение, аналогично закону разведения (3.26).

Среди анионов заметному гидролизу подвергаются только остатки слабых кислот. Они проявляют свойства оснований и способны отнимать у воды ион H^+ , превращая последнюю в ион OH^- и создавая тем самым щелочную среду:



В результате гидролиза в растворах солей слабых кислот образуется щелочная среда. Константу гидролиза по аниону можно выразить через ионное произведение воды и константу диссоциации соответствующей аниону кислоты:

$$K_h = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]}[\text{H}^+][\text{OH}^-] = \frac{K_w}{K_a(\text{HPO}_4^{2-})}. \quad (3.55)$$

Чем слабее кислота (чем меньше K_a), тем больше K_h и тем сильнее гидролиз соли по аниону. Из табл. 3.2 видно, что 0,1 М раствор Na_3PO_4 за счет гидролиза оказывается значительно более щелочным, чем раствор аммиака такой же концентрации.

Остатки сильных кислот — Cl^- , Br^- , NO_3^- являются очень слабыми основаниями и с водой практически не взаимодействуют.

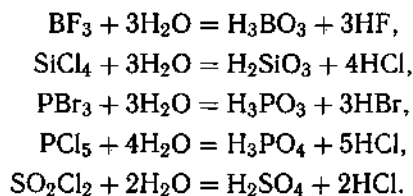
Гидролиз солей как по катиону, так и по аниону усиливается при разбавлении раствора и нагревании. В большинстве случаев при обычных концентрациях солей степень обратимого гидролиза по катиону или по аниону не превышает нескольких процентов.

Все основные случаи гидролиза солей объединены в табл. 3.6.

Таблица 3.6. Основные типы гидролиза солей

Тип соли	Пример	Ион, реагирующий с водой	pH раствора (среда)
Катион — из сильного основания, анион — из сильной кислоты	NaCl , KNO_3	Нет	$= 7$ (нейтр.)
Катион — из слабого основания, анион — из сильной кислоты	NH_4Cl , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Катион (гидратированный катион)	< 7 (кисл.)
Катион — из сильного основания, анион — из слабой кислоты	KCN , Na_2CO_3	Анион	> 7 (щел.)
Катион — из слабого основания, анион — из слабой кислоты	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Катион и анион	$< 7, K_a > K_b$ $> 7, K_a < K_b$

В противоположность солям, гидролиз многих ковалентных соединений, образованных неметаллами друг с другом, происходит практически необратимо. В результате гидролиза образуется смесь кислот, а степени окисления неметаллов не меняются:

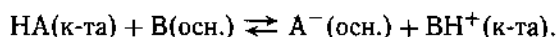


Коротко о главном

1. Многие химические свойства неорганических веществ определяются кислотно-основными равновесиями.
2. Кислота — донор ионов H^+ , основание — акцептор ионов H^+ .



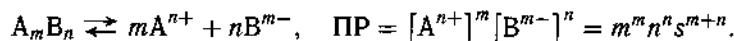
3. Кислота HA и ее анион A^- образуют сопряженную пару «кислота–основание». Основание B и продукт присоединения к нему иона водорода, BH^+ образуют сопряженную пару «основание–кислота». Чем сильнее кислота, тем слабее сопряженное ей основание.
4. В любых кислотно-основных равновесиях участвуют две взаимодействующие сопряженные пары «кислота–основание»:



5. Буферные растворы ослабляют влияние сильных кислот и оснований на pH раствора. Кислотно-основные буферы представляют собой смесь кислоты HA и сопряженного ей основания A^- или слабого основания B и сопряженной ему кислоты BH^+ . В живых системах главную роль играют фосфатный и карбонатный буферы.
6. Гидролиз — обменное кислотно-основное взаимодействие растворенного вещества с водой. Обратимому гидролизу подвергаются соли слабых оснований и слабых кислот. Чем слабее основание (кислота), тем больше степень гидролиза.

Основные формулы

1. Произведение растворимости:



2. Ионное произведение воды:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}.$$

3. Водородный показатель:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+].$$

4. Слабые кислоты:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C - [\text{H}^+]} \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{C}, \quad \text{pH} \approx \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \lg C),$$

$\text{p}K_a = -\lg K_a$: чем меньше K_a (больше $\text{p}K_a$), тем слабее кислота.

5. Слабые основания:

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C - [\text{OH}^-]} \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{C}, \quad \text{pH} \approx 14 - \frac{1}{2}(\text{p}K_b - \lg C),$$

$\text{p}K_b = -\lg K_b$: чем меньше K_b (больше $\text{p}K_b$), тем слабее основание.

6. Сопряженные кислота и основание:

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_w = 14.$$

7. Буферный раствор «соль–кислота»:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

8. Константа гидролиза:

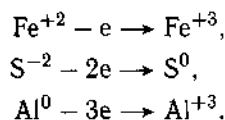
$$K_h = \frac{K_w}{K_a}, \quad \text{или} \quad K_h = \frac{K_w}{K_b}.$$

Другой обширный класс реакций, в которые вступают неорганические вещества, составляют окислительно-восстановительные реакции (ОВР). Так называют реакции, в которых изменяются степени окисления одного или нескольких элементов. Напомним, что степень окисления — это формальный заряд атома, рассчитанный в предположении, что все связи в веществе — ионные.

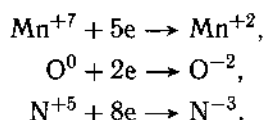
§ 4.1. ОКИСЛИТЕЛИ И ВОССТАНОВИТЕЛИ

Любая окислительно-восстановительная реакция состоит из двух взаимосвязанных процессов (полуреакций): окисления и восстановления. Окисление — это потеря электронов. Элемент, который теряет электроны и тем самым увеличивает свою степень окисления, называют *восстановителем*. Вещество, которое содержит элемент-восстановитель, также называют восстановителем. Восстановитель в процессе реакции окисляется.

В уравнениях полуреакций окисления и восстановления элементы записывают с их степенями окисления, а в левой части указывают число отданных или принятых электронов. Примеры полуреакций окисления:



Противоположный процесс называют восстановлением: восстановление — это приобретение электронов. Элемент, который получает отрицательно заряженные электроны и тем самым понижает свою степень окисления, называют *окислителем*. Вещество, которое содержит элемент-окислитель, также называют окислителем. Окислитель в процессе реакции восстанавливается. Примеры полуреакций восстановления:

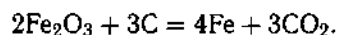


Таким образом,

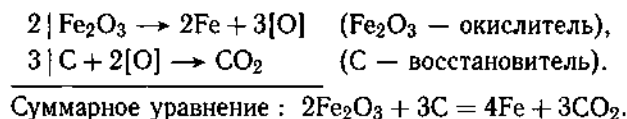
в процессе ОВР происходит (напрямую или через промежуточные вещества) перенос электронов от восстановителя к окислителю.

Иногда химики используют другое, более узкое, зато наглядное определение окислителя и восстановителя. Окислителем называют вещество, которое отдает атомы О и(или) принимает атомы Н. Восстановитель, наоборот, принимает у окислителя атомы О или отдает ему атомы Н. Атомы водорода и кислорода в схемах полуреакций, записанных таким способом, заключают в квадратные скобки: [О], [Н].

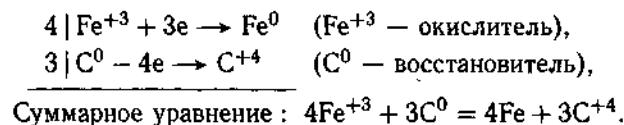
Рассмотрим в качестве примера промышленное получение железа из его оксида при взаимодействии с коксом (углем):



В этой реакции углерод — восстановитель, он забирает у оксида железа Fe_2O_3 атомы кислорода и тем самым окисляется. В свою очередь, оксид железа Fe_2O_3 — окислитель, он отдает углероду атомы кислорода и восстанавливается до свободного металла:



Эти же полуреакции в терминах степеней окисления выглядят следующим образом:



Суммируем различные определения и свойства окислителей и восстановителей в табл. 4.1.

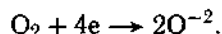
Таблица 4.1. Определения и свойства окислителей и восстановителей

Окислитель	Восстановитель
принимает электроны	отдает электроны
понижает степень окисления	повышает степень окисления
отдает атомы [О] и/или принимает атомы [Н]	принимает атомы [О] и/или отдает атомы [Н]
восстанавливается	окисляется

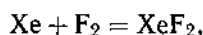
Подобно кислотам и основаниям, окислители и восстановители тоже бывают сильными и слабыми. Про окислитель говорят, что он сильный, если он реагирует со многими восстановителями, как сильными, так и слабыми; аналогично, сильные восстановители могут реагировать с большим числом сильных и слабых окислителей. Количественную меру силы окислителей и восстановителей мы обсудим в § 4.3, а здесь рассмотрим некоторые сильные окислители и восстановители и продукты их превращений.

Самый распространенный на Земле окислитель — кислород, O_2 . Он способен окислять почти все простые вещества (за исключением благородных металлов и благородных газов) с выделением большого количества теплоты и образованием оксидов.

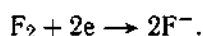
С кислородом реагируют также многие сложные вещества: углеводороды, спирты, сульфиды металлов, гидриды неметаллов. В зависимости от условий, реакции с кислородом могут протекать мгновенно (взрыв смеси водорода с кислородом), быстро (горение метана) или медленно (например, ржавление металлов). В результате реакций кислород переходит в оксиды, где его степень окисления равна -2 :



Самый сильный окислитель — фтор, F_2 . Даже при обычных условиях он реагирует с большинством простых и сложных веществ, причем во многих случаях — со взрывом. При освещении фтор реагирует с благородными газами — криптоном и ксеноном:

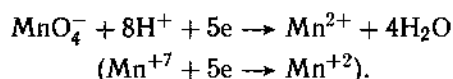


а при сильном нагревании окисляет благородные металлы — золото и платину. Фтор уникален еще и потому, что это — единственное вещество, которое ни при каких условиях не может быть восстановителем. Нет такого вещества, которое могло бы отнять электроны у атомов фтора в молекуле F_2 ; у фтора не бывает положительной степени окисления. При восстановлении фтор приобретает степень окисления -1 :



Окислительные свойства характерны для многих веществ, содержащих элемент, который находится в высшей возможной степени окисления. Напомним, что у большинства элементов высшая возможная степень окисления равна номеру группы в Периодической таблице.

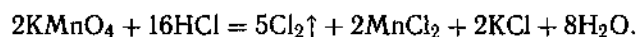
Самый распространенный лабораторный окислитель — перманганат калия, KMnO_4 — содержит марганец в высшей степени окисления $+7$. Его окислительная способность зависит, в первую очередь, от характера среды. В кислой среде KMnO_4 — один из самых сильных окислителей, его используют для разрыва прочных химических связей в органических соединениях. При восстановлении KMnO_4 превращается в разные продукты в зависимости от характера среды. В кислой среде перманганат калия переходит в соль двухвалентного марганца Mn^{2+} и фиолетовый раствор становится бесцветным. В ионном виде эта полуреакция описывается уравнением:



Обычно для создания кислой среды берут серную кислоту, поэтому перманганат калия восстанавливается до сульфатов марганца (II) и калия:

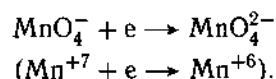


Иногда сам восстановитель создает кислую среду. Например, при реакции перманганата калия с концентрированной соляной кислотой последняя частично окисляется до хлора, а частично переходит в хлориды калия и марганца (II):

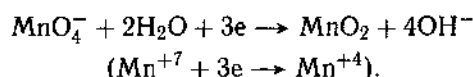


Это — один из лабораторных методов получения хлора.

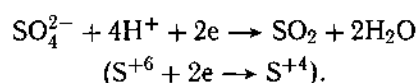
При восстановлении KMnO_4 в сильнощелочном растворе образуется манганат калия K_2MnO_4 , раствор меняет цвет на зеленый:



Наконец, в нейтральной и слабощелочной среде основной продукт восстановления KMnO_4 — темно-бурый осадок MnO_2 , среда в результате становится щелочной:



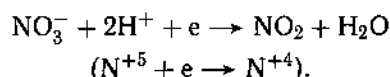
Другой распространенный сильный окислитель — концентрированная серная кислота H_2SO_4 . Сера в ней имеет высшую степень окисления +6. Чаще всего при восстановлении H_2SO_4 превращается в SO_2 :



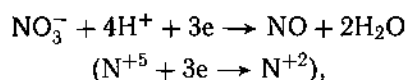
В разбавленном растворе серная кислота почти не проявляет окислительных свойств.

Напротив, другая сильная кислота — азотная HNO_3 является сильным окислителем в любом растворе, как разбавленном, так и концентрированном. Она может превращаться в разные продукты, в зависимости от концентрации кислоты и силы восстановителя, с которым она реагирует.

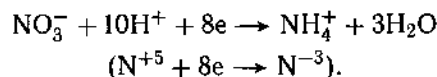
Концентрированная (больше 40%) HNO_3 восстанавливается преимущественно до оксида азота (IV) NO_2 :



Разбавленная HNO_3 обычно восстанавливается до NO :

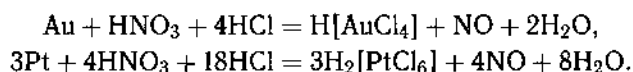


а в реакциях с активными металлами (магнием, алюминием, цинком) — до нитрата аммония:

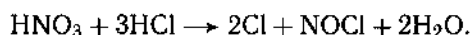


В последнем случае говорят, что происходит полное восстановление азотной кислоты.

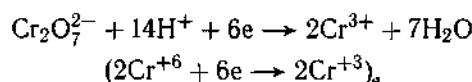
Еще более сильным окислителем, чем HNO_3 , является смесь концентрированных азотной и соляной кислот, называемая «царской водкой» (лат. название — *aqua regia*). Эта смесь растворяет даже вещества, устойчивые к азотной и серной кислотам, например благородные металлы — золото и платину:



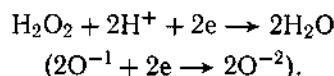
Формальным окислителем в этих реакциях служит HNO_3 , однако главная действующая сила в них — хлористый нитрозил NOCl , который наряду с атомарным хлором образуется при окислении соляной кислоты:



Кроме перечисленных, в лабораториях используют и другие сильные окислители: дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, пероксид водорода H_2O_2 , хлор Cl_2 и гипохлорит натрия NaClO . Дихромат калия в кислой среде восстанавливается до хрома (III):

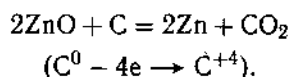


а пероксид водорода — до воды:

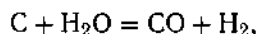


Очень сильные окислители — все соединения благородных газов, особенно фториды.

Самый распространенный на Земле восстановитель — углерод, C . Его широко используют в промышленности для получения металлов из оксидов. Отнимая у оксидов кислород, углерод превращается в оксид углерода (IV):

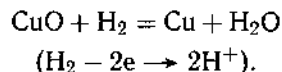


При нагревании углерода с водяным паром образуется «водяной газ» — смесь CO и H_2 :

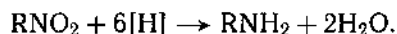


из которой, применяя различные условия и катализаторы, получают ценные органические продукты: метанол CH_3OH , этиленгликоль $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$, глицерин $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$.

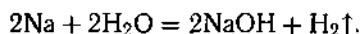
Другой широко распространенный восстановитель — водород, H_2 . Как и углерод, при нагревании он легко отнимает атомы кислорода у многих оксидов, превращаясь при этом в воду:



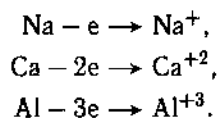
Особенно активен водород «в момент выделения» (*in situ*), когда он непосредственно образуется в реакционной среде (например, при действии цинка на соляную кислоту или алюминия на щелочь) и выделяется в виде атомов H . Атомарный водород восстанавливает многие элементы до низшей возможной степени окисления, например органический азот — до аминов:



Очень сильные восстановители — активные металлы: щелочные, щелочноземельные и алюминий. Они восстанавливают даже воду, вытесняя из нее водород:

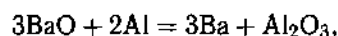


При окислении эти металлы превращаются в положительные ионы:

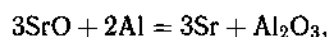


Самым сильным восстановителем в водной среде является литий Li, а в расплавленном состоянии — цезий Cs.

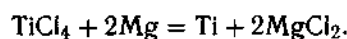
В цветной металлургии восстановительными свойствами металлов пользуются для получения некоторых активных металлов из их оксидов и хлоридов. Так получают барий:



стронций:

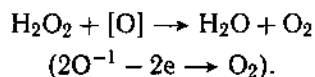


титан:

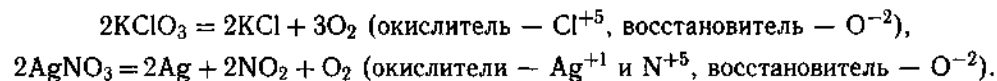


В лабораторных условиях в качестве восстановителей используют соединения, содержащие элементы в низких степенях окисления. В неорганической химии это — сероводород H_2S (S^{-2}), иодоводородная кислота HI (I^-), хлорид олова (II) SnCl_2 (Sn^{+2}). В химии органического синтеза для восстановления кислородсодержащих соединений — альдегидов, спиртов, кислот, нитросоединений — обычно используют комплексные гидриды металлов, содержащие водород в отрицательной степени окисления H^{-1} : алюмогидрид лития LiAlH_4 и борогидрид натрия NaBH_4 .

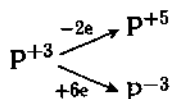
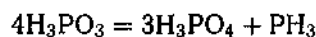
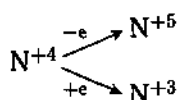
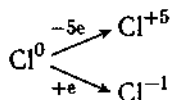
Вещества, содержащие элементы в промежуточных между низшей и высшей степенях окисления, проявляют двойственную окислительно-восстановительную природу — они могут быть как окислителями, так и восстановителями. К ним относятся большинство неметаллов, а из сложных веществ — оксиды (P_2O_3 , SO_2 , NO_2) и кислоты (HNO_2 , H_2SO_3), пероксид водорода H_2O_2 . Последний является сильным окислителем, однако в реакциях с другими окислителями способен окисляться до молекулярного кислорода:



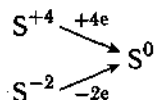
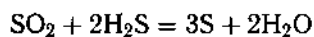
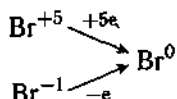
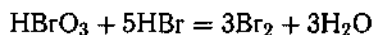
Классификация ОВР. Остановимся вкратце на классификации, основанной на сравнении окислителей и восстановителей. Все ОВР можно разделить на два класса: межмолекулярные и внутримолекулярные. В реакциях первого типа элемент-окислитель и элемент-восстановитель входят в состав разных веществ, это — самый обычный тип ОВР. Гораздо реже встречаются реакции, в которых и окислитель, и восстановитель входят в состав одного и того же вещества. К таковым относятся реакции разложения солей — нитратов, сульфатов и кислородных солей галогенов:



Особняком стоят реакции *диспропорционирования*, в которых один и тот же элемент является и окислителем, и восстановителем. Диспропорционирование возможно как для простых, так и для сложных веществ. Примеры — взаимодействие галогенов и NO_2 с щелочами, разложение фосфористой кислоты H_3PO_3 при нагревании:



Обратные диспропорционированию реакции называют *сопропорционированием*:



§ 4.2. СОСТАВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ОВР. ЭЛЕКТРОННЫЙ И ЭЛЕКТРОННО-ИОННЫЙ БАЛАНС

Для составления уравнений ОВР надо определить продукты реакции и расставить стехиометрические коэффициенты. Чтобы предсказать продукты, необходимо выполнить следующую последовательность операций.

1. Определить элемент-окислитель и элемент-восстановитель.
2. Найти, какие степени окисления приобретают окислитель и восстановитель и записать схемы полуреакций окисления и восстановления.

Если могут получиться разные степени окисления, то руководствуются следующим правилом: если окислитель сильный и находится в избытке, то восстановитель приобретает высокую степень окисления, а если окислитель слабый, то восстановитель повышает степень окисления ненамного. Например, сероводород H_2S (S^{-2}) под действием сильных окислителей превращается в серную кислоту H_2SO_4 (S^{+6}), а под действием слабых окислителей или при небольшом количестве окислителя — в свободную серу ($\text{S}^{-2} - 2e \rightarrow \text{S}^0$). Аналогично, чем сильнее

восстановитель, тем больше понижается степень окисления окислителя. Например, HNO_3 под действием слабых восстановителей превращается в NO_2 ($\text{N}^{+5} + \text{e} \rightarrow \text{N}^{+4}$), а под действием сильных восстановителей — в NH_4NO_3 ($\text{N}^{+5} + 8\text{e} \rightarrow \text{N}^{-3}$).

3. Определить, в виде каких соединений существуют окисленные и восстановленные элементы в данной среде (кислой, щелочной, нейтральной, в твердой или газовой фазе). Например, сера в низшей возможной степени окисления (–2) в кислой среде существует в виде сероводородной кислоты H_2S , в щелочной — в виде растворимых сульфидов S^{2-} , а в газовой фазе — в виде сероводорода H_2S . При определении продуктов в растворе удобно пользоваться табл. 4.2.

Таблица 4.2. Формы существования некоторых элементов в кислой и щелочной среде

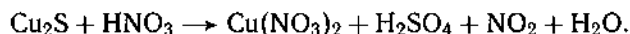
Элемент, степень окисления	Кислая среда (H_2SO_4)	Щелочная среда (KOH)
Типичный металл Пример: Fe^{+2}	Соль FeSO_4	Гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_2$
Амфотерный металл Пример: Al^{+3}	Соль $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Комплексная соль $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$
Типичный неметалл Пример: P^{+5}	Кислота H_3PO_4	Соль K_3PO_4

Определим в качестве примера продукты растворения сульфида меди(I) Cu_2S в концентрированной азотной кислоте.

1. Окислитель в данной реакции — азот N^{+5} в составе HNO_3 . Восстановителей два, оба в составе Cu_2S — медь Cu^{+1} и сера S^{-2} .

2. Азотная кислота может восстановиться в разные продукты, для концентрированной HNO_3 наиболее вероятный продукт — NO_2 (N^{+4}). Медь при окислении повышает степень окисления с +1 до наиболее типичной для нее +2: $\text{Cu}^{+1} - \text{e} \rightarrow \text{Cu}^{+2}$; сера под действием сильного окислителя из низшей степени окисления может перейти в высшую, +6: $\text{S}^{-2} - 8\text{e} \rightarrow \text{S}^{+6}$.

3. Азотная кислота — не только окислитель, но и среда. Cu^{+2} в азотнокислой среде существует в виде нитрата $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; S^{+6} в кислой среде — серная кислота H_2SO_4 (табл. 4.2). Окончательно, наиболее вероятные продукты реакции таковы:



Разумеется, это — лишь предсказание, которое необходимо проверить экспериментально.

Теперь надо найти стехиометрические коэффициенты. Для этого применяют разные методы, из которых самые общепринятые — электронный и электронно-ионный баланс. Слово «баланс» в данном случае выражает закон сохранения заряда: общее число электронов, отданных восстановителем, равно общему числу электронов, принятых окислителем.

В *электронном балансе* рассматривают переход электронов между элементами, находящимися в определенных степенях окисления. Степени окисления элементов рассчитывают по следующим правилам.

1. Степень окисления элемента в простом веществе равна 0.

2. Фтор — самый электроотрицательный элемент, он может только принимать электроны. Степень окисления фтора во всех соединениях, кроме F_2 , равна –1.

3. Кислород — самый электроотрицательный после фтора элемент. Степень окисления кислорода во всех соединениях, кроме O_2 , O_3 , OF_2 и перекисных соединений, равна -2 .

4. Степень окисления водорода равна $+1$, если в соединении есть другие неметаллы; -1 в соединениях с металлами (гидридах); 0 в H_2 .

5. Степень окисления металлов всегда положительна (кроме простых веществ). Степень окисления металлов главных подгрупп, как правило, равна номеру группы. Степень окисления металлов побочных подгрупп всегда может принимать несколько значений.

6. Максимальная положительная степень окисления равна номеру группы в коротком варианте периодической системы (исключения — Cu^{+2} , Au^{+3}). Минимальная степень окисления равна: а) 0 для металлов; б) номер группы минус восемь для неметаллов.

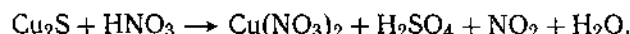
7. Сумма степеней окисления атомов в молекуле (ионе) равна 0 (заряду иона).

Метод электронного баланса включает два этапа:

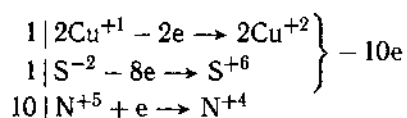
1) записывают уравнения полуреакций окисления и восстановления и подсчитывают число электронов, отдаваемых восстановителем, и число электронов, принимаемых окислителем;

2) каждое уравнение полуреакции умножают на такие целые числа, чтобы количества отданных и принятых электронов совпали, после чего уравнения складывают и получают суммарное уравнение.

В некоторых реакциях бывает несколько элементов-восстановителей (реже — элементов-окислителей), и степень окисления меняют не два элемента, а три или больше. В таких случаях между некоторыми из элементов существуют стехиометрические соотношения, задаваемые формулами исходных веществ или продуктов. Рассмотрим в качестве примера растворение Cu_2S в концентрированной HNO_3 :



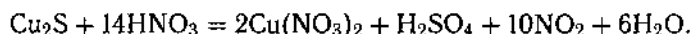
В этой реакции — два восстановителя: Cu^{+1} и S^{-2} и один окислитель — N^{+5} . В данном случае между собой связаны медь и сера: на два атома меди приходится один атом серы. Такое же соотношение должно выполняться и в балансе:



Первую и вторую строчку в балансе складываем и рассматриваем их как одну полуреакцию окисления: $Cu_2S - 10e \rightarrow 2Cu^{+2} + S^{+6}$. После этого следует обычный баланс между полуреакциями окисления и восстановления:

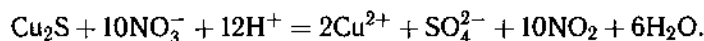


Окончательное уравнение:



Коэффициент при HNO_3 в уравнении отличается от того, который найден в балансе. Это связано с тем, что азотная кислота играет роль не только окислителя, но и среды: из 14 молекул HNO_3 10 восстанавливаются до NO_2 , а 4 расходуются на

образование нитрата меди. В то же время, в сокращенном ионном уравнении ОВР все коэффициенты соответствуют электронному балансу:

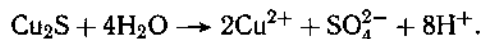


Это же уравнение сразу получается методом *электронно-ионного баланса*. В этом методе рассматривают переход электронов от одних частиц к другим с учетом характера среды (кислая, щелочная или нейтральная). В уравнениях полуреакций указывают только те частицы, которые реально существуют в растворе — сильные электролиты записывают в виде ионов, а слабые электролиты, малорастворимые вещества и газы пишут в молекулярной форме. При составлении уравнений полуреакций для уравнивания числа атомов водорода и кислорода в кислой среде используют молекулы H_2O и ионы H^+ , а в щелочной среде — молекулы H_2O и ионы OH^- .

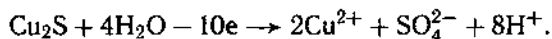
Рассмотрим для приведенной выше ОВР полуреакцию окисления. Cu_2S (малорастворимое вещество) превращается в ионы Cu^{2+} и сульфат-ион SO_4^{2-} ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и H_2SO_4 полностью диссоциируют на ионы):



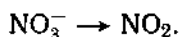
Чтобы уравнять кислород, в левую часть надо добавить 4 молекулы H_2O , а для уравнивания водорода в правую — 8 ионов H^+ (среда кислая):



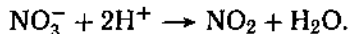
Суммарный заряд частиц в правой части равен +10, а в левой 0, поэтому у Cu_2S необходимо забрать 10 электронов:



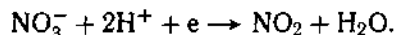
Рассмотрим теперь полуреакцию восстановления нитрат-иона:



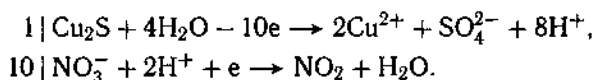
Для того, чтобы уравнять кислород, в правую часть добавляем молекулу воды, а в левую — 2 иона H^+ :



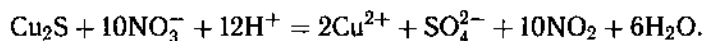
Для уравнивания заряда к левой части (заряд +1) добавим 1 электрон:



Баланс зарядов между окислением и восстановлением устанавливается с помощью коэффициентов 1 и 10:



Складывая эти уравнения с учетом весовых коэффициентов и сократив подобные слагаемые ($4\text{H}_2\text{O}$ и 8H^+), получаем ионное уравнение ОВР:



Подчеркнем еще раз общую последовательность нахождения стехиометрических коэффициентов в уравнениях ОВР.

1. В каждой полуреакции в первую очередь составляется материальный баланс, т. е. уравнивается число атомов всех элементов в левой и правой частях уравнения полуреакции.

2. Затем, добавляя или отнимая электроны, уравнивают заряд обеих частей.

3. В последнюю очередь с помощью весовых коэффициентов устанавливают баланс электронов между полуреакциями окисления и восстановления.

§ 4.3. КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОВР. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

О направлении окислительно-восстановительных реакций, как и любых химических реакций вообще судят по термодинамическим функциям, в первую очередь по знаку энергии Гиббса реакции $\Delta_r G$. Если $\Delta_r G > 0$, то это означает, что при данных температуре и давлении эта реакция не идет — термодинамически благоприятной будет обратная реакция. Если же $\Delta_r G < 0$, реакция возможна при условии преодоления кинетических ограничений (энергетического барьера между реагентами и продуктами).

Энергию Гиббса ОВР при комнатной температуре 298 К легко рассчитать по справочным данным об энтальпии образования и энтропии веществ:

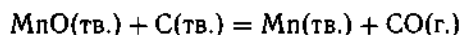
$$\Delta_r G_{298} = \Delta_r H_{298} - 298 \cdot \Delta_r S_{298}. \quad (4.1)$$

Для оценки $\Delta_r G$ при другой температуре предполагают, что $\Delta_r H$ и $\Delta_r S$ слабо зависят от температуры:

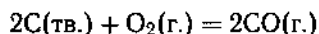
$$\Delta_r G_T = \Delta_r H_{298} - T \Delta_r S_{298}. \quad (4.2)$$

Формула (4.2) позволит определить знак $\Delta_r G$ при любой температуре.

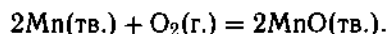
Можно однако, не проводить расчеты самостоятельно, а воспользоваться богатым расчетным материалом, накопленным практической термодинамикой. Рассмотрим в качестве примера важную для металлургии задачу о выборе условий получения металла восстановлением его оксида. Реакция оксида металла с восстановителем отражает конкуренцию за атомы кислорода [О] между металлом и восстановителем. Уравнение реакции можно формально представить в виде разности двух реакций сгорания: металла и восстановителя. Например, восстановление оксида марганца (II) избытком углерода



есть умноженная на 1/2 разность реакций сгорания углерода до монооксида СО:



и сгорания марганца до монооксида MnO:



Следовательно, так как энергия Гиббса — аддитивная величина, энергия Гиббса реакции восстановления равна разности энергий Гиббса реакций сгорания:

$$\Delta_r G = \Delta_r G(\text{сгор. восст-ля}) - \Delta_r G(\text{сгор. металла}). \quad (4.3)$$

Для того, чтобы восстановление оксида металла данным восстановителем было термодинамически возможным, должно выполняться условие:

$$\Delta_r G < 0, \quad (4.4)$$

$$\Delta_r G(\text{сгор. восст-ля}) < \Delta_r G(\text{сгор. металла}).$$

Энергии Гиббса сгорания различных металлов и восстановителей как функции температуры приведены на так называемой *диаграмме Эллингема* (рис. 4.1). Все энергии Гиббса нормированы на одно и то же количество O_2 , обычно 1 моль.

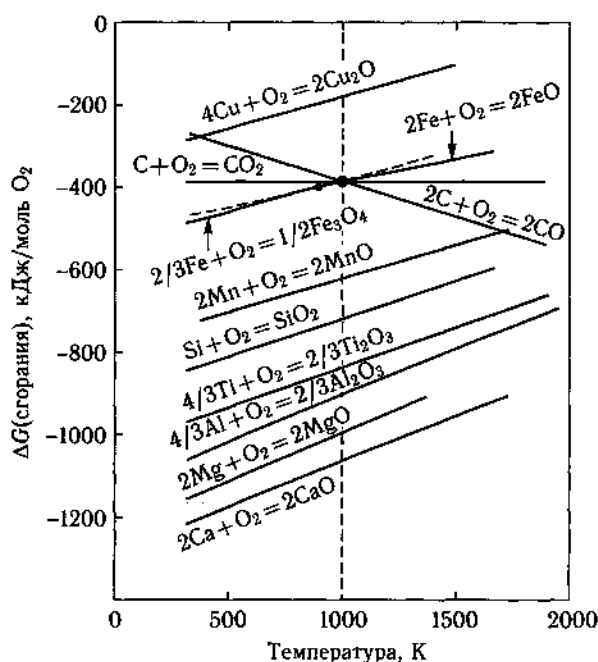


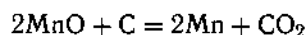
Рис. 4.1. Диаграмма зависимости энергии Гиббса сгорания веществ в 1 моль O_2 от температуры (диаграмма Эллингема)

Обратите внимание на два свойства этой диаграммы. Во-первых, почти все зависимости $\Delta_r G(T)$ описываются прямыми линиями — это говорит о том, что энтропия и энтальпия реакций слабо зависят от температуры. Во-вторых, наклон всех прямых, соответствующих сгоранию металлов, положителен, а прямые почти параллельны друг другу — следовательно, энтропии сгорания металлов $\Delta_r S$ отрицательны и в пересчете на 1 моль O_2 имеют близкие значения. Например, для приведенной выше реакции сгорания марганца изменение энтропии практически равно взятой с обратным знаком энтропии кислорода:

$$\Delta_r S = 2S(\text{MnO(тв.)}) - 2S(\text{Mn(тв.)}) - S(O_2(\text{г.})) \approx -S(O_2(\text{г.})),$$

так как энтропия газообразного вещества намного больше разности энтропий твердых веществ — металла и его оксида. Аналогичное соотношение выполняется и для большинства других металлов.

Пользоваться диаграммой Эллингема очень просто. Надо выбрать на ней две прямые, соответствующие сгоранию металла и восстановителя, и найти область температур, в которой первая прямая будет находиться выше второй. Для приведенного выше примера получения Мп из МпО находим из рис. 4.1, что эта реакция становится термодинамически возможной при $T > 1700$ К. Там же мы видим, что восстановление МпО недостатком углерода по уравнению

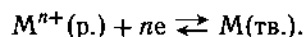


невозможно ни при каких температурах ниже 2000 К, так как прямая Мп–МпО лежит ниже прямой С–СО₂.

В качестве восстановителей для оксидов металлов могут выступать другие металлы. На рис. 4.1 видно, что прямая Са–СаО лежит ниже всех остальных прямых, поэтому любой из оксидов, представленных на этой диаграмме может быть восстановлен кальцием до металла при любой температуре.

Окислительно-восстановительные потенциалы. Так как ОВР связаны с переносом электронов, для них существуют свои, специфические количественные характеристики, имеющие электрическую природу.

Если пластинку металла опустить в раствор, содержащий ионы металла, то между ионами металла в растворе и металлом электрода устанавливается равновесие:



На границе фаз металл–раствор возникает разность электрических потенциалов. Такую систему называют электродом, а разность потенциалов — *электродным потенциалом*. Этот потенциал зависит от природы металла, концентрации ионов в растворе, температуры. Его обозначают $E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}$ и измеряют в вольтах (В). Абсолютное значение электродного потенциала невозможно определить экспериментально, так как нельзя измерить разность потенциалов между точками, находящимися в разных фазах. На практике измеряют разность потенциалов исследуемого электрода и стандартного электрода сравнения — водородного электрода (см. далее) в электрохимической цепи (см. § 4.4).

Пару M^{n+} –М называют *сопряженной окислительно-восстановительной парой*, она состоит из двух форм: окисленной — M^{n+} и восстановленной — М. Электродный потенциал служит количественной характеристикой окислительно-восстановительных свойств этой пары. Чем больше электродный потенциал, тем сильнее окислительная способность иона металла M^{n+} и тем слабее восстановительные свойства самого металла.

Если концентрация иона металла в растворе равна стандартной, 1 моль/л, электродный потенциал называют *стандартным* и обозначают кружочком, $E^\circ_{\text{M}^{n+}/\text{M}}$. Ряд сопряженных пар M^{n+} –М, расположенных в порядке возрастания стандартного электродного потенциала, называют *электрохимическим рядом напряжений* (рис. 4.2). Кроме металлов, он включает окислительно-восстановительную пару 2H^+ –Н₂, стандартный электродный потенциал которой принят за точку отсчета потенциалов: $E^\circ_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,000$ В. Полуреакция $2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$ реализуется в *водородном электроде* (рис. 4.3). Он представляет собой платиновую пластинку, покрытую слоем пористой платины, погруженную в раствор соляной кислоты. Через раствор пропускают газообразный водород, который адсорбируется на поверхности платины. В результате на границе поверхность металла — раствор устанавливается равновесие

между H_2 и H^+ . В стандартном водородном электроде концентрация ионов H^+ в растворе равна 1 моль/л, а давление водорода равно стандартному, 1 бар.

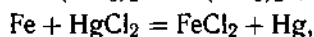
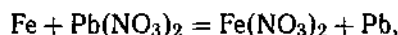
Сила восстановителей	
Li, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, H, Cu, Hg, Ag, Pt, Au	
$Li^+, K^+, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+},$	
$Sn^{2+}, Pb^{2+}, H^+, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Ag^+, Pt^{2+}, Au^{3+}$	Сила окислителей

Рис. 4.2. Электрохимический ряд напряжений металлов

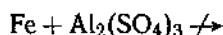
Ряд напряжений качественно характеризует химические свойства металлов.

1. В этом ряду слева направо убывает восстановительная активность металлов и возрастает окислительная способность их ионов в водном растворе.

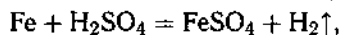
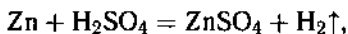
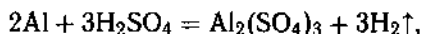
2. Каждый металл способен вытеснять из растворов солей те металлы, которые стоят в ряду напряжений правее него. Например, железо может реагировать с растворимыми солями свинца и ртути:



но не будет реагировать с солями алюминия:

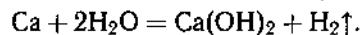
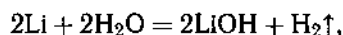


3. Металлы, находящиеся в ряду напряжений левее водорода, способны вытеснять его из растворов кислот. Металлы, находящиеся правее водорода, вытеснить его из кислот не могут. Например, алюминий, цинк, железо растворяются в разбавленной серной кислоте с образованием сульфатов и выделением водорода:



а серебро, ртуть, золото — нет.

3. Наиболее активные металлы, которые стоят в ряду напряжений левее марганца, могут вытеснять водород из воды, например:



Именно по этой причине активные металлы не используют для вытеснения других металлов из их солей, так как в первую очередь они будут реагировать не с солью, а с водой.

Аналогично сопряженной паре «ион металла — металл», любая полуреакция восстановления

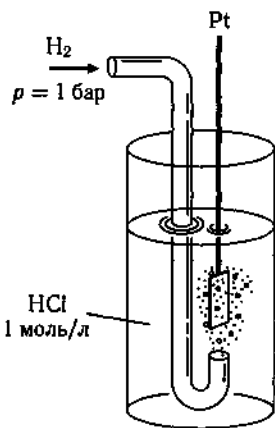
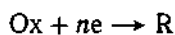


Рис. 4.3. Устройство водородного электрода

характеризуется своим потенциалом — окислительно-восстановительным потенциалом $E_{\text{Ох/Р}}$. Если активности Ох и Р равны 1, окислительно-восстановительный потенциал называют стандартным, $E_{\text{Ох/Р}}^{\circ}$. Подробная таблица стандартных окислительно-восстановительных потенциалов приведена в приложении.

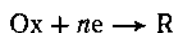
В сопряженной окислительно-восстановительной паре Ох–Р Ох — это окисленная, а Р — восстановленная форма. Чем больше $E_{\text{Ох/Р}}$, тем сильнее Ох как окислитель и тем слабее Р как восстановитель (рис. 4.4). Так, самому сильному окислителю F_2 соответствует самый слабый восстановитель F^- . Самый сильный восстановитель в водном растворе Li при окислении превращается в самый слабый окислитель Li^+ . Подробная таблица стандартных окислительно-восстановительных потенциалов приведена в приложении.

Полуреакция восстановления			$E^{\circ}, \text{В}$
$\text{F}_2(\text{г.}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow 2\text{F}^-(\text{р.})$		2,87
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{р.}) + 2\text{H}^+(\text{р.}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$		1,78
$\text{MnO}_4^-(\text{р.}) + 8\text{H}^+(\text{р.}) + 5\text{e}^-$	$\rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{р.}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$		1,51
$\text{Cl}_2(\text{г.}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{р.})$		1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{р.}) + 14\text{H}^+(\text{р.}) + 6\text{e}^-$	$\rightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{р.}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$		1,33
$\text{O}_2(\text{г.}) + 4\text{H}^+(\text{ақ.}) + 4\text{e}^-$	$\rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$		1,23
$\text{Br}_2(\text{ж.}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow 2\text{Br}^-(\text{р.})$		1,09
$\text{Ag}^+(\text{р.}) + \text{e}^-$	$\rightarrow \text{Ag}(\text{тв.})$		0,80
$\text{Fe}^{3+}(\text{р.}) + \text{e}^-$	$\rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{р.})$		0,77
$\text{O}_2(\text{г.}) + 2\text{H}^+(\text{р.}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{р.})$		0,70
$\text{I}_2(\text{тв.}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow 2\text{I}^-(\text{р.})$		0,54
$\text{O}_2(\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) + 4\text{e}^-$	$\rightarrow 4\text{OH}^-(\text{р.})$		0,40
$\text{Cu}^{2+}(\text{р.}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{Cu}(\text{тв.})$		0,34
$\text{Sn}^{4+}(\text{р.}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{р.})$		0,15
$\text{Pb}^{2+}(\text{р.}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{Pb}(\text{тв.})$		–0,13
$\text{Ni}^{2+}(\text{р.}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{Ni}(\text{тв.})$		–0,26
$\text{Cd}^{2+}(\text{р.}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{Cd}(\text{тв.})$		–0,40
$\text{Fe}^{2+}(\text{р.}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{Fe}(\text{тв.})$		–0,45
$\text{Zn}^{2+}(\text{р.}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{Zn}(\text{тв.})$		–0,76
$2\text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{H}_2(\text{г.}) + 2\text{OH}^-(\text{р.})$		–0,83
$\text{Al}^{3+}(\text{р.}) + 3\text{e}^-$	$\rightarrow \text{Al}(\text{тв.})$		–1,66
$\text{Mg}^{2+}(\text{р.}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow \text{Mg}(\text{тв.})$		–2,37
$\text{Na}^+(\text{р.}) + \text{e}^-$	$\rightarrow \text{Na}(\text{тв.})$		–2,71
$\text{Li}^+(\text{р.}) + \text{e}^-$	$\rightarrow \text{Li}(\text{тв.})$		–3,04

Рис. 4.4. Стандартные потенциалы некоторых сопряженных окислительно-восстановительных пар

По значениям окислительно-восстановительных потенциалов можно судить о направлении окислительно-восстановительных реакций. Если в контакте находятся две сопряженные пары с потенциалами $E_{\text{Ох}_1/\text{Р}_1}$ и $E_{\text{Ох}_2/\text{Р}_2}$, то та из них, у которой потенциал больше, будет выполнять роль окислителя, а вторая — роль восстановителя. Так, например, стандартный потенциал пары $\text{Br}_2\text{--}2\text{Br}^-$ равен 1,09 В. Это означает, что окислить ион Br^- до Br_2 в одномолярном водном растворе можно только с помощью тех окислителей, у которых потенциал превышает 1,09 В, т. е. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Cl_2 , KMnO_4 , H_2O_2 и другие. Аналогично, водород из кислот могут вытеснить только те металлы, для которых электродный потенциал отрицательный: $E_{\text{М}^{n+}/\text{М}} < 0$.

Электродные потенциалы зависят от активностей окисленной и восстановленной форм. Эта зависимость описывается уравнением Нернста (подробно см. в гл. 26). Для полуреакции



оно имеет вид

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ох}}}{a_{\text{Р}}}, \quad (4.5)$$

где E° — стандартный окислительно-восстановительный потенциал, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, F — постоянная Фарадея, равная заряду 1 моля электронов, a — активности¹. Подставляя значения $R = 8,314$ Дж/(моль · К), $T = 298$ К, $F = 96500$ Кл/моль и переходя от натурального логарифма к десятичному, получаем уравнение Нернста при комнатной температуре:

$$E = E^\circ + \frac{0,0591}{n} \lg \frac{a_{\text{Ох}}}{a_{\text{Р}}}. \quad (4.6)$$

За счет изменения активностей значения окислительно-восстановительных потенциалов редко отклоняются от стандартного потенциала больше, чем на 0,1 В. Исключение — водородный электрод. В качестве примера рассчитаем, используя уравнение Нернста, потенциал водородного электрода в чистой воде ($\text{pH} = 7$) при $T = 298$ К и стандартном давлении водорода. Для полуреакции $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$ имеем:

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{C_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}} = 0,000 + 0,059 \lg C_{\text{H}^+} = -0,059 \text{pH} = -0,414 \text{ В},$$

что сильно отличается от стандартного значения 0,000 В.

Зависимость электродного потенциала от концентраций ионов используется в аналитической химии для количественного определения состава раствора. Так, для измерения pH используют стеклянный электрод, представляющий собой стеклянную трубку с тонкостенным шариком из специального стекла на конце. Внутри трубки находится раствор HCl определенной концентрации, в который погружен электрод сравнения. Потенциал стеклянного электрода линейно зависит от pH:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = E^\circ - 0,0591 \text{pH}.$$

Стандартные потенциалы разных стеклянных электродов могут отличаться друг от друга, поэтому для определения pH стеклянный электрод предварительно калибруют с помощью буферных растворов с известной кислотностью.

Для измерения концентраций других ионов применяют *ионоселективные электроды*, избирательно чувствительные к данному иону. Такие электроды также калибруют с помощью растворов с известной концентрацией (активностью).

Диаграммы Латимера. Многие неметаллы и переходные металлы могут находиться в нескольких степенях окисления. Число возможных переходов между этими степенями окисления и число соответствующих им стандартных потенциалов

¹Напомним, что активность в разбавленном растворе равна молярной концентрации, выраженной в моль/л: $a = c/1 \text{ М}$, а для идеальных газов активность равна парциальному давлению, выраженному в барах: $a = p/1 \text{ бар}$.

кислой и щелочной среды (рис. 4.5).

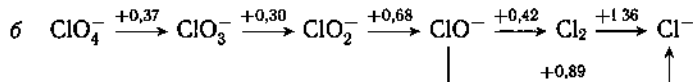
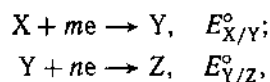


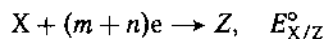
Рис. 4.5. Диаграммы Латимера для хлора в кислой (а) и щелочной (б) среде

вуют ни ионы H^+ , ни ионы OH^- .

потенциалы для двух последовательных полуреакций:



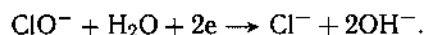
то стандартный потенциал суммарной полуреакции



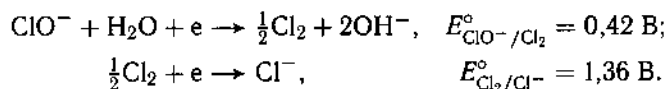
равен:

$$E_{X/Z}^{\circ} = \frac{mE_{X/Y}^{\circ} + nE_{Y/Z}^{\circ}}{m+n}. \quad (4.7)$$

ной среде:



грамме Латимера (рис. 4.5, б):



Согласно формуле (4.7),

$$E_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-}^{\circ} = \frac{0,42 + 1,36}{1 + 1} = 0,89 \text{ В.} \quad (4.8)$$

§ 4.4. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Одно из важнейших практических применений окислительно-восстановительных реакций — получение электрического тока. Для этого полуреакции окисления и восстановления разделяют в пространстве — создают два электрода, на одном из которых происходит окисление, а на другом — восстановление, и соединяют их в электрохимическую цепь. Если в цепи идет ток, ее называют *гальваническим элементом*.

Устройство гальванического элемента рассмотрим на примере медно-цинкового элемента Даниэля (рис. 4.6). Он состоит из двух электродов — медного и цинкового, соединенных проводником. Каждый электрод состоит из пластинки металла, погруженной в раствор соли этого металла. Электрод, на котором происходит окисление, называют *анодом*, а электрод, на котором происходит восстановление — *катодом*. Электроны, образовавшиеся в процессе окисления на аноде, перемещаются по внешней цепи к катоду, на котором они участвуют в процессе восстановления.

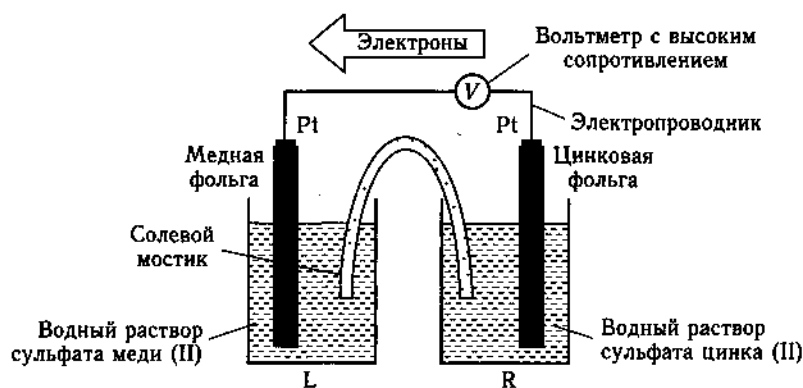
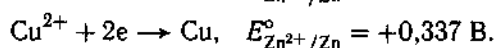
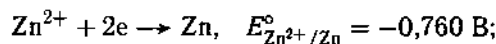
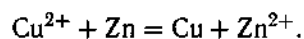


Рис. 4.6. Схема гальванического элемента Даниэля

Элемент Даниэля содержит две сопряженные окислительно-восстановительные пары:

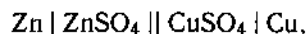


Стандартный потенциал медной пары намного выше цинковой, следовательно в данной окислительно-восстановительной реакции Cu^{2+} играет роль окислителя, а Zn — восстановителя:



Таким образом, цинковый электрод является анодом, медный — катодом. В процессе работы элемента цинк переходит с пластинки в раствор в виде Zn^{2+} , а медь, напротив, осаждается из раствора на пластинку.

Для гальванического элемента принята следующая форма записи:



где сплошная вертикальная линия $|$ обозначает границу раздела между разными фазами, а двойная сплошная вертикальная линия $||$ — солевой мостик (концентрированный раствор средней соли — KCl , KNO_3 , NH_4NO_3). Солевой мостик необходим для уменьшения диффузионного потенциала — дополнительной разности потенциалов, которая возникает из-за разной скорости переноса катионов и анионов через границу раздела фаз. Гальванический элемент принято записывать так, чтобы анод находился слева.

Электродвижущая сила (ЭДС) — это разность потенциалов на концах равновесной электрохимической цепи:

$$E = E_R - E_L, \quad (4.9)$$

где E_R — электродный потенциал катода, E_L — электродный потенциал анода. Если активности всех частиц, участвующих в ОВР, равны 1, ЭДС называют стандартной. Стандартная ЭДС равна разности стандартных потенциалов катода и анода:

$$E^\circ = E_R^\circ - E_L^\circ. \quad (4.10)$$

Источником электрической энергии в гальваническом элементе служит энергия Гиббса окислительно-восстановительной реакции.

Если гальванический элемент работает обратимо при постоянных температуре и давлении, то его ЭДС однозначно связана с изменением энергии Гиббса $\Delta_r G$ протекающей в нем химической реакции (вывод см. в гл. 26). В этих условиях уменьшение энергии Гиббса равно полезной работе, которую может совершить система, т. е. электрической работе, совершаемой гальваническим элементом:

$$\Delta_r G = -nFE, \quad (4.11)$$

где n — число электронов, участвующих в реакции, F — постоянная Фарадея, E — ЭДС элемента. Стандартное изменение энергии Гиббса связано со стандартной ЭДС:

$$\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ. \quad (4.12)$$

Константа равновесия протекающей в гальваническом элементе реакции выражается через стандартную ЭДС:

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{nFE^\circ}{RT}\right). \quad (4.13)$$

Для рассмотренного выше элемента Даниэля константа равновесия реакции между цинком и солью меди $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} = \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$ равна:

$$K = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \exp\left(\frac{2 \cdot 96500 \cdot (0,760 - (-0,337))}{8,314 \cdot 298}\right) = 1,30 \cdot 10^{37}. \quad (4.14)$$

Такое большое значение константы говорит о том, что реакция практически необратима.

Из (4.11) следует, что если ЭДС элемента положительна, то реакция (так, как она записана в элементе) протекает самопроизвольно, поскольку тогда $\Delta G < 0$. Если ЭДС элемента отрицательна, то самопроизвольно протекает обратная реакция. Теоретически можно составить гальванический элемент и получить электрическую энергию с помощью любой ОВР.

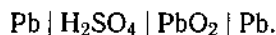
ЭДС элемента и электродные потенциалы катода и анода — это интенсивные величины, которые не зависят от количества вещества. При умножении уравнения электродной реакции на постоянный коэффициент ΔG реакции и число участвующих в ней электронов изменяются в одинаковое число раз, поэтому, согласно уравнениям (4.9) и (4.11), электродные потенциалы и ЭДС элемента не изменяются.

Используя выражения (4.9)–(4.12), для ЭДС гальванического элемента можно составить уравнение Нернста, аналогичное (4.5) и (4.6). Для элемента Даниэля при $T = 298 \text{ K}$ оно имеет вид

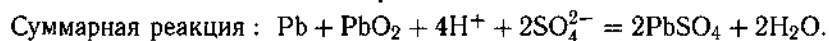
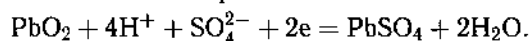
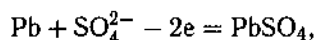
$$E = E^\circ + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \approx E^\circ + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}, \quad (4.15)$$

где E — ЭДС элемента, E° — стандартная ЭДС.

Гальванические элементы — это источники тока одноразового действия; после расходования реагентов они становятся неработоспособными. В отличие от них, *аккумуляторы* можно использовать многократно, так как при пропускании через них постоянного тока от внешнего источника происходит регенерация израсходованных реагентов (зарядка аккумулятора). Самый распространенный тип аккумулятора — свинцовый аккумулятор:

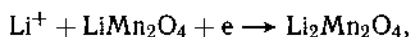


Один электрод аккумулятора состоит из свинца, а другой из свинца, покрытого слоем PbO_2 . Электролитом служит 30%-й водный раствор H_2SO_4 . На электродах аккумулятора протекают следующие процессы:

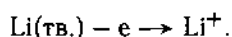


Прямая реакция — самопроизвольная, она протекает при разряде аккумулятора, а при заряде происходит обратная реакция.

В некоторых моделях электромобилей используют литиевые аккумуляторы, которые в несколько раз легче свинцовых. В литиевых аккумуляторах анодом является металлический литий, а катодом — его соль, LiMn_2O_4 . На катоде происходит восстановление этой соли:

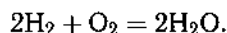


а на аноде — окисление лития:



Топливные элементы — это источники тока непрерывного действия. Они способны работать в течение длительного времени благодаря тому, что к электродам постоянно подводятся реагенты. В качестве окислителя в топливных элементах

обычно используют кислород или воздух, а в качестве восстановителя (топлива) — водород, гидразин, метанол, углеводороды и т. п. Наиболее известными являются водородно-кислородные топливные элементы, в которых происходит окисление водорода кислородом:

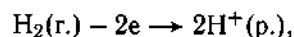


Существуют разные типы водородно-кислородных топливных элементов — щелочные, кислотные, твердоокисные (табл. 4.3). Они отличаются типом используемого электролита, мощностью, КПД и другими характеристиками, однако принципиальная схема у всех топливных элементов одинакова. Мы рассмотрим ее на примере элемента с протонообменной мембраной (рис. 4.7).

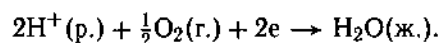
Таблица 4.3. Различные типы водородно-кислородных топливных элементов

Тип элемента	Электролит	Полуреакции на катоде и аноде	а) Рабочая температура б) применение
Кислотный	Протон-проводящий полимер	Катод: $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ Анод: $\text{H}_2 - 2\text{e} \rightarrow 2\text{H}^+$	а) ниже 100 °С б) транспорт, небольшие стационарные источники тока
Фосфорно-кислотный	Расплавленная H_3PO_4	Катод: $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ Анод: $\text{H}_2 - 2\text{e} \rightarrow 2\text{H}^+$	а) 150–200 °С б) резервные источники тока в больницах, аэропортах
Щелочной	Концентрированный раствор КОН	Катод: $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow 2\text{OH}^-$ Анод: $\text{H}_2 + 2\text{OH}^- - 2\text{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	а) меньше 80 °С б) космические аппараты, подводные лодки
Карбонатный	Смесь расплавленных Na_2CO_3 и K_2CO_3	Катод: $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ Анод: $\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} - 2\text{e} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	а) от 600 до 700 °С б) военные приложения
Твердоокисный	Керамика, проводящая ионы O^{2-}	Катод: $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e} \rightarrow \text{O}^{2-}$ Анод: $\text{H}_2 + \text{O}^{2-} - 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	а) от 650 до 1000 °С б) крупномасштабные источники тока в промышленности

Элемент состоит из двух пористых электродов — катода и анода, на которые нанесен слой катализатора — мелкодисперсной платины или палладия (в элементах других типов могут использоваться более дешевые металлы). В роли электролита в них выступает твердая полимерная мембрана, которая пропускает протоны, но не проводит электрический ток. На аноде молекула водорода окисляется до ионов водорода



которые проникают через мембрану к катоду и участвуют в восстановлении кислорода (в составе воздуха) до воды:



Свободные электроны поступают во внешнюю цепь.

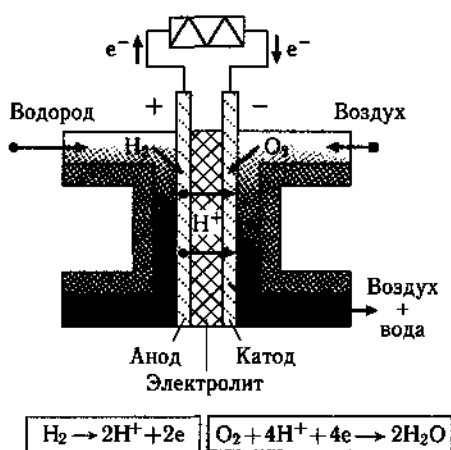


Рис. 4.7. Схема водородно-кислородного топливного элемента

В сравнении с другими источниками тока, эти топливные элементы дают большую мощность на единицу массы, они компактны, легки и работают при более низкой температуре. Благодаря этим качествам они считаются наиболее перспективными источниками энергии для замены автомобильных двигателей внутреннего сгорания.

Щелочные топливные элементы применяют в автономных энергосистемах в космонавтике и в военно-морском флоте. Электролитом в них служит концентрированная щелочь. Основной недостаток щелочных элементов — недопустимость углекислого газа в реагирующих газах, который реагирует со щелочью, поэтому в качестве окислителя используется не воздух, а чистый кислород.

Водородные топливные элементы — самая перспективная замена углеводородным источникам энергии.

§ 4.5. ЭЛЕКТРОЛИЗ

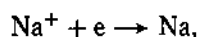
Некоторые окислительно-восстановительные реакции могут протекать только под действием электрического тока. Такие процессы называют электролизом.

Электролиз — это окислительно-восстановительный процесс, вызванный действием постоянного тока.

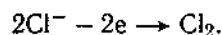
Если в гальванических элементах самопроизвольные окислительно-восстановительные реакции используются для получения электрического тока, то в электролизерах происходит обратный процесс: электрическая энергия, поступающая от внешних источников тока, позволяет осуществлять такие реакции, которые самопроизвольно протекать не могут, потому что характеризуются увеличением энергии Гиббса.

Рассмотрим процессы, протекающие при электролизе, на примере хлорида натрия. При сильном нагревании твердый хлорид натрия плавится. Полученный расплав содержит свободные ионы Na^+ и Cl^- и поэтому проводит электрический ток. Если в расплав опустить угольные электроды, присоединенные к источнику тока, в нем начнутся окислительно-восстановительные полуреакции.

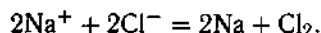
На катоде ионы Na^+ восстанавливаются до металла:



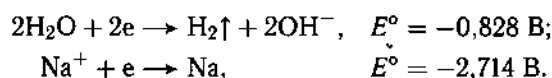
а на аноде ионы Cl^- окисляются до свободного хлора:



Таким образом, при электролизе жидкий хлорид натрия разлагается на простые вещества:

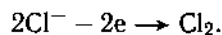


В водном растворе NaCl процесс электролиза осложняется присутствием воды, которая проявляет двойственную природу: она бывает как окислителем, так и восстановителем. Сравним потенциалы восстановления H_2O и Na^+ :

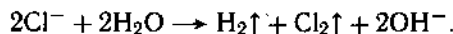


Мы видим, что вода — слабый окислитель (стандартный потенциал — отрицательный), однако ион Na^+ — еще слабее, поэтому на катоде будет восстанавливаться именно вода.

На аноде может происходить окисление H_2O до O_2 или ионов Cl^- до Cl_2 . В нейтральной среде Cl^- — более сильный восстановитель, чем H_2O , поэтому происходит окисление Cl^- :



Суммарное уравнение:



В результате электролиза получилось сразу три ценных промышленных продукта: водород, хлор и щелочь (рис. 4.8).

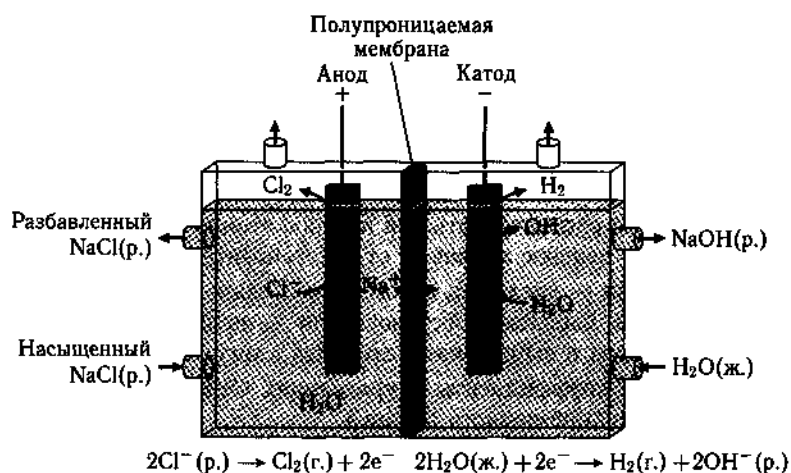
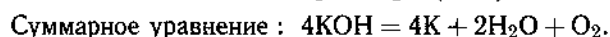
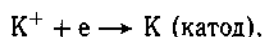


Рис. 4.8. Схема электролиза раствора хлорида натрия

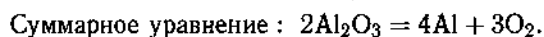
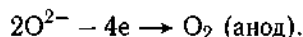
Окислительное и восстановительное действие электрического тока намного сильнее действия обычных химических веществ. Только с помощью тока химикам удалось получить наиболее активные простые вещества — натрий, калий и фтор.

Пионером в использовании электрического тока в химии был английский ученый Гемфри Дэви (1778–1829). Подвергая электролизу расплавы различных соединений, он открыл восемь неизвестных до него химических элементов.

В настоящее время электролиз — единственный способ промышленного производства многих простых и сложных веществ. Калий получают электролизом расплава гидроксида калия:



Магний, литий и натрий образуются при электролизе расплава их хлоридов, алюминий — при электролизе расплава оксида:



Электролизом воды получают водород для различных приложений и кислород для дыхания в подводных лодках.

Помимо промышленного получения химических веществ, электролиз используется для экстракции и очистки металлов, нанесения металлических покрытий, очистки сточных вод.

Недостатком электролиза является довольно высокая стоимость электроэнергии.

Коротко о главном

1. Многие химические свойства неорганических веществ характеризуются окислительно-восстановительными реакциями (ОВР). В ОВР происходит перенос электронов от восстановителя к окислителю. У восстановителя степень окисления увеличивается, а у окислителя — уменьшается.
2. Общая схема ОВР:
$$\text{Ox}_1(\text{ок-ль}) + \text{R}_2(\text{в-ль}) = \text{R}_1(\text{в-ль}) + \text{Ox}_2(\text{ок-ль}).$$
3. Многие ОВР можно рассматривать как перенос атомов О от окислителя к восстановителю и/или перенос атомов Н от восстановителя к окислителю.
4. Сильные окислители — кислород, галогены и соединения элементов в высших степенях окисления. Сильные восстановители — щелочные и щелочноземельные металлы, водород и соединения элементов в низших степенях окисления.
5. Стехиометрические коэффициенты в уравнениях ОВР находят методом электронного или электронно-ионного баланса.
6. Окислитель и продукт его восстановления образуют сопряженную пару «окислитель-восстановитель». Чем сильнее окислитель, тем слабее сопряженный ему восстановитель, и наоборот.
7. Полуреакции восстановления окислителей характеризуются окислительно-восстановительными потенциалами. Сильные окислители характеризуются большими положительными потенциалами.

8. Окислительно-восстановительные реакции — основа работы химических источников тока: гальванических элементов, аккумуляторов и топливных элементов. В химических источниках тока окисление и восстановление разделены в пространстве.
9. Электролиз — ОВР, протекающая под действием постоянного тока. С помощью электрического тока осуществляют те химические реакции, которые самопроизвольно протекать не могут. Электролиз — единственный способ промышленного получения активных металлов — Li, Na, K, Mg, Ca, Al и галогенов — F₂ и Cl₂.

Основные формулы

1. Уравнение Нернста:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{R}}} = E^{\circ} + \frac{0,0591}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{R}}}.$$

2. Электродвижущая сила электрохимической цепи:

$$E = E_{\text{R}} - E_{\text{L}}, \quad E^{\circ} = E_{\text{R}}^{\circ} - E_{\text{L}}^{\circ}.$$

3. Связь ЭДС с термодинамическими функциями ОВР:

$$\Delta_{\text{r}}G = -nFE, \quad \Delta_{\text{r}}G^{\circ} = -nFE^{\circ}, \quad \ln K = \frac{nFE^{\circ}}{RT}.$$

Комплексные соединения — самый многочисленный класс неорганических соединений. Среди них есть кислоты, основания, соли, однако большинство комплексных соединений нельзя отнести ни к одному из простейших классов — они образуют самостоятельный класс, который заслуживает отдельного рассмотрения.

§ 5.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Единого исчерпывающего определения комплексов нет. Общепринятым считается такое определение:

Комплексами называют сложные вещества, содержащие центральный атом, связанный с несколькими молекулами или ионами (лигандами).

Другое название комплексов — координационные соединения. Оно отражает тот факт, что центральный атом координирует вокруг себя лиганды. В роли *центрального атома* (комплексобразователя) может выступать любой элемент, являющийся акцептором электронов. Наиболее многочисленны и разнообразны комплексы, в которых в роли центрального атома выступают положительные ионы или атомы *d*-металлов. *Лиганды* — это молекулы или отрицательные ионы, которые могут слу-

жить донорами электронов. Таким образом, основной тип связи между центральным атомом и лигандами — донорно-акцепторный.

Основы координационной теории комплексных соединений были заложены в конце XIX в. Альфредом Вернером. Он ввел понятия *внутренней* и *внешней* координационной *сферы* (рис. 5.1). Внутренняя сфера (ее называют также комплексной частью) состоит из центрального атома и лигандов, она устойчива и, как правило, способна к самостоятельному существованию

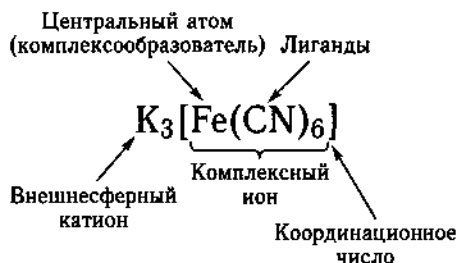


Рис. 5.1. Основные понятия, связанные с комплексными соединениями

в растворе. В формуле комплексного соединения внутреннюю сферу выделяют квадратными скобками. Число связей, образованных центральным атомом с лигандами, называют *координационным числом*. Фактически — это валентность центрального атома. Если каждый лиганд служит донором только одной пары электронов, то координационное число равно числу лигандов. Координационное число может принимать все значения от 2 до 8, самые распространенные из них — 2, 4 и 6.

Рассмотрим в качестве примера красную кровяную соль — гексацианоферрат (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ (рис. 5.1). В водном растворе эта соль диссоциирует:



Ионы калия находятся во внешней сфере комплекса, а центральный атом Fe^{3+} и лиганды CN^- образуют внутреннюю сферу. Координационное число центрального атома равно 6.

Внутренняя сфера может быть заряженной положительно, отрицательно или незаряженной. Соответственно, различают катионные, нейтральные и анионные комплексы (табл. 5.1). Центральные атомы-неметаллы образуют обычно анионные комплексы, *s*-металлы — катионные, а *p*- и *d*-металлы — комплексы всех трех типов.

Таблица 5.1. Примеры комплексных частиц

Катионные комплексы	Нейтральные комплексы	Анионные комплексы
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$[Ni(CO)_4]$	$[Ag(CN)_2]^-$
$[Ca(NH_3)_6]^{2+}$	$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$	$[SiF_6]^{2-}$
$[Al(H_2O)_6]^{3+}$	$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$	$[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$
$[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$	$[Fe(C_5H_5)_2]$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$

Одна и та же частица в разных соединениях может входить как во внутреннюю, так и во внешнюю сферу. Например, хлорид платины (IV) образует с аммиаком ряд соединений (аммиакатов) состава $PtCl_4 \cdot nNH_3$, $n = 2-6$. Измерения электропроводности показали, что в водном растворе эти соединения диссоциируют, при этом число ионов для разных соединений различно (рис. 5.2). Это можно объяснить, предполагая, что ионы Cl^- в комплексах могут находиться как во внутренней сфере, где они связаны прочно и не отщепляются от центрального атома, так и во внешней сфере, где они участвуют в диссоциации (табл. 5.2). Так, в диаммиакате $PtCl_4 \cdot 2NH_3$ все ионы хлора находятся во внутренней сфере, а в гексааммиакате $PtCl_4 \cdot 6NH_3$ внутренняя сфера занята молекулами аммиака, поэтому все ионы хлора располагаются во внешней сфере и при диссоциации переходят в раствор. Координационное число платины во всех этих комплексах равно 6.

Лиганды — это доноры электронов, они содержат атомы неметаллов, имеющие неподеленные электронные пары. Лиганды различают по природе донорных атомов (чаще всего это O, N, C, Cl, Br, P) и по их числу. Число донорных атомов, непосредственно связанных с центральным атомом в комплексе, называют *дентатностью* лиганда (от лат. *dentis* — зубы). Монодентатные лиганды содержат один такой атом и занимают одно координационное место у центрального атома (табл. 5.3).

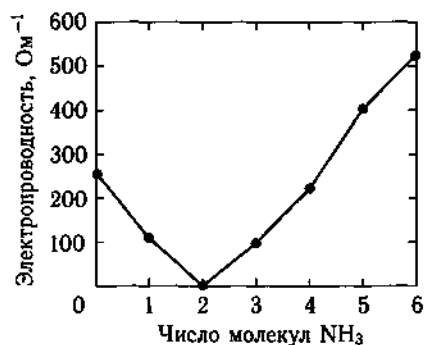


Рис. 5.2. Электропроводность водных растворов аммиакатов $PtCl_4 \cdot nNH_3$. При $n = 0$ и $n = 1$ речь идет об анионных комплексах $K_2[PtCl_6]$ и $K[Pt(NH_3)Cl_5]$

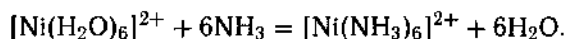
Таблица 5.2. Диссоциация аммиакатов хлорида платины (IV) в водном растворе

Молекулярная формула	Число ионов		Уравнение диссоциации в водном растворе
	общее	Cl ⁻	
PtCl ₄ · 2NH ₃	0	0	[Pt(NH ₃) ₂ Cl ₄] не диссоциирует
PtCl ₄ · 3NH ₃	2	1	[Pt(NH ₃) ₃ Cl ₃]Cl → [Pt(NH ₃) ₃ Cl ₃] ⁺ + Cl ⁻
PtCl ₄ · 4NH ₃	3	2	[Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂]Cl ₂ → [Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂] ²⁺ + 2Cl ⁻
PtCl ₄ · 5NH ₃	4	3	[Pt(NH ₃) ₅ Cl]Cl ₃ → [Pt(NH ₃) ₅ Cl] ³⁺ + 3Cl ⁻
PtCl ₄ · 6NH ₃	5	4	[Pt(NH ₃) ₆]Cl ₄ → [Pt(NH ₃) ₆] ⁴⁺ + 4Cl ⁻

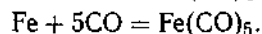
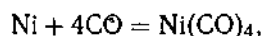
Таблица 5.3. Самые распространенные монодентатные лиганды

Донорный атом	Лиганды
O	H ₂ O, OH ⁻ , ONO ⁻ , ROH
N	NH ₃ , RNH ₂ , N ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , CH ₃ CN, C ₆ H ₅ N, NCS ⁻
C	CO, CN ⁻
Hal, H	F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , H ⁻
P	P(CH ₃) ₃ , P(C ₆ H ₅) ₃

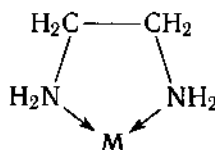
Среди нейтральных монодентатных лигандов самые распространенные — H₂O, NH₃, CO. Комплексы с водой (аква-комплексы) образуются в водных растворах солей переходных металлов. Например, голубая окраска растворов солей меди (II) обусловлена ионом [Cu(H₂O)₆]²⁺, а зеленый цвет растворов солей никеля (II) — ионом [Ni(H₂O)₆]²⁺. Для простоты записи молекулы воды в таких комплексах обычно не указывают и в формулах ионов указывают только центральный атом — Cu²⁺, Ni²⁺ и т. д. Аммиачные комплексы (аммиакаты) образуются при добавлении избытка аммиака к аква-комплексам. Аммиак вытесняет воду из внутренней сферы, например:



В молекуле CO оба атома — и углерод, и кислород — имеют неподеленную пару электронов и теоретически каждый из них может быть донором. Однако, в комплексах с металлами — карбонилах — с центральным атомом обычно связан только углерод¹, поскольку в молекуле CO именно на нем сосредоточен отрицательный заряд: ⁻C≡O⁺. Карбонилы металлов образуются напрямую при нагревании металлов с CO:



Полидентатные лиганды содержат два или более донорных атомов и могут занимать несколько координационных мест у центрального атома. Например, этилендиамин H₂NCH₂CH₂NH₂ имеет два донорных атома азота и образует с центральными атомами циклические комплексы вида



¹ Существуют карбонилы с более сложным типом связывания.

Полученные циклы называют *хелатными* (от греч. *chelè* — клешня), а лиганды — *хелатирующими*, потому что по форме они напоминают клешни рака. Комплексы с такими циклами называют *хелатами*, они обладают повышенной устойчивостью (см. § 5.3).

Большинство полидентатных лигандов представляют собой органические молекулы, содержащие донорные атомы азота и/или кислорода, хотя известны и неорганические лиганды — CO_3^{2-} и SO_4^{2-} (табл. 5.4).

Рекордсменом по дентатности среди нециклических лигандов является анион этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) — он имеет 6 донорных атомов и способен занять все координационные места у центрального атома, образуя очень устойчивый хелатный комплекс (рис. 5.3).

Полидентатные лиганды, содержащие циклы, называют *макроциклическими*. Примерами служат краун-эфиры — циклические простые эфиры, содержащие от 4 до 6 атомов кислорода и порфирины — ароматические структуры, включающие 4 связанных между собой пятичленных цикла с одним атомом азота. По одному представителю этих соединений приведено в табл. 5.4. Макроциклические лиганды обычно содержат полости, в которых удобно могут располагаться ионы металлов определенного размера. Так, например, краун-эфир 15-краун-5 хорошо связывает подходящий ему по размеру ион Na^+ и гораздо хуже — ионы других щелочных металлов Li^+ и K^+ .

Если краун-эфиры — это чисто синтетический класс соединений, то комплексы порфиринов с различными металлами играют важную роль в биохимии живых организмов. Одна из важнейших реакций для поддержания жизни на Земле — фотосинтез углеводов из углекислого газа и воды, протекающий в бактериях и зеленых растениях за счет энергии видимого света. Первичное поглощение света осуществляется сложными молекулярными устройствами — светособирающими антеннами, содержащими десятки макроциклов — хлорофиллов в растениях и бактериохлорофиллов в бактериях. Основу хлорофилла составляет макроциклический комплекс, содержащий центральный атом магния и 4 донорных атома азота в составе циклов с различными боковыми группами (рис. 5.4). Магний в комплексе имеет координационное число 6 — четыре координационных места заняты атомами азота, а еще два места используются для связи хлорофилла с окружающим его белком. Хлорофилл при поглощении света переходит в возбужденное электронное состояние, и избыточная электронная энергия передается через соседние хлорофиллы в другие молекулярные системы, где используется для осуществления химических реакций, конечным результатом которых является синтез углеводов и окисление воды до O_2 .

В процессе, противоположном фотосинтезу, — окислению углеводов кислородом в живых организмах до CO_2 и H_2O также участвуют макроциклические порфириновые комплексы, но уже с другим центральным атомом — железом. Окисление углеводов происходит в митохондриях клеток, куда молекулы O_2 доставляются в виде комплекса с гемоглобином — транспортным белком крови. Молекула гемоглобина включает 4 молекулы гема — макроциклического комплекса, содержащего центральный атом Fe^{2+} и порфириновый цикл с 4 донорными атомами азота

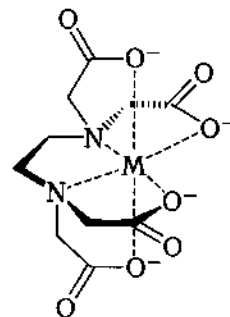
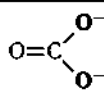
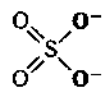
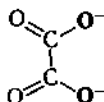
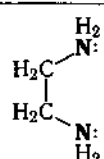
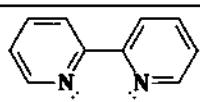
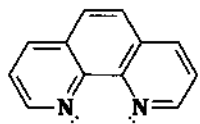
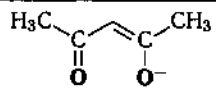
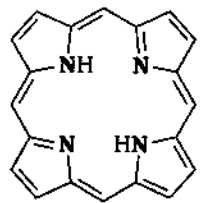
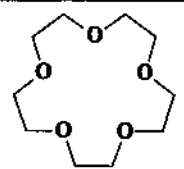
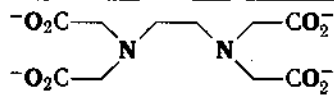


Рис. 5.3. Структура комплекса металла с ЭДТА

Таблица 5.4. Распространенные полидентатные лиганды (донорные атомы выделены жирным шрифтом)

Структура	Название (сокращение)	Дентатность
	Карбонат	2
	Сульфат	2
	Оксалат (ox)	2
	Этилендиамин (en)	2
	2,2'-Бипиридил (bipy)	2
	1,10-Фенантролин (phen)	2
	Ацетилацетонат (acac)	2
	Порфин	4
	Краун-эфир 15-краун-5	5
	Этилендиаминтетраацетат (edta)	6

(рис. 5.5). Железо в геме имеет координационное число 6. Четыре координационных места заняты атомами азота, пятое осуществляет связь гема с белком, а шестое предназначено для связывания молекулы O_2 , которая в комплексе с гемом играет роль лиганда. Каждая молекула гемоглобина может присоединить до 4 молекул O_2 . Биологически важно то, что это присоединение обратимо — в связанном виде кислород переносится по кровеносной системе и доставляется в митохондрии, где отщепляется от гемоглобина и используется для реакций окисления, протекающих с выделением необходимой организму энергии.

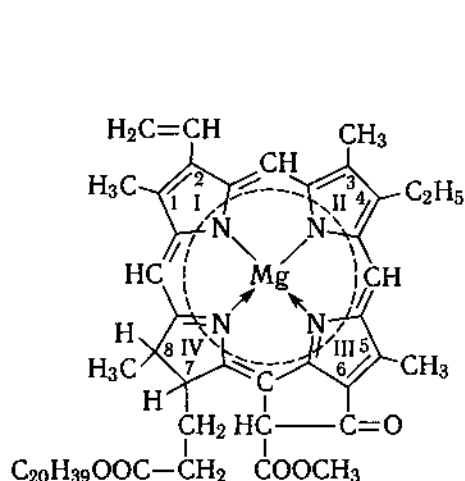


Рис. 5.4. Структура хлорофилла *a*. Кругом выделены центральный атом магния и донорные атомы азота

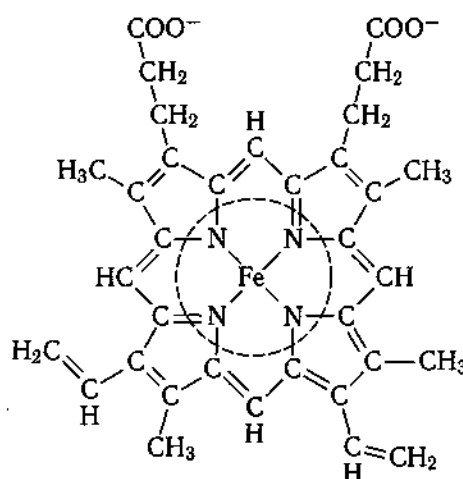


Рис. 5.5. Структура гема — составной части гемоглобина. Кругом выделены центральный атом железа и донорные атомы азота

Номенклатура комплексов. Рассмотрим простейшие принципы составления названий комплексных соединений. В названии в первую очередь описывают состав внутренней сферы. Название начинают с числа лигандов, затем следуют их названия; если лигандов несколько, сначала называют анионы, потом — нейтральные молекулы. К названиям анионов прибавляют окончание «-о» — хлоро- (Cl), циано- (CN), гидроксо- (OH) и т. д. Для аммиака используют название «аммин», для воды — «аква». После этого указывают центральный атом и его степень окисления. Продемонстрируем эти принципы на простых примерах.

Комплексные катионы:

- $[Ag(NH_3)_2]Cl$ — хлорид диамминсеребра (I);
- $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ — хлорид гексааквахрома (III);
- $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$ — хлорид дихлоротетрааквахрома (III).

Нейтральные комплексы:

- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ — дихлородиамминплатина (II);
- $[Co(NO_2)_3(H_2O)_3]$ — тринитротриакобальт (III).

Комплексные анионы:

- $K_4[Fe(CN)_6]$ — гексацианоферрат (II) калия;
- $Na_2[PtCl_6]$ — гексахлороплатинат (IV) калия;
- $(NH_4)_2[Fe(SO_4)_2]$ — дисульфатоферрат (II) аммония.

§ 5.2. ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ИЗОМЕРИЯ КОМПЛЕКСОВ

Геометрическая структура комплексов зависит, в первую очередь, от их координационного числа. Самые распространенные координационные числа — 2, 4 и 6. Комплексы с двумя лигандами почти всегда имеют линейное строение (рис. 5.6). Это объясняется тем, что при таком расположении электронные пары донорно-акцепторных связей максимально удалены друг от друга. Комплексы с координационным числом 4 могут иметь квадратную или тетраэдрическую структуру. Это зависит от их электронного строения — того, какие орбитали центрального атома участвуют в образовании донорно-акцепторных связей с лигандами. Наконец, для координационного числа 6 наиболее характерная геометрическая структура комплекса — октаэдр.

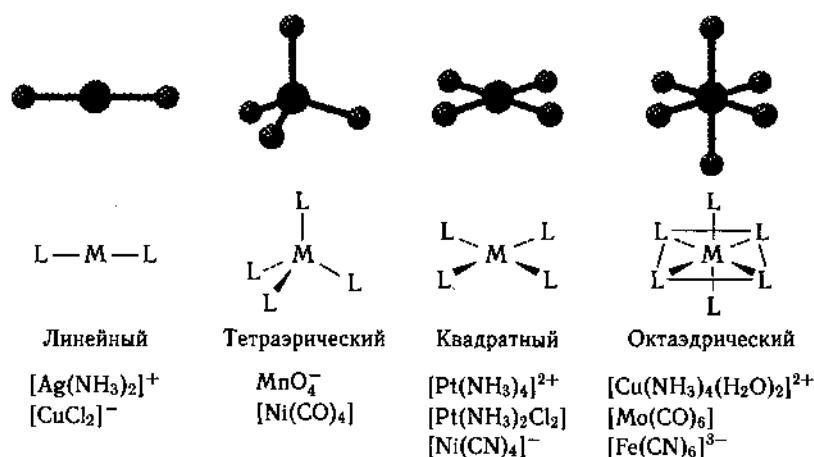
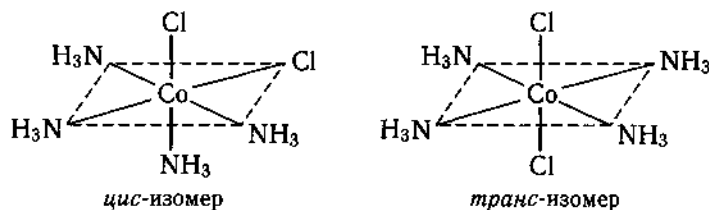


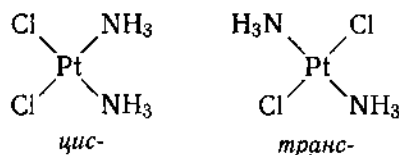
Рис. 5.6. Структурные формулы и молекулярные модели комплексов с координационными числами 2, 4 и 6

При наличии в одном комплексе разных типов лигандов возможно существование *геометрических изомеров* — веществ одинакового состава, отличающихся друг от друга расположением лигандов в пространстве. Рассмотрим октаэдрический комплекс типа MX_4Y_2 , например $[Co(NH_3)_4Cl_2]$ — дихлоротетраамминкобальт (II). Существует два разных вещества такого состава:



В одном из них — *цис-изомере* (*cis* — по одну сторону) ионы хлора находятся в соседних вершинах октаэдра, а в другом — *транс-изомере* (*trans* — по ту сторону) — в противоположных вершинах. *Цис-* и *транс-изомеры* существуют и в октаэдрических комплексах состава MX_3Y_3 .

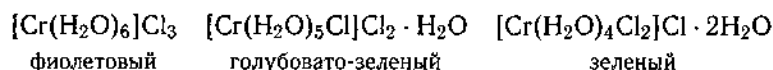
При координационном числе 4 геометрическая изомерия имеет место в квадратных комплексах состава MX_2Y_2 . Например, дихлордихлорамминплатина (II) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ может существовать в виде двух изомеров, один из которых (*цис*) имеет оранжево-желтый, а другой (*транс*) — светло-желтый цвет:



Несмотря на схожее строение, эти вещества кардинально отличаются по химическим свойствам. *Цис*-изомер обладает высокой противораковой активностью и используется в химиотерапии (лекарственное средство *цис-платин*), а *транс*-изомер — нет. *Цис*-изомер способен внедряться в ДНК раковых клеток, образуя комплексы с азотистым основанием гуанином, тем самым нарушая структуру ДНК и подавляя ее способность к репликации (удвоению). *Транс*-изомер с ДНК не взаимодействует.

В тетраэдрических комплексах состава MX_2Y_2 *цис-транс*-изомеров нет, так как любые две вершины в тетраэдре — всегда соседние.

Еще один вид изомерии — *ионизационная изомерия* — связан с тем, что одна и та же частица (молекула или отрицательный ион) может находиться как во внутренней, так и во внешней сфере комплекса. Например, известно целых три кристаллогидрата хлорида хрома (III) одного и того же состава $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, отличающихся распределением хлорид-ионов и молекул воды между внутренней и внешней сферами:



В фиолетовом комплексе все три иона Cl^- находятся во внешней сфере и при действии избытка AgNO_3 на свежеприготовленный раствор комплекса все они осаждаются в виде AgCl . В голубовато-зеленом комплексе осаждаются только два иона Cl^- из трех, а в зеленом — только один. Ионы хлора, входящие во внутреннюю сферу, с нитратом серебра не взаимодействуют. Комплекс состава $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, который вообще не должен реагировать с AgNO_3 , в чистом виде не получен.

Существует и другие, более сложные виды изомерии комплексных соединений, на которых мы не будем останавливаться.

§ 5.3. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ

Простейшее описание электронного строения комплексов основано на методе валентных связей (подробно о методе см. в гл. 13). В рамках этого метода рассматривается образование донорно-акцепторных связей за счет электронных пар лиганда и свободных орбиталей центрального атома. Рассмотрим строение аммиачного комплекса хрома (III) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Центральный атом Cr^{3+} имеет конфигурацию валентных электронов $3d^3$, на его внешнем энергетическом уровне свободными остаются две $3d$ -, одна $4s$ - и три $4p$ -орбитали. При образовании комплекса каждая молекула NH_3 дает центральному атому по одной паре электронов, занимая все вакантные орбитали (рис. 5.7). В полученном комплексе три электрона

остаются неспаренными. Это означает, что комплекс парамагнитен. Его геометрию можно определить с помощью теории гибридизации атомных орбиталей (см. § 2),

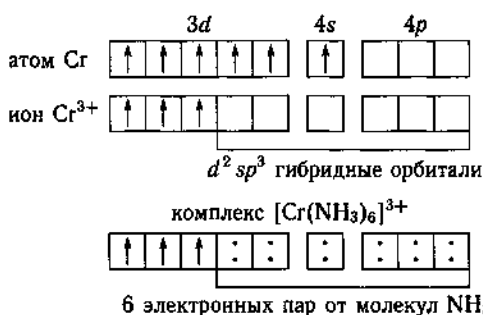


Рис. 5.7. Образование донорно-акцепторной связи в аммиачном комплексе хрома

которая говорит о том, что гибридизации d^2sp^3 соответствует октаэдрическое строение частицы.

Метод валентных связей дает слишком упрощенное описание строения комплексов и не может объяснить особенности их спектров поглощения и некоторые магнитные свойства. Гораздо более точной и при этом наглядной является теория кристаллического поля. В этой теории рассматривается влияние лигандов на электронный d -подуровень (и при необходимости f -подуровень) центрального атома. Лиганды рассматриваются

как точечные отрицательные заряды, а взаимодействие между лигандами и центральным атомом считается чисто кулоновским.

В сферическом поле атома все d -орбитали одного подуровня вырождены, т. е. имеют одинаковую энергию. В присутствии лигандов симметрия электростатического поля понижается, и вырождение частично снимается. Если комплекс имеет октаэдрическое строение, то d -орбитали разделяются по энергии на две группы — одна состоит из трех орбиталей (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , эту группу обозначают t_{2g}), а другая — из двух ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , группу обозначают e_g) (рис. 5.8). Расщепление d -подуровня вызвано тем, что электроны на разных d -орбиталях по-разному взаимодействуют с лигандами: энергия отталкивания выше для орбиталей группы e_g (рис. 5.9).

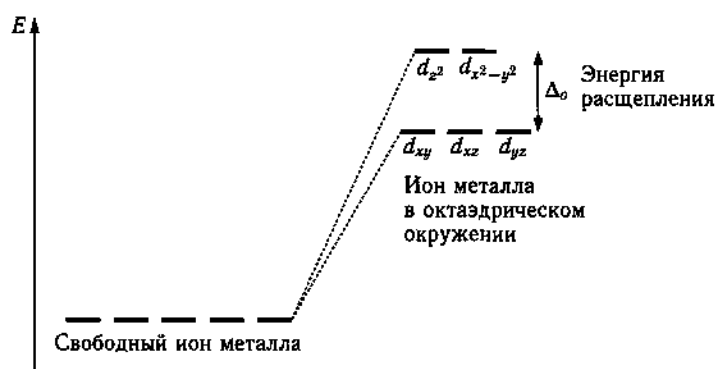


Рис. 5.8. Расщепление d -подуровня в октаэдрическом поле лигандов

Разность энергий этих двух групп орбиталей называют параметром расщепления в октаэдрическом поле и обозначают Δ_o . Значение этого параметра зависит от номера энергетического уровня центрального атома и от природы лигандов. При переходе от $3d$ - к $4d$ - и $5d$ -элементам параметр расщепления резко возрастает, так как увеличивается энергия отталкивания d -электронов от точечных лигандов. Δ_o растет также с увеличением степени окисления центрального атома.

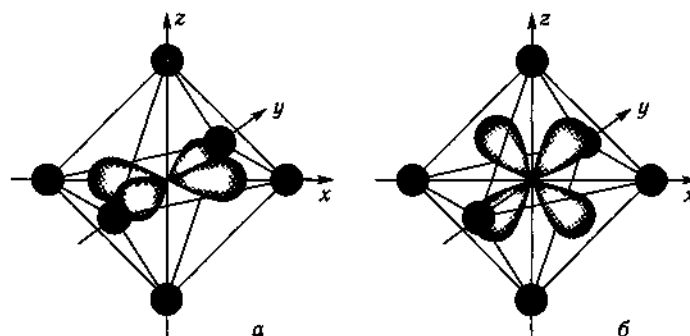
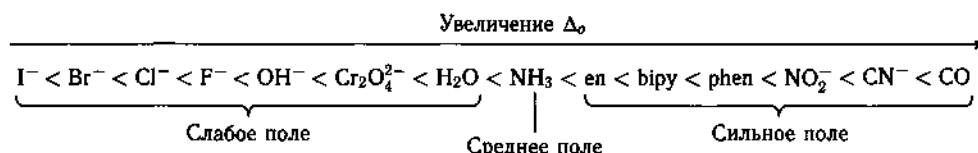


Рис. 5.9. Орбитали $d_{x^2-y^2}$ (а) и d_{xy} (б) в октаэдрическом поле лигандов

Лиганды, по величине создаваемого ими расщепления Δ_o располагают в так называемый *спектрохимический ряд*, или ряд силы лигандов (рис. 5.10). Говорят, что лиганд создает «сильное поле» или, просто, «является сильным», если расщепление велико.



Объяснить, почему ряд именно такой, в рамках теории кристаллического поля невозможно — для этого надо привлекать информацию об электронном строении лигандов. Спектрохимический ряд был определен эмпирическим путем при анализе спектров большого числа комплексных соединений.

Величина расщепления определяет, в первую очередь, оптические свойства комплексов. Комплекс поглощает свет, если его энергия соответствует энергии перехода d -электрона центрального атома с одного уровня на другой:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (5.1)$$

где ν и λ — частота и длина волны поглощаемого света, h — постоянная

Планка. Если энергия выражена в обратных сантиметрах ($1 \text{ см}^{-1} = 12 \text{ Дж/моль}$), то длину волны можно рассчитать по формуле:

$$\lambda(\text{нм}) = \frac{10^7}{\Delta E(\text{см}^{-1})}, \quad (5.2)$$

Видимому свету ($\lambda = 400\text{--}700 \text{ нм}$) соответствует диапазон энергий $\Delta E = 14000\text{--}25000 \text{ см}^{-1}$. В октаэдрических комплексах при поглощении света d -электрон пере-

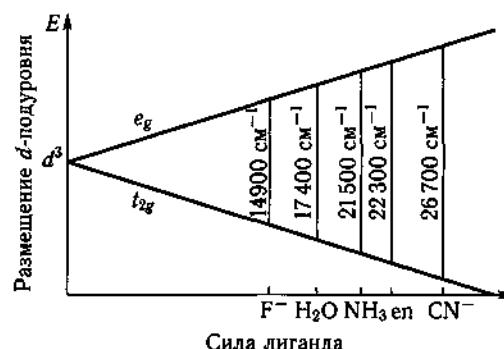


Рис. 5.10. Изменение параметра расщепления в зависимости от силы лиганда для октаэдрических комплексов хрома (III)

ходит с t_{2g} - на e_g -орбиталь. Чем выше сила лиганда, тем больше разность энергий между этими орбиталями и тем сильнее смещен спектр поглощения комплекса в синюю область видимого спектра (рис. 5.11).

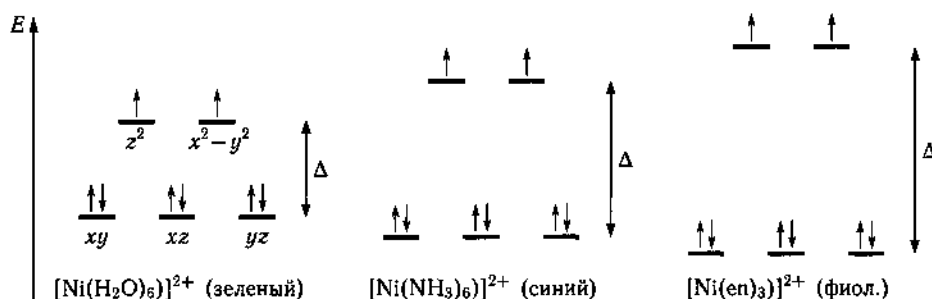


Рис. 5.11. Изменение окраски октаэдрических комплексов никеля (II) по мере увеличения силы лиганда

Теория кристаллического поля правильно объясняет магнитные свойства многих комплексов, которые определяются числом неспаренных электронов. Заполнение электронами t_{2g} - и e_g -орбиталей для электронных конфигураций d_1-d^3 и d^8-d^{10} происходит в соответствии с правилом Хунда — в основном состоянии в пределах одного подуровня число неспаренных электронов максимально (для конфигурации d^8 это видно на рис. 5.11). Если же центральный атом содержит от 4 до 7 электронов, имеются две возможности: электроны могут спариваться, оставаясь на t_{2g} -уровне с более низкой энергией (такой комплекс содержит не больше двух неспаренных электронов, поэтому называют *низкоспиновым*) или переходить на более высокий e_g -уровень, образуя *высокоспиновый* комплекс с максимально возможным числом неспаренных электронов (рис. 5.12). Какая из этих возможностей реализуется, зависит от соотношения энергии P , затрачиваемой на спаривание электронов, и параметра расщепления Δ_o . Если $P > \Delta_o$, энергетически выгоднее высокоспиновый комплекс, в противном случае — низкоспиновый. Слабые лиганды с $3d$ -элементами образуют, как правило, высокоспиновые комплексы, а сильные — низкоспиновые. У $4d$ - и $5d$ -элементов большинство комплексов — низкоспиновые.

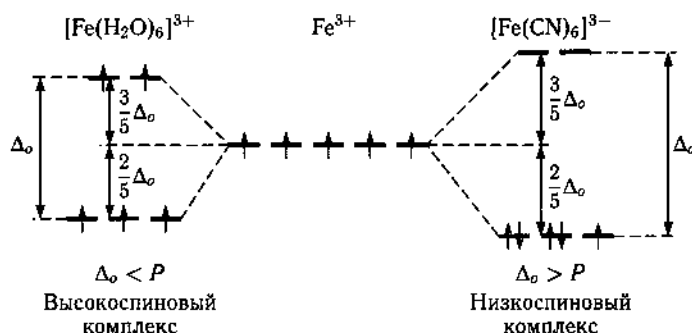


Рис. 5.12. Схема образования высокоспинового и низкоспинового комплексов железа (III)

В качестве примера объясним с точки зрения теории кристаллического поля экспериментальный факт: гексафторокобальтат (III) $[\text{CoF}_6]^{3-}$ парамагнитен, а гексацианокобальтат (III) $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ диамагнитен. В обоих случаях центральный

атом — Co^{3+} , он имеет валентную электронную конфигурацию $3d^6$. Фторид-ион F^- — лиганд слабого поля, расщепление во фторидном комплексе невелико, поэтому двум электронам выгоднее перейти на e_g -уровень, чем спариваться в пределах t_{2g} -уровня. Фторидный комплекс — высокоспиновый, он содержит четыре неспаренных электрона и проявляет парамагнитные свойства. Цианид-ион CN^- , в противоположность фториду, создает сильное поле и приводит к большому расщеплению — переход на верхний уровень здесь невыгоден. Все 6 d -электронов находятся на t_{2g} -уровне, неспаренных электронов нет, поэтому цианидный комплекс кобальта (III) диамагнитен (рис. 5.13).

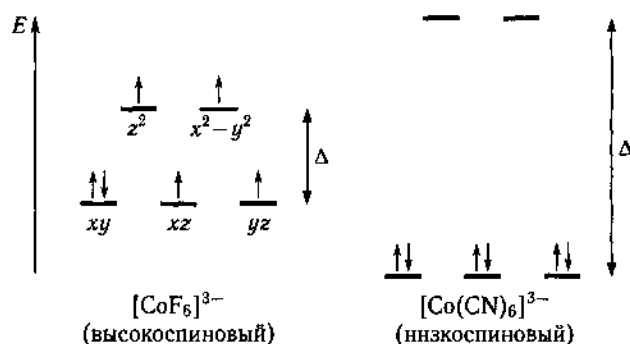


Рис. 5.13. Высоко- и низкоспиновые комплексы кобальта (III)

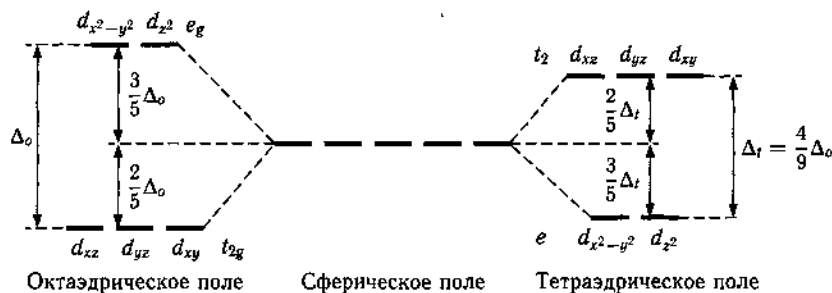


Рис. 5.14. Расщепление d -подуровня центрального атома в октаэдрическом и тетраэдрическом поле лигандов

Помимо октаэдрической, существует множество комплексов с другой геометрической структурой — линейной, квадратной, тетраэдрической и пр. Расщепление d -подуровней в таких комплексах будет иным, чем в октаэдрических, — оно определяется симметрией расположения лигандов. Так, в тетраэдрическом поле лигандов, как и в октаэдрическом, d -подуровень расщепляется на две группы — из двух и трех орбиталей, однако на этот раз группа из двух орбиталей (обозначается e) имеет более низкую энергию (рис. 5.14). Энергия расщепления в тетраэдрическом поле меньше, чем в октаэдрическом: при одинаковых лигандах и одном и том же расстоянии до них от центрального атома расщепление в тетраэдрическом поле Δ_t составляет $4/9$ от октаэдрического Δ_o :

$$\Delta_t = \frac{4}{9} \Delta_o. \quad (5.3)$$

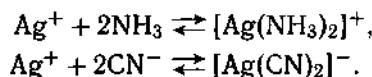
Именно поэтому подавляющее большинство тетраэдрических комплексов высоко-спиновые. Образование тетраэдрических комплексов по сравнению с октаэдрическими предпочтительнее для лигандов больших размеров, таких как Br^- и I^- .

Таким образом, теория кристаллического поля качественно правильно объясняет оптические и магнитные свойства многих комплексов. Однако эта теория использует довольно грубые допущения и поэтому имеет упрощенный характер. Более полное и детальное описание электронного строения комплексов возможно в рамках теории молекулярных орбиталей.

§ 5.4. РАВНОВЕСИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Процессы комплексообразования способны сильно изменять кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства веществ, а также их растворимость. Например, медь может растворяться в концентрированной соляной кислоте с выделением водорода, а серебро не осаждается хлорид-ионом в присутствии аммиака. Эти факты и множество аналогичных им можно объяснить, количественно рассматривая процессы комплексообразования с помощью констант равновесия.

Рассмотрим реакции образования двух комплексов серебра — аммиачного и цианидного в водном растворе.



Эти реакции (как и все вообще химические процессы) обратимы и характеризуются константами равновесия — их называют *константами устойчивости* соответствующих комплексных ионов²:

$$\begin{aligned}K_{\text{уст}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) &= \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1,1 \cdot 10^7, \\ K_{\text{уст}}([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) &= \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} = 1,3 \cdot 10^{21}.\end{aligned}$$

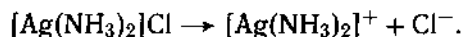
Из значений этих констант следует, во-первых, что оба равновесия сильно смещены вправо, а, во-вторых, что ион CN^- связывает серебро в растворе значительно прочнее, чем это делает NH_3 . Чем больше константа устойчивости, тем сильнее связан центральный атом лигандами.

Строго говоря, комплексообразование (как и диссоциация многоосновных кислот) — это ступенчатый процесс: сначала к центральному атому присоединяется один лиганд, затем — второй, и каждая стадия описывается своей константой равновесия. Для наших целей, однако, достаточно рассматривать только константы суммарного процесса присоединения всех лигандов.

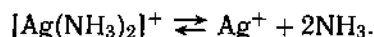
В химической литературе часто встречается и другая константа равновесия — константа нестойкости, это — величина, обратная константе устойчивости. Она характеризует диссоциацию комплексов в растворах. Рассмотрим водно-аммиачный раствор хлорида серебра, в котором образуется комплекс — хлорид диамминсеребра

² В литературе по аналитической химии константы устойчивости обозначают β , а буквы K_i обозначают ступенчатые константы образования комплексов.

[Ag(NH₃)₂]Cl. Эта комплексная соль полностью диссоциирует на комплексный катион и анион хлора:



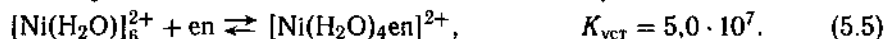
Комплексный катион вполне устойчив, однако он существует в равновесии со свободными ионами серебра:



Константа этого равновесия и есть константа нестойкости. В дальнейшем мы будем пользоваться только константами устойчивости.

Большие константы устойчивости характерны для сильных комплексообразующих частиц — к ним относятся цианид-ион CN^- и многие полидентатные лиганды. Последнее составляет суть *хелатного эффекта*, который состоит в том, что комплексы с полидентатными лигандами, имеющие хелатную структуру, более устойчивы, чем близкие по составу комплексы с монодентатными лигандами.

Рассмотрим образование двух комплексов никеля в водном растворе — с монодентатным лигандом аммиаком NH_3 и с бидентатным лигандом — этилендиамином $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (обозначается сокращенно en). Уравнения реакции запишем подробно, с указанием гидратной оболочки иона никеля:



В первом случае происходит замена двух молекул H_2O во внутренней сфере на молекулы NH_3 , во втором во внутренней сфере образуется пятичленный цикл из атома никеля и молекулы этилендиамина. Оба комплекса похожи по структуре (рис. 5.15) и по составу, но хелатный комплекс на два порядка устойчивее!

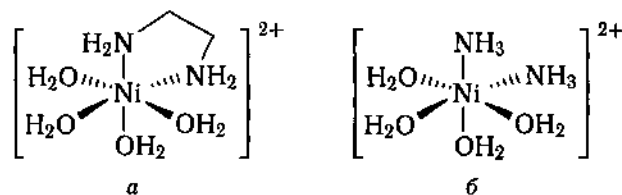


Рис. 5.15. Структуры комплексов никеля с этилендиамином (а) и аммиаком (б)

Хелатный эффект объясняется, в первую очередь, различной энтропией образования обычного и хелатного комплексов. Константа устойчивости комплекса связана с термодинамическими функциями его образования:

$$RT \ln K_{\text{ver}} = -\Delta G^\circ = -\Delta H^\circ + T\Delta S^\circ. \quad (5.6)$$

Энтальпия образования обоих комплексов (5.4) и (5.5) примерно одинакова — в обоих случаях имеются по две примерно равные по энергии донорно-акцепторные связи Ni—N, а вот энтропия обеих реакций разная. В реакции (5.4) с монодентатным лигандом общее число частиц в растворе не меняется, и изменение энтропии мало, а в реакции (5.5) образования хелатного комплекса число частиц в растворе увеличивается на одну, поэтому энтропия реакции принимает положительное

значение — она больше, чем в (5.4), и, согласно (5.6), константа устойчивости хелатного комплекса выше.

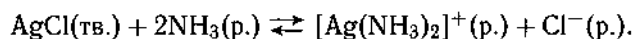
Другое объяснение хелатного эффекта имеет кинетическую природу: скорость отщепления бидентатного лиганда от центрального атома меньше, чем монодентатного. Это связано со ступенчатым характером процесса диссоциации. Лиганды отщепляются от центрального атома не все сразу, а по очереди, один за другим. Когда разрывается одна из двух связей Ni—N в комплексе с этилендиамином, второй атом азота еще связан с атомом никеля, что не позволяет первому атому уйти из внутренней сферы на значительное расстояние и делает возможным его обратное присоединение к никелю.

Благодаря хелатному эффекту особенно устойчивы комплексы ионов металлов с ЭДТА — гексадентатным лигандом.

Частным случаем хелатного эффекта является *макроциклический эффект*: константы устойчивости комплексов с макроциклическими лигандами выше констант устойчивости комплексов нециклических лигандов с таким же числом донорных атомов со схожей структурой.

Изучим с помощью констант устойчивости влияние комплексообразования на растворимость веществ. Равновесие между осадками и комплексами определяется соотношением произведений растворимости осадков и констант устойчивости комплексов. Рассмотрим примеры.

Известно, что хлорид серебра растворим в водных растворах аммиака. Рассмотрим соответствующее равновесие:

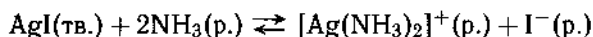


Здесь конкурируют два процесса — образование комплекса (прямая реакция) и осаждение AgCl из комплекса (обратная реакция). Константу этого равновесия можно выразить через константу устойчивости комплекса и произведение растворимости AgCl:

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = K_{\text{уст}} \text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,1 \cdot 10^7 \cdot 1,8 \cdot 10^{-10} = 2 \cdot 10^{-3}.$$

Несмотря на то, что константа равновесия мала, в концентрированных растворах аммиака, где $[\text{NH}_3] > 10 \text{ М}$, можно достичь заметной концентрации комплексного иона, что означает практически полное растворение осадка AgCl. Таким образом, NH_3 сильнее связывает ион Ag^+ , чем это делает Cl^- , поэтому равновесие реакции смещено в сторону растворимого комплекса.

В то же время, для аналогичной реакции с AgI:

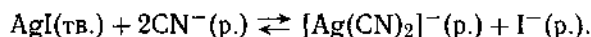


константа равновесия на 6 порядков меньше из-за очень малого значения $\text{ПР}(\text{AgI})$:

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{I}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = K_{\text{уст}} \text{ПР}(\text{AgI}) = 1,1 \cdot 10^7 \cdot 1,1 \cdot 10^{-16} = 1,2 \cdot 10^{-9}.$$

Даже в концентрированном растворе NH_3 концентрация комплексных ионов будет очень мала — это означает, что равновесие смещено в сторону осадка и AgI практически нерастворим в водном растворе аммиака.

Для того, чтобы растворить иодид серебра, надо использовать лиганд, который образует значительно более устойчивый комплекс с серебром, например цианид:



Высокое значение константы равновесия

$$K = \frac{[\text{Ag(CN)}_2^-][\text{I}^-]}{[\text{CN}^-]^2} = K_{\text{уст}} \text{ПР(AgI)} = 1,3 \cdot 10^{21} \cdot 1,1 \cdot 10^{-16} = 1,4 \cdot 10^5$$

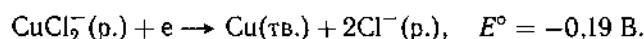
показывает, что равновесие сильно смещено в сторону комплекса и осадок AgI хорошо растворим в растворе KCN.

Влияние комплексообразования на окислительно-восстановительные процессы можно увидеть, сравнивая стандартные окислительно-восстановительные потенциалы ионов металлов в растворе и в виде комплекса (табл. 5.5). Уменьшение потенциалов в комплексах легко объяснить с помощью уравнения Нернста (4.6) уменьшением концентрации свободных ионов в растворе. Чем устойчивее комплекс, тем меньше оказывается его стандартный потенциал и тем ниже окислительная способность комплекса.

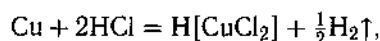
Таблица 5.5. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы комплексных ионов

Полуреакция	E° , В
$\text{Ag}^+(\text{р.}) + e \rightarrow \text{Ag(тв.)}$	+0,799
$\text{Ag(NH}_3)_2^+(\text{р.}) + e \rightarrow \text{Ag(тв.)} + 2\text{NH}_3(\text{р.})$	+0,373
$\text{Ag(S}_2\text{O}_3)_2^{3-}(\text{р.}) + e \rightarrow \text{Ag(тв.)} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{р.})$	+0,01
$\text{Ag(CN)}_2^-(\text{р.}) + e \rightarrow \text{Ag(тв.)} + 2\text{CN}^-(\text{р.})$	-0,31
$\text{Cu}^{2+}(\text{р.}) + 2e \rightarrow \text{Cu(тв.)}$	+0,337
$\text{Cu(NH}_3)_4^{2+}(\text{р.}) + 2e \rightarrow \text{Cu(тв.)} + 4\text{NH}_3(\text{р.})$	-0,05
$\text{Cu}^+(\text{р.}) + e \rightarrow \text{Cu(тв.)}$	+0,522
$\text{CuCl}_2^-(\text{р.}) + e \rightarrow \text{Cu(тв.)} + 2\text{Cl}^-(\text{р.})$	-0,19
$\text{Cu(CN)}_2^-(\text{р.}) + e \rightarrow \text{Cu(тв.)} + 2\text{CN}^-(\text{р.})$	-0,429
$\text{Fe}^{3+}(\text{р.}) + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{р.})$	+0,771
$\text{Fe(CN)}_6^{3-}(\text{р.}) + e \rightarrow \text{Fe(CN)}_6^{4-}(\text{р.})$	+0,36

Из таблицы видно, что потенциал иона за счет комплексообразования может измениться более, чем на 1 В. Это приводит к кардинальному изменению направления окислительно-восстановительных реакций. Приведем такой пример. Известно, что медь не вытесняет водород из кислот. Это объясняется значительно большим электродным потенциалом пары $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}$ ($E^\circ = +0,337$ В) по сравнению с потенциалом водородного электрода H^+-H_2 ($E^\circ = 0,000$ В). Однако, потенциал медной пары можно сделать отрицательным за счет комплексообразования. Так, стандартный потенциал восстановления одновалентной меди в составе хлоридного комплекса $[\text{CuCl}_2]^-$ до металлической меди отрицателен:



Это означает, что медь может растворяться в соляной кислоте с выделением водорода:



что и наблюдается в действительности. Однако в стандартных условиях данный процесс происходит настолько медленно, что практически незаметен, даже если вместо 1 М соляной кислоты взять концентрированную. А вот замена соляной кислоты на иодоводородную еще более благоприятствуют процессу, так как константа устойчивости иодидного комплекса меди (I) значительно больше, чем хлоридного.

Коротко о главном

1. Комплексы — устойчивые частицы, содержащие центральный атом и лиганды (молекулы или отрицательные ионы). Лиганды связаны с центральным атомом донорно-акцепторными связями.
2. Характерные значения координационного числа: 2, 4 и 6. Типичная геометрия комплексных частиц: линейная, квадрат, тетраэдр или октаэдр.
3. В квадратных и октаэдрических комплексах возможна геометрическая (*цис-транс*) изомерия. Ионизационная изомерия комплексов связана с тем, что одна и та же частица может находиться как во внутренней, так и во внешней сфере.
4. Теория кристаллического поля качественно объясняет зависимость магнитных и оптических свойств комплексов от их геометрической структуры и природы лигандов. По величине расщепления *d*-подуровня центрального атома лиганды располагают в спектрохимический ряд.
5. Комплексообразование оказывает существенное влияние на кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства веществ.
6. Устойчивость комплексов в растворе, сила связывания центрального атома лигандами и константы равновесий с участием комплексов определяются константами устойчивости. Особой устойчивостью обладают хелатные и макроциклические комплексы.

Неметаллами называют химические элементы, не проявляющие металлических свойств. В длинном варианте периодической системы элементов они занимают правый верхний угол и отделены от металлов диагональю В–Аt, на которой находятся элементы, проявляющие промежуточные свойства между металлами и неметаллами — так называемые металлоиды (рис. 6.1).

К типичным неметаллам относят 17 элементов: водород Н, углерод С, азот N, фосфор Р, кислород О, серу S, селен Se, галогены (F, Cl, Br, I) и все инертные газы (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn). Еще 8 элементов считают металлоидами: элементы на диагонали В–Аt, а также германий Ge, сурьму Sb и полоний Po. Хотя по числу элементов неметаллы значительно уступают металлам, они сильно превосходят их по количеству вещества. Самые распространенные элементы во Вселенной, в земной коре и в человеческом организме — это неметаллы (см. гл. 1).

Хотя строгого определения неметаллов не существует, всем им присущи некоторые общие свойства — электронные, физические и химические.

1. Неметаллы содержат большее по сравнению с металлами число электронов на внешнем энергетическом уровне атомов. Благодаря этому для завершения внешнего уровня атомам неметаллов легче принять электроны, чем отдать. С этим связаны высокие потенциалы ионизации и большие значения электроотрицательности атомов, а также отрицательные степени окисления в химических соединениях. Низшая отрицательная степень окисления равна $n - 8$, где n — номер группы в коротком варианте периодической системы, например: -1 для F и Cl, -2 для O и S, -3 для N и P.

2. Простые вещества-неметаллы имеют атомное или молекулярное строение. Атомы в молекулах или в твердых веществах атомного строения связаны между собой ковалентными связями. Большинство неметаллов при обычных условиях представляют собой газы (H_2 , N_2 , O_2 , F_2 , Cl_2 и инертные газы), бром Br_2 является жидкостью, остальные (B, C, S, Se, I_2) — твердые вещества. Неметаллы плохо проводят тепло и электричество (за исключением графита), обладают малой эластичностью

1	2		13	14	15	16	17	18
H							III	He
Li	Be		B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca		Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr		In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra							

Рис. 6.1. Положение неметаллов в длинном варианте периодической системы

и большой хрупкостью. Плотность твердых неметаллов значительно меньше плотности большинства металлов.

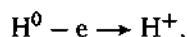
3. По химическим свойствам неметаллы — окислители, реагируя с металлами, они принимают электроны и превращаются в анионы. Оксиды неметаллов имеют кислотный характер, гидроксиды проявляют свойства кислот. Между собой атомы неметаллов образуют ковалентные химические связи, а соединения имеют преимущественно молекулярное строение.

В этой главе мы кратко рассмотрим свойства важнейших неметаллов и их соединений.

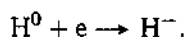
§ 6.1. ВОДОРОД И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Водород Н — первый элемент в периодической системе Д. И. Менделеева и самый распространенный элемент во Вселенной. По сравнению с другими элементами атом водорода имеет самое простое строение: он состоит из ядра, представляющего собой протон, и одного электрона. Электронная конфигурация водорода в основном состоянии $1s^1$. Благодаря тому, что в атоме водорода отсутствует межэлектронное отталкивание, его электронный энергетический спектр отличается от спектров атомов всех остальных элементов (подробно о квантовой механике атома водорода см. в гл. 12).

Атом водорода обладает и другими уникальными свойствами. Аналогично щелочным металлам, он имеет один электрон на внешнем уровне и способен образовывать однозарядный положительный ион H^+ :



поэтому его можно считать элементом IА (1) группы периодической системы. С другой стороны, атом водорода может присоединять электрон, приобретая при этом электронную конфигурацию инертного газа гелия и образуя ион H^- :



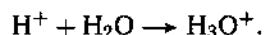
В виде таких ионов водород находится, например, в гидридах активных металлов. По способности образовывать однозарядный отрицательный ион водород подобен галогенам, поэтому его можно считать первым элементом VIIА (17) группы. Таким образом, водород — единственный из элементов — обладает двойственным положением в периодической системе. По физическим свойствам он больше напоминает галогены, чем щелочные металлы. Свойства атома и ионов водорода сравниваются в табл. 6.1.

Таблица 6.1. Свойства атома и ионов водорода

	H^+	H	H^-
Электронная конфигурация	$1s^0$	$1s^1$	$1s^2$
Ковалентный радиус, пм	21	37	133
Энергия по сравнению с атомом Н $E - E(H)$, кДж/моль	1312	0	-72,4

Положительный ион водорода H^+ — одна из важнейших для химии частиц. Его особенность в том, что он не имеет собственных электронов, поэтому H^+ — хороший акцептор электронов. Он легко взаимодействует с частицами, имеющими непо-

деленную пару электронов, образуя донорно-акцепторную связь. Так, в воде ион водорода превращается в ион гидроксония H_3O^+ (рис. 6.2):



В природе существуют три изотопа водорода: протий H, дейтерий D и тритий T (табл. 6.2), с помощью искусственных ядерных реакций были получены еще четыре изотопа с массовыми числами от 4 до 7 — все они крайне неустойчивы.

Все изотопные формы водорода обладают практически одинаковыми химическими свойствами, однако различаются по физическим свойствам. В табл. 6.3 сравниваются некоторые свойства обычной воды H_2O и тяжелой воды D_2O . Тяжелую воду используют в качестве замедлителя нейтронов в ядерных реакторах некоторых типов и как растворитель в спектроскопии ядерного магнитного резонанса.

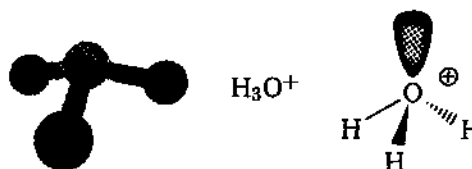


Рис. 6.2. Шаростержневая модель и структурная формула иона H_3O^+

Таблица 6.2. Свойства изотопов водорода

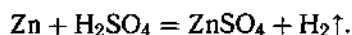
	^1H	^2H (D)	^3H (T)
Название	Протий	Дейтерий	Тритий
Распространенность в природе, %	99,984	0,016	10^{-15}
Масса изотопа, а.е.м.	1,0078	2,0141	3,0160
Период полураспада	Стабилен	Стабилен	12,3 лет

Таблица 6.3. Сравнение обычной и тяжелой воды

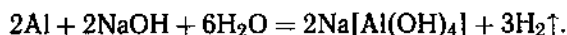
	H_2O	D_2O
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	0	3,83
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	100	101,42
$\rho_{\text{мах}}, \text{г/см}^3$	1	1,1053
$K_w(298)$	$1 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-15}$

При обычных условиях молекулярный водород H_2 — бесцветный газ, не обладающий ни вкусом, ни запахом, он мало растворим в воде. В лабораторных условиях для получения водорода используют следующие методы.

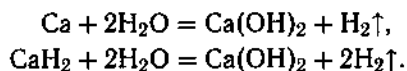
1. Взаимодействие металлов, стоящими в ряду напряжений до водорода, с серной или соляной кислотами:



2. Взаимодействие алюминия с водными растворами щелочей:

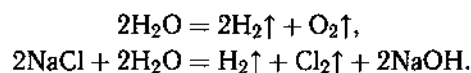


3. Взаимодействие щелочноземельных металлов или их гидридов с водой:

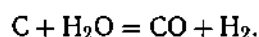


Основные промышленные способы получения водорода:

1. Электролиз водных растворов щелочей и солей:

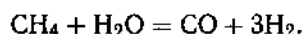


2. Пропускание паров воды над раскаленным углем при 1000 °С:

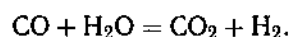


Водород при этом образуется в смеси с монооксидом углерода. Эту смесь используют для органических синтезов, не выделяя из нее водород.

3. Конверсия (риформинг) метана:

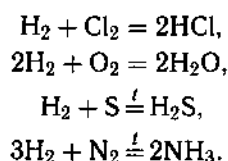


Эта реакция происходит при 1000 °С на никелевом катализаторе. С ее помощью получают 85% от мирового производства водорода (рис. 6.3). Наряду с CO образуются значительные количества CO₂:



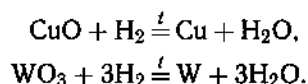
Общее мировое производство водорода составляет $5 \cdot 10^{11}$ млрд. м³, из них 96% получают из невозобновляемых ресурсов — газа, нефти и угля. В будущем наиболее перспективный способ получения водорода — разложение воды под действием света (фотолиз). Пока он не нашел широкого распространения из-за невысокой эффективности существующих катализаторов.

Химические свойства водорода. В реакциях с неметаллами водород проявляет свойства восстановителя. Он реагирует с галогенами, кислородом, серой, азотом:

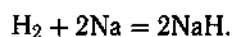


Все эти реакции имеют большое промышленное значение. Первая служит для производства соляной кислоты, вторая происходит в топливных элементах и лежит в основе водородной энергетики, третья реакция используется для удаления серы из нефтепродуктов, с помощью последней получают аммиак, необходимый для производства азотных удобрений и азотной кислоты.

Широкое применение водород нашел в качестве восстановителя в реакциях с оксидами металлов:

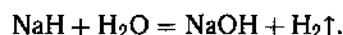


В реакциях с активными металлами водород является окислителем:

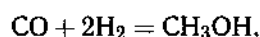


В образующихся гидридах металлов степень окисления водорода равна –1. По внешнему виду и многим физическим свойствам гидриды похожи на соответствующие

галогениды. Так, например, гидрид натрия — белое кристаллическое соединение, напоминающее хлорид натрия. Однако, химические свойства NaN и NaCl сильно различаются. Так, NaCl растворяется в воде и диссоциирует в растворе на ионы. Гидрид натрия разлагается водой с образованием щелочи и водорода:



Применение водорода (рис. 6.3) основано, в первую очередь, на реакции синтеза аммиака NH_3 и химической переработке нефтепродуктов, где с помощью водорода из них удаляют серу в виде H_2S . Водород также используют для синтеза метанола:



получения металлов из оксидов и в пищевой промышленности для гидрирования жиров.

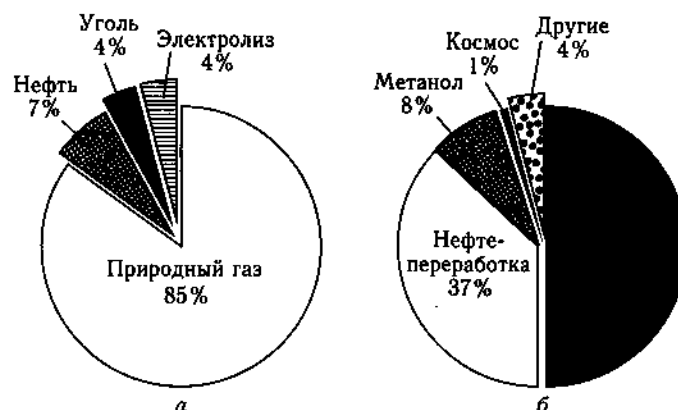


Рис. 6.3. Мировое производство (а) и потребление (б) водорода

В будущем, по мере разработки дешевых способов производства водород станет одним из основных энергоносителей, так как из всех видов топлива он обладает наибольшей удельной теплотой сгорания. Реакция сгорания водорода используется для непосредственного получения электрического тока в топливных элементах (см. гл. 4).

Рассмотрим свойства двух соединений водорода с кислородом — воды и пероксида (перекиси) водорода.

Вода H_2O — самое распространенное водородное соединение на Земле. Это — единственное химическое соединение, которое в природных условиях существует во всех трех агрегатных состояниях (рис. 6.4). Вода — бесцветная жидкость, без вкуса и запаха. $t_{\text{пл}} = 0^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 100^\circ\text{C}$, $\rho = 1,00 \text{ г/см}^3$ при 4°C . Молекула воды полярна, ее дипольный момент $\mu = 1,84 \text{ Д}$. Вода — полярный растворитель, ее диэлектрическая постоянная $\epsilon_{298} = 78,4$. Вода хорошо растворяет вещества с ионным и ковалентным полярным типом связи.

Свойства жидкой воды и льда во многом определяются большим числом водородных связей в их структуре (рис. 6.5). Так, низкая плотность льда обусловлена пустотами в его кристаллической структуре. В этих пустотах могут размещаться небольшие молекулы типа CH_4 , образуя газовые гидраты. В виде таких гидратов

огромные количества природного газа находятся на дне Мирового океана на глубине нескольких километров.

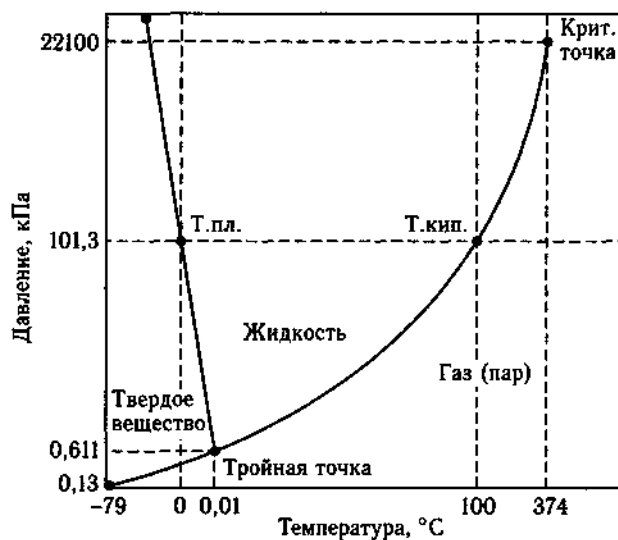


Рис. 6.4. Фазовая диаграмма воды

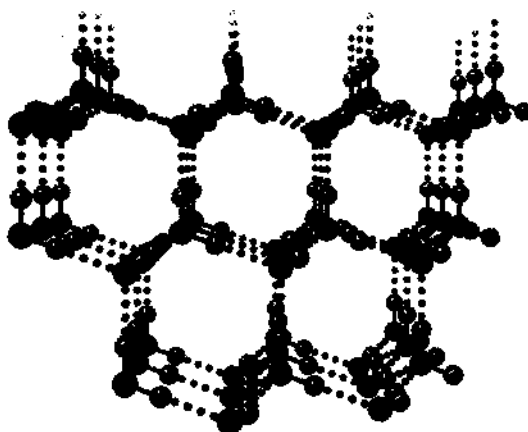
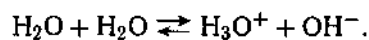


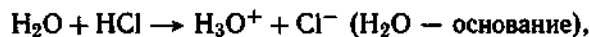
Рис. 6.5. Структура водородных связей в твердой воде

Химические свойства воды. Вода участвует в огромном числе химических реакций в качестве растворителя, реагента или продукта. Вода — амфотерное соединение, она проявляет свойства слабой кислоты и слабого основания. Это отчетливо видно в реакции автопротолиза, где одна молекула (кислота) отдает протон, а другая (основание) принимает его:

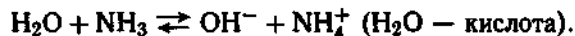


Это равновесие сильно смещено влево, константа равновесия $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$, поэтому вода считается слабым электролитом.

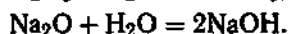
Основные свойства воды проявляются при диссоциации кислот в водном растворе:



а кислотные — при диссоциации оснований:



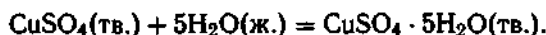
Амфотерные свойства воды проявляются и в том, что она реагирует как с кислотными, так и с щелочными оксидами:



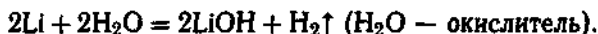
Вода реагирует с солями: некоторые из них, образованные слабыми кислотами и слабыми основаниями, при взаимодействии с водой необратимо гидролизуются:



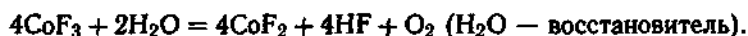
Со многими солями вода образует кристаллогидраты:



Вода может быть как окислителем, так и восстановителем. Окислительные свойства воды связаны с атомом водорода в степени окисления +1 и проявляются в реакциях с активными металлами



Восстановительные свойства для воды менее характерны. Для того, чтобы окислить атом кислорода в степени окисления -2, надо использовать очень сильные окислители, например CoF_3 :

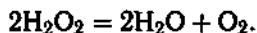


Разложение воды на простые вещества



возможно под действием электрического тока или при освещении в присутствии фотокатализаторов.

Пероксид (перекись) водорода H_2O_2 — бледно-голубая, почти бесцветная жидкость, довольно неустойчивая, способная при освещении и в присутствии катализатора разлагаться с выделением кислорода:



Для предотвращения распада пероксида водорода его растворы обычно хранят в темной посуде. С водой H_2O_2 смешивается в любых соотношениях. В быту используют разбавленный (3%) и более концентрированный (30%) растворы.

Молекула H_2O_2 — неплоская (рис. 6.6), содержит так называемый кислородный мостик $-\text{O}-\text{O}-$, характерный для перекисных соединений.

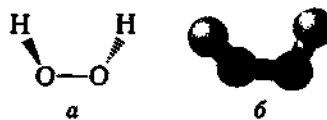
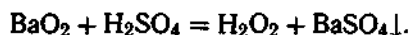


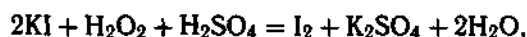
Рис. 6.6. Структурная формула (а) и модель молекулы (б) пероксида водорода

Основной способ получения пероксида водорода в лаборатории — обменная реакция между пероксидом бария и концентрированной серной кислотой:

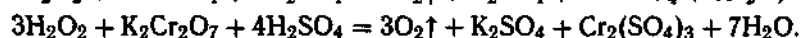
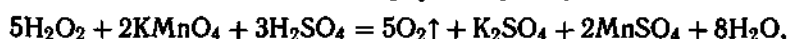


В пероксиде водорода кислород находится в промежуточной степени окисления -1 , поэтому H_2O_2 может проявлять свойства как окислителя, так и восстановителя, причем окислительные свойства для нее намного более характерны.

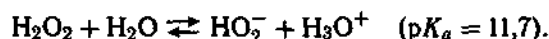
Пероксид водорода — очень сильный окислитель ($2\text{O}^{-1} + 2\text{e} \rightarrow 2\text{O}^{-2}$). В реакциях с восстановителями H_2O_2 превращается в H_2O по схеме: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2[\text{H}] \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$



В реакциях с окислителями H_2O_2 является восстановителем ($2\text{O}^{-1} - 2\text{e} \rightarrow \text{O}_2$) и превращается в O_2 по схеме: $\text{H}_2\text{O}_2 + [\text{O}] \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$



Кислотно-основные свойства для пероксида водорода не характерны. Все же, в водном растворе он является очень слабой кислотой:



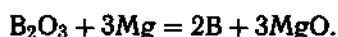
Формально солями пероксида водорода являются пероксиды щелочных металлов и бария: Na_2O_2 , BaO_2 .

§ 6.2. НЕМЕТАЛЛЫ III (13) И IV (14) ГРУППЫ — БОР, УГЛЕРОД, КРЕМНИЙ

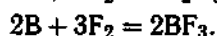
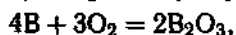
Неметаллы III (13) и IV (14) группы — бор В, углерод С и кремний Si — имеют между собой много общего. Во-первых, они относятся к p -элементам, так как у них на валентном уровне есть p -электроны. Электронные конфигурации: В — $2s^2 2p^1$, С — $2s^2 2p^2$, Si — $3s^2 3p^2$. Все три элемента могут образовывать длинные последовательности прочных ковалентных связей, поэтому простые вещества имеют атомное строение и благодаря этому нелетучи и тугоплавки. Химически все простые вещества довольно инертны: нерастворимы в обычных кислотах, не реагируют с водородом, но реагируют с сильными окислителями — O_2 , F_2 , концентрированной HNO_3 . Простые вещества способны проявлять свойства восстановителей.

Рассмотрим свойства этих элементов и их соединений по отдельности.

Бор В. Простое вещество существует в виде аморфной и кристаллической модификаций. Кристаллический бор — серо-черный, с металлическим блеском, обладает очень высокой твердостью — почти такой же, как у алмаза. Бор получают восстановлением оксида бора (III) магнием при нагревании:



В обычных условиях бор очень инертен, а при нагревании может реагировать с сильными окислителями:



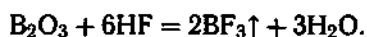
Оксид бора B_2O_3 существует в двух модификациях: стекловидной и кристаллической. Его получают обезвоживанием ортоборной кислоты:



Оксид бора — кислотный оксид. Он медленно реагирует с водой, образуя очень слабую борную кислоту:



Оксид бора растворяется в плавиковой кислоте с образованием фторида бора:



Ортоборная (борная) кислота H_3BO_3 — белые кристаллы, растворимые в воде. Ее получают действием сильных кислот на тетраборат натрия (буру):



H_3BO_3 — очень слабая одноосновная кислота. При нагревании теряет воду и переходит сначала в HBO_2 , затем — в B_2O_3 .

Интересной структурой обладают соединения бора с водородом — бораны. Это вещества молекулярного строения, в которых реализуется необычный тип связи — многоцентровая. Рассмотрим ее на примере простейшего водородного соединения бора — диборана B_2H_6 (рис. 6.7). Его молекула состоит из двух фрагментов BH_2 с обычными ковалентными связями, соединенных двумя мостиковыми атомами водорода. Из трех валентных электронов каждого атома бора два идут на образование связей $B-H$ в BH_2 , а третий остается для дополнительного связывания. Два мостиковых атома водорода добавляют еще два электрона. Таким образом, четыре электрона осуществляют две связи $B-H-B$. Эти связи называют «мостиковыми», или трехцентровыми двухэлектронными, так как два электрона осуществляют связь трех атомов. Мостиковая связь слабее обычной ковалентной связи $B-H$. В более сложных боранах B_5H_9 и $B_{10}H_{14}$ наряду со связями $B-H-B$ осуществляются и гомоядерные трехцентровые связи $B-B-B$.

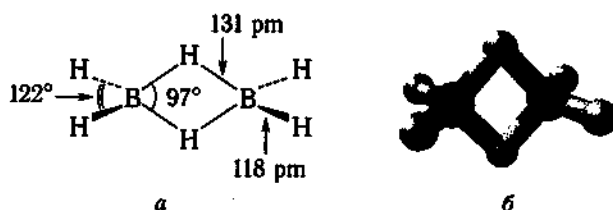


Рис. 6.7. Структурная формула (а) и модель молекулы (б) диборана B_2H_6

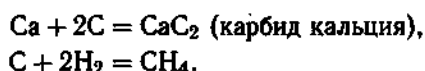
Бор используют в качестве компонента коррозионностойких и жаропрочных сплавов, производстве специальных сортов стекла, эмалей. В последние годы получено много новых керамических материалов на основе карбида бора B_4C ; изделия из них обладают большой износостойкостью.

Углерод С — первый элемент IV (14) группы. Атом углерода в соединениях может проявлять все степени окисления от -4 до $+4$. В природе углерод существует в виде двух аллотропных форм (см. рис. 1.4). 1. Алмаз — самое твердое вещество в природе. Атомы углерода в алмазе находятся в состоянии sp^3 -гибридизации и

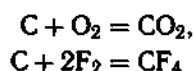
образуют атомную кристаллическую решетку с прочными ковалентными связями. 2. Графит — слоистое кристаллическое вещество, жирное на ощупь. Атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации и образуют слои из шестичленных колец. В отличие от алмаза, который является изолятором, графит проводит электрический ток. Графит — наиболее устойчивая при обычных условиях аллотропная форма углерода. Искусственные аллотропные формы углерода — фуллерены и углеродные нанотрубки — имеют молекулярное строение (см. рис. 1.5).

Применение алмаза в технике связано в первую очередь с его твердостью. Технические алмазы используют для резки стекла. С помощью алмазных наконечников бурят горные породы, сверлят и режут металлы и камни. Из порошка графита прессованием получают электроды, грифели для карандашей, мелко измельченный графит входит в состав красок. Смешанный с машинным маслом, графит является хорошим смазочным материалом. Высокая жаропрочность позволяет использовать графит для изготовления литейных форм, облицовки внутренних поверхностей печей. Из смеси графита и глины изготавливают тигли, используемые для выплавки металлов. Благодаря способности замедлять и поглощать нейтроны, графит используют в атомных реакторах. Все аллотропные формы углерода обладают хорошими адсорбционными свойствами и способны поглощать довольно большие количества различных газообразных веществ.

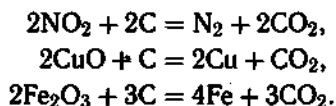
В химических реакциях углерод быть как окислителем, так и восстановителем. Окислительные свойства углерод проявляет только в реакциях с металлами и с водородом:



Наиболее характерны для углерода восстановительные свойства, которые он проявляет в реакциях с неметаллами:

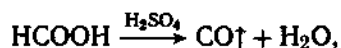


и оксидами металлов и неметаллов, отнимая у них кислород при нагревании:



Последняя реакция — одна из самых многотоннажных промышленных реакций. С ее помощью ежегодно получают более 2 млрд. тонн чугуна и стали.

Оксид углерода (II) CO — угарный газ. В этой молекуле связь между атомами — тройная: $\text{C}\equiv\text{O}$. Оксид углерода (II) — газ без цвета и запаха, плохо растворим в воде, сильно ядовит. В лаборатории его получают обезвоживанием муравьиной кислоты:



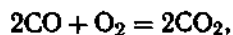
или нагреванием цинка с карбонатом кальция:



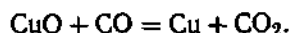
промышленный способ:



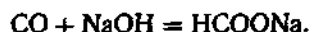
CO — сильный восстановитель. Он легко окисляется кислородом воздуха:



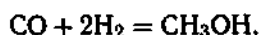
а также отнимает кислород у оксидов металлов:



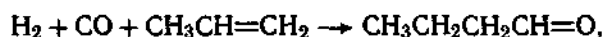
CO часто называют несолеобразующим оксидом, хотя формально (по степени окисления C^{+2}) ему соответствует муравьиная кислота HCOOH . Эта связь подтверждается и реакцией CO с расплавленными щелочами, при которой образуются соли муравьиной кислоты — формиаты:



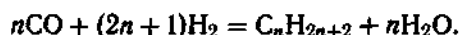
Смесь CO и H_2 называют синтез-газом, это — ценное промышленное сырье для производства органических веществ. Применяя различные катализаторы и условия синтеза, из него получают метанол:



альдегиды:



дизельное топливо (смесь алканов):



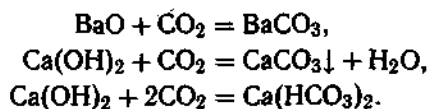
Оксид углерода (IV) CO_2 — углекислый газ. Молекула CO_2 линейная, с двумя двойными связями: $\text{O}=\text{C}=\text{O}$. CO_2 — газ без цвета и запаха, растворим в воде. Его получают из карбоната кальция — в промышленности прокаливанием:



а в лаборатории — действием сильных кислот:

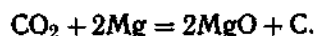


CO_2 — типичный кислотный оксид. Он реагирует с основными оксидами и основаниями, образуя соли угольной кислоты:



Вторая реакция, которая приводит к помутнению известковой воды, является качественной на CO_2 .

CO_2 — слабый окислитель, при нагревании реагирует с активными металлами. Магний горит в атмосфере углекислого газа:



CO_2 — один из парниковых газов. Так называют газы, прозрачные в видимом диапазоне, но хорошо поглощающие ближнее ИК-излучение. Они частично задерживают тепловое излучение Земли. Повышенное содержание этих газов в атмосфере приводит к нарушению баланса между поглощенным Землей солнечным излучением и тепловым излучением, которое она испускает в космическое пространство. В результате температура поверхности Земли медленно повышается, что приводит к сдвигу многочисленных равновесий в экосистеме, причем последствия этих сдвигов человечество пока надежно предсказать не в состоянии.

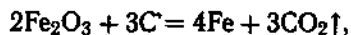


Рис. 6.8. Круговорот CO_2 в земной коре

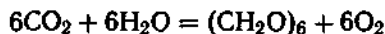
Превращения CO_2 в земной коре показаны на рис. 6.8. Основные источники CO_2 — процессы метаболизма растений и животных, реакции сгорания, как природные, так и промышленные, а также промышленные реакции — разложение CaCO_3 :



производство чугуна и стали

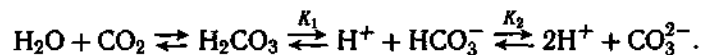


производство цемента и другие. Деятельность человека приводит к тому, что ежегодно в атмосферу выбрасывается более 30 млрд. тонн CO_2 . Основной механизм удаления CO_2 из атмосферы — фотосинтез в бактериях и зеленых растениях:

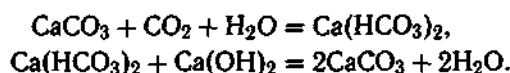


(в этой реакции CO_2 окисляет воду). Современное содержание CO_2 в атмосфере составляет 389 ppm (частей на миллион), или 0,0389%. Это значительно больше, чем было 50 лет назад (310 ppm), однако пока неизвестно, близка ли эта величина к критическому значению, за которым начнутся необратимые изменения климата, или нет.

Углекислый газ — это ангидрид угольной кислоты H_2CO_3 , слабой, неустойчивой двухосновной кислоты. Она образуется при растворении CO_2 в воде:



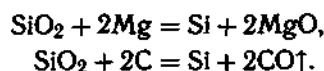
Угольной кислоте соответствуют два ряда солей: средние — карбонаты (CO_3^{2-}) и кислые — гидрокарбонаты (HCO_3^-). Качественная реакция на эти соли — выделение CO_2 при действии на них сильных кислот. Взаимные переходы между карбонатами и гидрокарбонатами осуществляются под действием кислот или оснований:



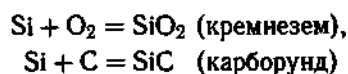
Из солей угольной кислоты наибольшее практическое значение имеют сода Na_2CO_3 и ее кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (кристаллическая сода), поташ K_2CO_3 , мел, известняк и мрамор, имеющие состав CaCO_3 .

Кремний Si — второй по распространенности элемент в земной коре. Простое вещество Si существует в виде двух аллотропных модификаций: кристаллический кремний — темно-серое вещество с металлическим блеском, имеет алмазоподобную структуру с прочными ковалентными связями Si—Si; аморфный кремний — бурый порошок, более реакционноспособен по сравнению с кристаллическим.

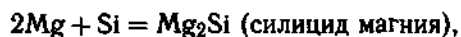
Кремний получают восстановлением оксида кремния (IV) при нагревании с помощью магния или углерода:



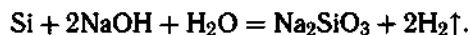
Кремний реагирует с неметаллами:



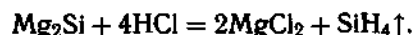
и металлами:



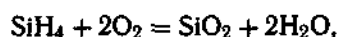
а также растворяется в щелочах:



Силан SiH_4 — простейшее водородное соединение кремния. Это — бесцветный ядовитый газ. Он образуется при действии кислот на силициды металлов:



Силан — сильный восстановитель:



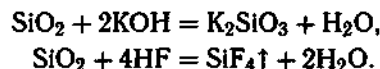
при нагревании распадается на простые вещества:



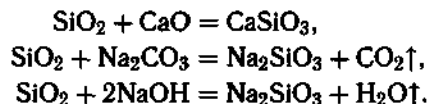
Оксид кремния (кремнезем) SiO_2 — твердое тугоплавкое вещество. Это — главный компонент большинства горных пород. Он образует несколько кристаллических (полиморфных) модификаций — все они имеют каркасное строение и состоят из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, образующих очень прочную *атомную* решетку: Каждый атом кремния в кристаллах окружен четырьмя атомами кислорода, каждый из которых является мостиковым и связывает под разными углами тетраэдры $[\text{SiO}_4]$. В результате образуется непрерывная трехмерная решетка.

При медленном охлаждении расплав кремнезема образует аморфную модификацию — кварцевое стекло. Плотность аморфного стекла равна $2,20 \text{ г/см}^3$ — ниже, чем у всех кристаллических модификаций. Кварцевое стекло практически не расширяется при нагревании, поэтому его используют для изготовления химической посуды и проведения химических реакций при высоких температурах.

Все формы SiO_2 в воде практически нерастворимы, при обычных условиях на них действуют лишь фтор, газообразный фтороводород, растворы щелочей и плавиковая кислота:

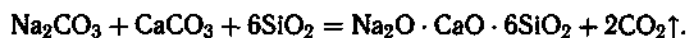


Последняя реакция используется при «травлении» стекла. Оксид кремния — типичный кислотный оксид, поэтому при сплавлении он реагирует с основными оксидами, щелочами и карбонатами с образованием силикатов:



Приведенные выше реакции лежат в основе промышленного получения различных стекол, а также цемента.

Обычное стекло, имеющее примерный состав $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$, получают сплавлением смеси соды, песка и известняка при температуре $\sim 1400^\circ\text{C}$ до полного удаления газов:



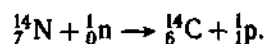
При добавлении оксидов бария, свинца и бора получают специальные сорта стекол — огнеупорные, небьющиеся. Для получения цветных стекол вносят также различные добавки оксидов переходных металлов, например добавка оксида кобальта CoO дает синий цвет, оксида хрома Cr_2O_3 — зеленый, диоксида марганца MnO_2 — розово-фиолетовый.

Кремниевые кислоты получают действием минеральных кислот на растворы силикатов. Состав кремниевых кислот можно выразить общей формулой $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, где x и y — целые числа. При $x = 1$, $y = 1$ получаем H_2SiO_3 — это *мета*кремниевая кислота, самая простая из кремниевых кислот. Из ее солей (силикатов) в воде растворимы только силикаты натрия и калия, называемые «жидким стеклом», остальные силикаты — тугоплавкие, нерастворимые в воде вещества. Растворимые соли кремниевой кислоты, главным образом силикат натрия в виде крепких растворов («жидкое стекло») применяют при производстве огнеупорных цементов, стиральных порошков, глазурей, стекла, для склеивания бумаги. Хлопчатобумажные ткани, пропитанные жидким стеклом, на воздухе не загораются, а лишь медленно тлеют, этим пользовались раньше при приготовлении негоряемых тканей.

§ 6.3. НЕМЕТАЛЛЫ V (15) ГРУППЫ — АЗОТ, ФОСФОР

В V (15) группе к неметаллам относятся два элемента — азот N и фосфор P. Электронная конфигурация внешнего уровня этих элементов — ns^2np^3 ($n = 2$ для N и $n = 3$ для P). Азот проявляет в своих соединениях все степени окисления от -3 до $+5$, для фосфора типичны нечетные степени окисления: -3 , $+1$, $+3$, $+5$. Азот и фосфор играют очень важную роль в живой природе, так как они входят в состав белков и нуклеиновых кислот.

Природный азот состоит из двух изотопов: ^{14}N (99,6%) и ^{15}N (0,4%). Основной изотоп азота играет участие в ядерной реакции под воздействием космических лучей, благодаря которой в атмосфере образуется радиоактивный углерод-14:

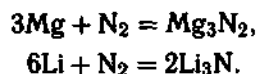


У фосфора — единственный природный изотоп — ^{31}P .

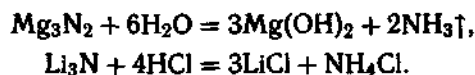
Простые вещества. Азот при обычных условиях — газ без цвета и запаха, состоящий из двухатомных молекул N_2 . Связь между атомами в этой молекуле — тройная: $\text{N} \equiv \text{N}$. Азот — основной компонент воздуха (78% по объему).

Для фосфора известен целый ряд твердых аллотропных модификаций. Главные из них — *белый*, *красный* и *черный* фосфор, которые при определенных условиях могут превращаться друг в друга. Белый фосфор — твердое легкоплавкое вещество, состоящее из молекул P_4 . Красный фосфор — аморфное полимерное вещество, в отличие от белого он неядовит. Черный фосфор — полимерное вещество с металлическим блеском, полупроводник. Черный и красный фосфор получают из белого. Все модификации химически активны (особенно белый) и взаимодействуют со многими веществами, поэтому в свободном состоянии в природе фосфор не встречается, а входит в состав минералов.

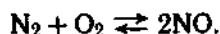
Благодаря прочной химической связи в молекуле N_2 азот химически очень инертен, он не реагирует ни с кислотами, ни с основаниями, а взаимодействует только с активными веществами, в частности с металлами:



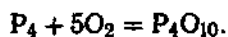
При этом образуются соединения металлов с азотом — нитриды, которые гидролизуются водой и кислотами с образованием аммиака или солей аммония:



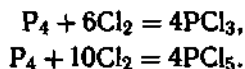
Чтобы азот вступил в химическую реакцию с неметаллами, необходима его активация. Так, с кислородом азот взаимодействует только при электрическом разряде или при сильном нагревании:



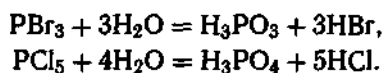
Из трех модификаций фосфора наиболее активным является белый фосфор. Уже при комнатной температуре он самовоспламеняется, образуя оксид фосфора (V):



Так же активно белый фосфор реагирует с галогенами, образуя галогениды трех- или пятивалентного фосфора:



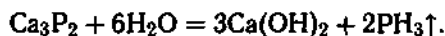
Все галогениды фосфора гидролизуются водой с образованием фосфористой или фосфорной кислоты и галогеноводорода:



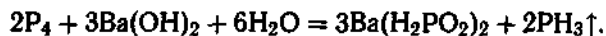
Так же, как и азот, фосфор реагирует с металлами, образуя *фосфиды*:



которые, как и нитриды, легко разлагаются водой или кислотами с образованием фосфина PH_3 :

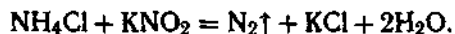


Белый фосфор реагирует с горячими растворами щелочей, образуя фосфин и *гипофосфиты*, например, $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$:

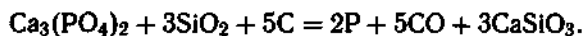


Это — реакция диспропорционирования. Фосфор в ней одновременно является и окислителем ($\text{P}^0 + 3\text{e} \rightarrow \text{P}^{-3}$), и восстановителем ($\text{P}^0 - \text{e} \rightarrow \text{P}^{+1}$).

В промышленности азот получают фракционной перегонкой жидкого воздуха. В лаборатории для этого используют термическое разложение нитрита аммония. Сам нитрит взрывчат, поэтому для получения азота смешивают горячие растворы нитрита калия и хлорида аммония:

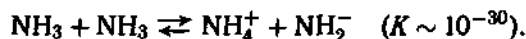


Белый фосфор получают восстановлением фосфата кальция углем в присутствии SiO_2 :



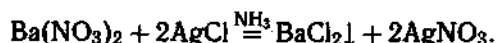
Кремнезем в этой реакции играет роль флюса, связывая окись кальция в легкоплавкий шлак.

Водородные соединения азота и фосфора. Аммиак NH_3 — бесцветный газ, с резким запахом, хорошо растворим в воде. Молекула аммиака представляет собой треугольную пирамиду с атомом азота в вершине. Такое строение обусловлено тем, что атом азота находится в sp^3 -гибридном состоянии: из четырех гибридных орбиталей азота три участвуют в образовании одинарных связей $\text{N}-\text{H}$, а четвертая занята неподеленной электронной парой. Молекулы аммиака полярны, в жидком состоянии они связаны водородными связями. Подобно воде, в жидком NH_3 происходит реакция автопротолиза:



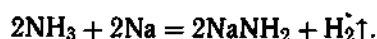
Роль кислот в жидком аммиаке играют соли аммония NH_4^+ , оснований — амид-ионы NH_2^- . Жидкий аммиак — полярный растворитель, он растворяет многие соли и металлы. Растворимость солей в аммиаке зачастую отличается от их растворимости

в воде, поэтому обменные реакции между солями могут протекать в этих двух растворителях по-разному. Так, в жидком NH_3 происходит реакция:



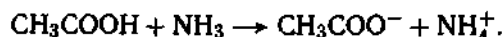
В воде эта реакция протекает в противоположном направлении.

При растворении в жидком аммиаке металлического натрия наблюдается образование ярко-синего раствора, содержащего сольватированные ионы натрия и сольватированные электроны. Кроме чисто физического растворения натрия происходит и его химическое взаимодействие с аммиаком:



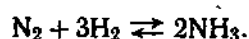
Эта реакция аналогична взаимодействию натрия с водой.

Молекула NH_3 — сильный акцептор протонов, поэтому даже слабые кислоты в жидком аммиаке диссоциируют полностью:



Аммиак прекрасно (лучше всех из газов) растворим в воде — в одном объеме воды при 0°C растворяется 1200 объемов NH_3 , а при комнатной температуре (25°C) — 600 объемов.

В промышленности аммиак получают непосредственно из водорода и азота по методу Габера:



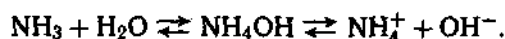
Для смещения равновесия в сторону образования аммиака используется давление 1000 атм, а для ускорения достижения равновесия добавляют металлическое высокодисперсное железо в качестве катализатора и нагревают смесь до температуры $400\text{--}500^\circ\text{C}$. На производство аммиака расходуется больше 1% от всей потребляемой человечеством энергии.

В лаборатории аммиак обычно получают, вытесняя его из солей аммония с помощью щелочей. Для этого нагревают смесь хлорида аммония и гидроксида кальция:

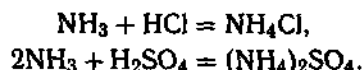


Реакция солей аммония со щелочами с выделением аммиака служит для качественного распознавания ионов аммония.

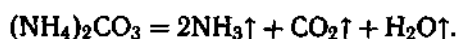
Раствор аммиака в воде имеет щелочную реакцию из-за образования и диссоциации гидроксида аммония:

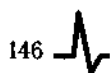


Аммиак — слабое основание ($pK_b = 4,7$), при его взаимодействии с кислотами образуются соли аммония:

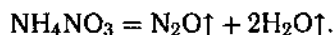


Все соли аммония термически неустойчивы и при нагревании разлагаются. Если соль образована кислотой-неокислителем, то при разложении образуются аммиак и кислота:

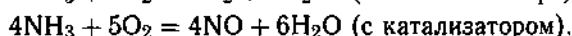




Если соль образована кислотой-окислителем, то при термическом разложении происходит окислительно-восстановительная реакция и вместо аммиака выделяется азот или оксид азота:

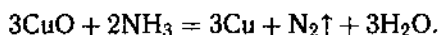


Аммиак проявляет только восстановительные свойства, так как содержит азот в минимальной степени окисления -3 . Взаимодействие аммиака с кислородом может происходить по-разному:



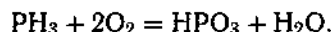
Последняя реакция используется при получении азотной кислоты из аммиака.

Аммиак при нагревании может восстанавливать оксиды металлов до металлов:



Годовое производство NH_3 в мире превышает 100 млн тонн. Его основные количества расходуются на производство азотной кислоты и азотных удобрений: нитрата аммония (аммиачной селитры) NH_4NO_3 , карбамида (мочевины) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, аммофоса (смеси гидро- и дигидрофосфатов аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$).

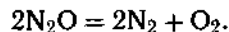
Гидрид фосфора *фосфин* PH_3 сильно отличается по своим свойствам от аммиака. Фосфин — ядовитый газ, это менее устойчивое соединение и более сильный восстановитель, чем NH_3 . Так, на воздухе фосфин самопроизвольно воспламеняется с образованием метафосфорной кислоты:



В отличие от аммиака, PH_3 не обладает основными свойствами и практически не реагирует с кислотами.

Оксиды азота и фосфора. В оксидах азот проявляет степени окисления от $+1$ до $+5$. Все оксиды азота — сильные окислители.

Оксид азота (I) N_2O — «веселящий газ». Это название связано с тем, что оксид является наркотическим средством, и вдыхание его в небольших дозах вызывает конвульсивный смех. Молекула N_2O — линейная, структурная формула $\text{N}=\text{N}=\text{O}$. Оксид азота (I) получают термическим разложением нитрата аммония. N_2O — неустойчивое соединение, при нагревании разлагается:



Благодаря этой реакции N_2O поддерживает горение.

Оксид азота (II) NO — бесцветный газ. В промышленности его получают каталитическим окислением аммиака, а в лаборатории — действием азотной кислоты средней концентрации на различные металлы:

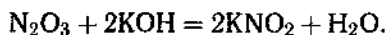


Оксид азота (II) легко, даже при комнатной температуре окисляется галогенами и кислородом:



Оба оксида — и N_2O , и NO — несолеобразующие.

Оксид азота (III) N_2O_3 — кислотный оксид, который реагирует с водой и щелочами, образуя азотистую кислоту HNO_2 или ее соли нитриты:

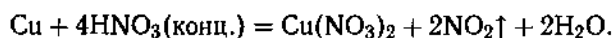


Оксид азота (IV), или *диоксид азота* NO_2 — один из наиболее важных оксидов азота, промежуточный продукт при синтезе азотной кислоты. NO_2 — бурый газ (иногда называемый «лисий хвост») с характерным запахом, очень ядовит. Молекула NO_2 имеет угловую форму. Число электронов в NO_2 нечетно, поэтому вещество парамагнитно. При охлаждении NO_2 димеризуется, превращаясь в легко сжижающийся бесцветный димер N_2O_4 :

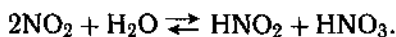


В интервале 21–135°C диоксид азота существует в виде смеси NO_2 и N_2O_4 .

Основной лабораторный способ получения NO_2 — взаимодействие концентрированной азотной кислоты с тяжелыми металлами:



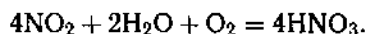
NO_2 — кислотный оксид, он реагирует с водой и щелочами. При растворении в воде на холоде NO_2 обратимо диспропорционирует:



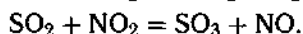
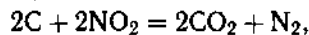
Таким образом, NO_2 можно считать ангидридом сразу двух кислот — азотной и азотистой. При растворении NO_2 в щелочи образуется эквимольная смесь нитрата и нитрита:



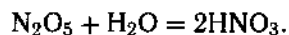
Если NO_2 растворяют в воде в присутствии кислорода, то в растворе образуется только азотная кислота:



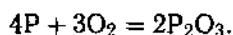
Оксид NO_2 — сильный окислитель, в его парах окисляются многие вещества:



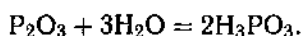
Оксид азота (V) N_2O_5 — белое кристаллическое вещество, кислотный оксид, реагирует с водой и щелочами с образованием азотной кислоты или ее солей:



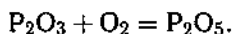
Фосфор образует всего два оксида — P_2O_3 и P_2O_5 . При медленном окислении белого фосфора кислородом образуются белые кристаллы оксида фосфора (III) P_2O_3 (это вещество состоит из молекул P_4O_6)



P_2O_3 — типичный кислотный оксид, при взаимодействии которого с холодной водой образуется соответствующая *фосфористая* кислота:

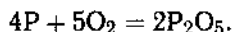


При взаимодействии с кислородом P_2O_3 проявляет восстановительные свойства:

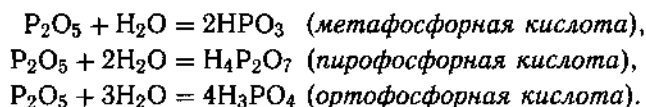




Оксид фосфора (V) описывается простейшей формулой P_2O_5 . На самом деле этот оксид состоит из молекул P_4O_{10} . Он представляет собой твердое белое, очень гигроскопичное вещество. Получают оксид фосфора (V) при сжигании фосфора в избытке кислорода:



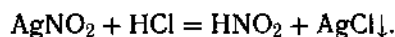
P_2O_5 очень активно взаимодействует с водой, при этом возможно образование различных фосфорных кислот:



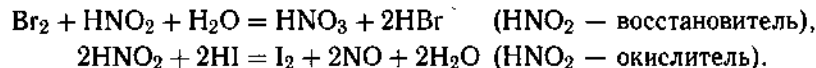
Благодаря большому сродству к воде, P_2O_5 используется как водоотнимающее средство.

P_2O_5 — типичный кислотный оксид, он активно взаимодействует с основными оксидами и основаниями с образованием соответствующих солей.

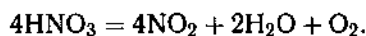
Кислородные кислоты азота и фосфора. *Азотистая кислота* HNO_2 — неустойчивая слабая кислота. Она существует только в водных растворах. Для ее получения используют обменные реакции нитритов с кислотами:



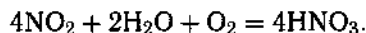
Азотистая кислота — очень активное вещество, она может проявлять свойства как окислителя, так и восстановителя:



Азотная кислота HNO_3 — наиболее широко используемое кислородное соединение азота. В чистом виде азотная кислота — бесцветная жидкость с резким удушливым запахом. Обычно азотная кислота окрашена в бурый цвет из-за частичного разложения и выделения NO_2 :



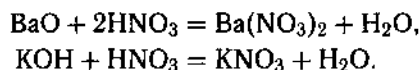
В промышленности азотную кислоту получают растворением NO_2 в воде в присутствии кислорода:



В лаборатории для синтеза азотной кислоты используют обменную реакцию природной селитры с концентрированной серной кислотой:

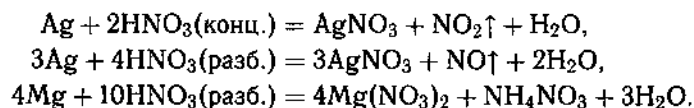


Азотная кислота HNO_3 — очень сильная, поэтому она вступает во все реакции, характерные для кислот:

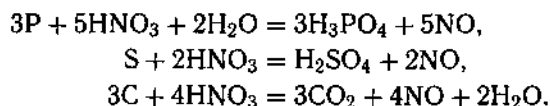


Азотная кислота — очень сильный окислитель. Нитрат-ион NO_3^- , содержащий азот в степени окисления +5, в зависимости от условий (концентрации кислоты, природы восстановителя, температуры) может принимать от одного до восьми электронов и превращаться в NO_2 , NO , N_2O , N_2 и NH_4^+ , соответственно.

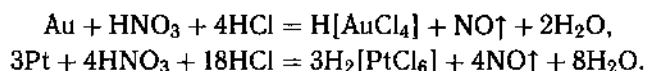
Концентрированная HNO_3 обычно восстанавливается до NO_2 ; если HNO_3 — разбавленная, то продукт ее восстановления определяется степенью разбавления азотной кислоты и активностью восстановителя. Слабые восстановители превращают HNO_3 в NO , сильные — в NH_4NO_3 :



Азотная кислота взаимодействует почти со всеми металлами, за исключением Au, Pt, W. Концентрированная HNO_3 не реагирует при обычных условиях с Fe, Al и Cr из-за образования на поверхности металла плотной оксидной пленки, препятствующей взаимодействию с азотной кислотой. Кроме металлов азотная кислота реагирует со многими неметаллами и сложными веществами, восстанавливаясь до NO или до NO_2 в зависимости от условий проведения реакции:

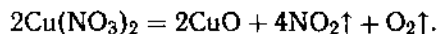


Окислительные свойства азотной кислоты настолько сильны, что с ее помощью можно растворять даже золото, платину и металлы платиновой группы, но эти реакции идут очень медленно. Поэтому для растворения этих металлов готовят «царскую водку» — смесь из одного объема концентрированной HNO_3 и трех объемов концентрированной соляной кислоты:

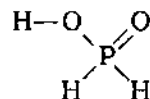


Необходимость использования HCl обусловлена тем, что концентрированная HNO_3 окисляет HCl с образованием атомарного хлора, который является очень сильным окислителем и образует устойчивые хлоридные комплексы металлов.

Соли азотной кислоты — нитраты — хорошо растворимы в воде. При нагревании они все разлагаются. Наиболее характерные продукты разложения — оксид металла, NO_2 и O_2 :

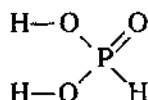


Фосфорноватистая кислота H_3PO_2 — твердое белое вещество, хорошо растворимое в воде, ее структурная формула:

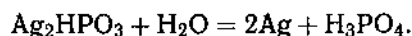


H_3PO_2 — одноосновная кислота средней силы ($\text{p}K_a = 1,1$). Для получения фосфорноватистой кислоты используют обменные реакции между ее солями (гипофосфитами) и серной кислотой. Благодаря низкой степени окисления фосфора (P^{+1}) фосфорноватистая кислота и ее соли — сильные восстановители, с их помощью осаждают переходные металлы из растворов их солей.

Фосфористая кислота H_3PO_3 — бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Структурная формула:

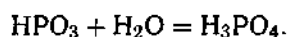


H_3PO_3 — двухосновная кислота средней силы. Фосфористая кислота получается при взаимодействии P_2O_3 с водой или при гидролизе тригалогенидов фосфора. При взаимодействии фосфористой кислоты с нитратом серебра образуется белый осадок фосфита серебра, который при нагревании темнеет из-за образования металлического серебра:



Из приведенной реакции очевидно, что фосфористая кислота и ее соли обладают восстановительными свойствами.

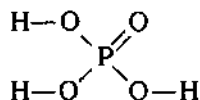
Фосфорные кислоты. При взаимодействии высшего оксида фосфора с водой на холоде образуется *метафосфорная* кислота состава HPO_3 , представляющая собой прозрачную стекловидную массу. При разбавлении метафосфорной кислоты водой и кипячении раствора образуется *ортофосфорная* кислота состава H_3PO_4 :



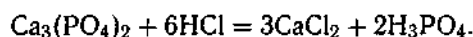
При нагревании ортофосфорной кислоты до $200\text{--}250^\circ\text{C}$ происходит ее обезвоживание, и образуется *пирофосфорная* кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, при дегидратации которой при $400\text{--}500^\circ\text{C}$ вновь образуется метафосфорная кислота:



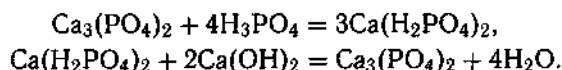
Ортофосфорная кислота H_3PO_4 представляет собой прозрачные кристаллы, расплывающиеся на воздухе, неограниченно растворимые в воде. Она имеет следующее строение:



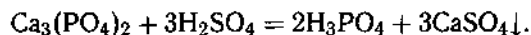
H_3PO_4 — трехосновная кислота, она образует три типа солей: дигидрофосфаты (H_2PO_4^-), гидрофосфаты (HPO_4^{2-}) и фосфаты (PO_4^{3-}). Все растворимые фосфаты гидролизуются, среда растворов — щелочная. Все нерастворимые в воде фосфаты растворимы в сильных кислотах:



Кислые и средние соли фосфорной кислоты могут превращаться друг в друга под действием кислот или щелочей:



В промышленных масштабах фосфорную кислоту получают, вытесняя ее из фосфата кальция:



Образующийся сульфат кальция выпадает в осадок, а кислота остается в растворе.

Главное применение фосфорной кислоты — производство минеральных удобрений. На эти цели ежегодно в мире расходуется более 30 млн тонн H_3PO_4 . Она также применяется в качестве электролита в водородных топливных элементах и в качестве пищевой добавки к безалкогольным напиткам.

Очень велика биологическая роль эфиров фосфорных кислот. Фосфорная кислота за счет образования сложноэфирных групп соединяет между собой остатки рибозы и дезоксирибозы с присоединенными к ним азотистыми основаниями, образуя нуклеиновые кислоты — ДНК и РНК (рис. 6.9). Кислотами они являются именно за счет остатков фосфорной кислоты, каждый из которых может отщеплять один ион H^+ .

Эфиры дифосфорной $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и трифосфорной $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ кислот играют огромную роль в энергетическом балансе живых организмов. Многие биохимические процессы, необходимые для нормальной жизнедеятельности, энергетически невыгодны — они протекают с увеличением энергии Гиббса, поэтому самопроизвольно идти не могут. Необходимая для них энергия выделяется при отщеплении фосфатной групп от АТФ (аденозинтрифосфата) с образованием АДФ (аденозиндифосфата):

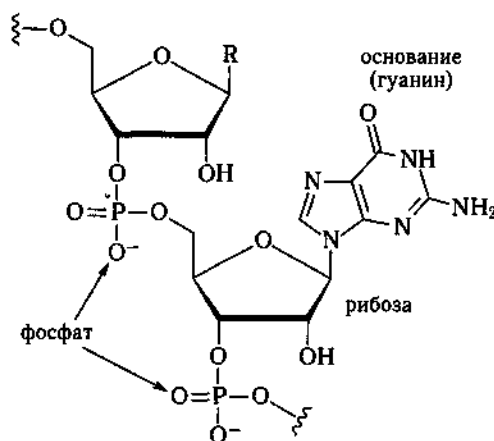
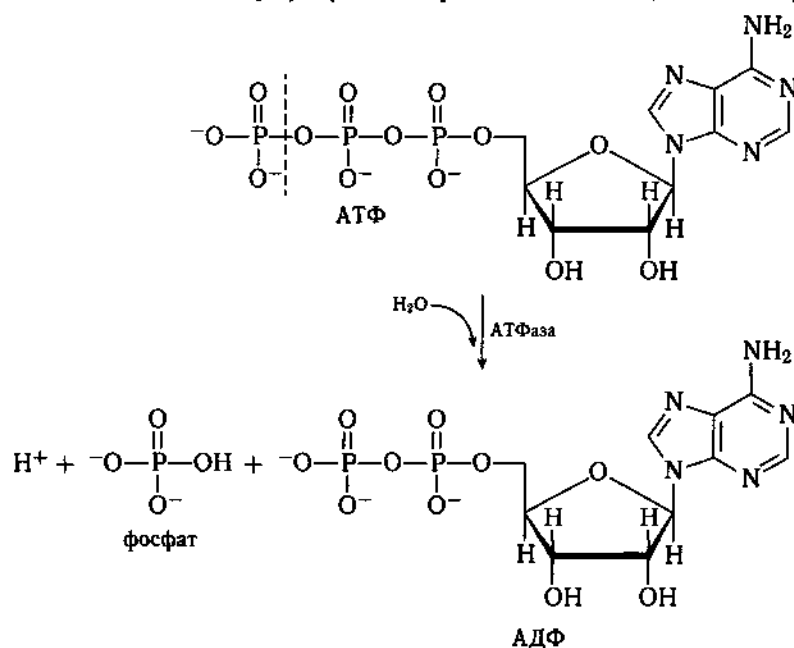


Рис. 6.9. Фрагмент рибонуклеиновой кислоты (РНК). Фосфатные группы находятся в ионизированной форме



Эта реакция происходит при участии катализатора — фермента АТФазы.

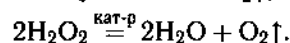
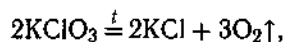
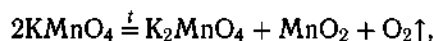
§ 6.4. НЕМЕТАЛЛЫ VI (16) ГРУППЫ — ХАЛЬКОГЕНЫ

Главная подгруппа VI группы (16 группа) содержит элементы-неметаллы кислород O, серу S, селен Se, а также металлоиды теллур Te и радиоактивный металл полоний Po. Электронная конфигурация внешнего уровня всех этих элементов, иногда называемых «халькогенами», — ns^2np^4 . До заполнения внешнего уровня не хватает всего двух электронов, поэтому все эти элементы могут проявлять окислительные свойства. Наибольшей окислительной способностью обладают кислород и сера — типичные неметаллы. Низшая степень окисления всех халькогенов — 2. Все элементы, за исключением кислорода, образуют также соединения, в которых степень окисления равна +4 или +6. Мы рассмотрим только первые два элемента подгруппы — кислород и серу.

Кислород O — самый распространенный элемент на Земле, его масса составляет 49,13% от общей массы земной коры, а также около 90% массы мирового океана. В воздухе содержание O_2 составляет 21% по объему.

Кислород образует два простых вещества: кислород O_2 (газ без цвета и запаха) и озон O_3 (газ с характерным запахом). Поскольку по электроотрицательности кислород уступает только фтору, в соединениях он почти всегда имеет отрицательную степень окисления: —2.

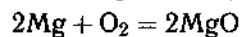
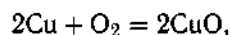
В промышленности кислород получают фракционной перегонкой жидкого воздуха. В лабораторных условиях для получения кислорода используют разложение некоторых солей кислородсодержащих кислот, а также оксидов и пероксидов:



Впервые кислород O_2 был получен К. Шееле в 1773 г. при нагревании селитры. В 1774 г. Дж. Пристли осуществил получение кислорода разложением оксида ртути HgO .

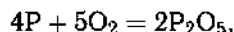
Кислород O_2 — бесцветный газ, без запаха, плохо растворим в воде, жидкий кислород имеет светло-голубой цвет. Молекула O_2 содержит два неспаренных электрона (основное электронное состояние — триплетное), поэтому O_2 проявляет парамагнитные свойства: жидкий кислород притягивается к магниту. В первом возбужденном электронном состоянии O_2 все электроны — спаренные, и кислород диамагнитен — это так называемый *синглетный кислород*. Разность энергий между возбужденным синглетным и обычным триплетным состояниями O_2 составляет около 1 эВ (94 кДж/моль). Благодаря тому, что переход синглет $\rightarrow$ триплет запрещен по симметрии, синглетное электронное состояние кислорода довольно устойчиво. По химической активности синглетный кислород значительно превосходит обычный — это свойство пытаются использовать в онкологии для уничтожения больных клеток.

В силу высокой окислительной способности кислород реагирует с большинством металлов, образуя основные оксиды:

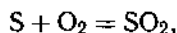


и многими неметаллами, образуя кислотные оксиды.

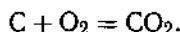
В атмосфере кислорода с ослепительно ярким пламенем сгорает фосфор:



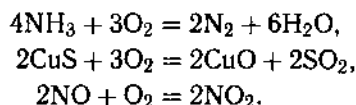
интенсивно, с ярким синим пламенем горит сера:



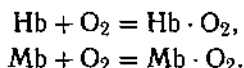
без пламени, постепенно раскаляясь, горит древесный уголь



Кислород реагирует не только с простыми веществами, но и со многими соединениями: сульфидами, гидридами, низшими оксидами:

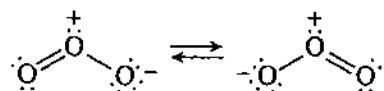


Несмотря на высокую химическую активность, кислород не реагирует ни с кислотами, ни с щелочами. В то же время, он может служить донором электронов и благодаря этому входит в состав некоторых комплексов переходных металлов. Так, в организме кислород образует комплексы с железосодержащими белками гемоглобином и миоглобином:



Молекула гемоглобина может связывать до 4 молекул O_2 , а миоглобина — только одну.

Другая аллотропная модификация кислорода — **озон** O_3 . Молекула озона имеет угловую форму и описывается двумя резонансными структурами:

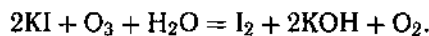


Озон диамагнитен, все электроны в его молекуле — спаренные.

Озон получил свое название от греческих слов «озо» (пахнуть) или «озин» (пахнущий). Действительно, в малых количествах он пахнет свежестью. В лаборатории озон получают пропусканием газообразного кислорода через озонатор (реакция эндотермическая и сильно обратимая; выход озона около 5%):

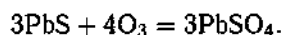


Обнаружить озон в воздухе можно не только по запаху, но и с помощью качественной реакции — взаимодействия с раствором иодида калия:

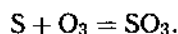


В результате этой реакции образуется иод, который вызывает посинение раствора, содержащего крахмал. С кислородом аналогичная реакция не идет.

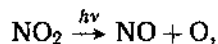
Озон — очень сильный окислитель, значительно сильнее кислорода. Он способен окислять сульфиды металлов до сульфатов. Очень наглядной является реакция окисления сульфида свинца в сульфат, так как при этом наблюдается изменение цвета с черного на белый:



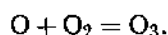
Озон окисляет большинство металлов (кроме благородных) и многие неметаллы до оксидов, соответствующих их высшей степени окисления:



Благодаря своей химической активности озон очень ядовит. Его предельно допустимая концентрация в воздухе по американским стандартам составляет 125 частей на миллиард (ppb). При концентрации в воздухе от 0,1 до 1 ppb (миллионных долей) он вызывает головную боль и раздражение слизистых оболочек. В мегаполисах, загрязненных выхлопными газами, озон образуется на ярком солнечном свете. Свет вызывает фотохимическое разложение диоксида азота с образованием атомарного кислорода:

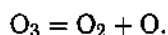


который присоединяется к молекуле O_2 , давая молекулу озона:



Озон в последнее время стали использовать для очистки воды в бассейнах. Он действительно хорошо обеззараживает воду, однако в из-за его ядовитости для полного разложения непрореагировавшего озона необходимо использовать специальные катализаторы.

В верхних слоях атмосферы, в стратосфере, на высоте от 12 до 50 км образуется так называемый озоновый слой, который представляет собой естественный ультрафиолетовый фильтр, поглощающий ультрафиолетовое излучение Солнца до того, как оно достигнет поверхности Земли. При содержании озона в этом слое всего несколько ppb, он задерживает 95-98% всего УФ-излучения. Поглощая УФ-излучение, озон разлагается:



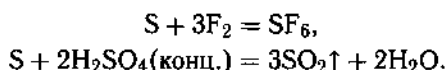
Присутствие атомов и молекул — свободных радикалов (Cl, NO и др.) ускоряет разложение озона и приводит к уменьшению толщины озонового слоя.

Сера S встречается в природе в виде залежей самородной серы, сульфидов (в рудах и нефти) и сульфатов (в рудах, в морской и речной воде). Сера образует больше 30 аллотропных форм. В обычных условиях устойчива ромбическая сера — твердое вещество желтого цвета, кроме нее существуют сера моноклинная, состоящая из циклических молекул S_8 , и пластическая.

Промышленный метод получения серы основан на ее выплавлении из руды с помощью водяного пара. В лаборатории для получения серы используют неполное окисление сероводорода:

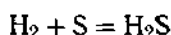


Сера — довольно активный неметалл. В сравнительно мягких условиях при комнатной температуре она реагирует со фтором, хлором и концентрированными кислотами — окислителями (HNO_3 , H_2SO_4):

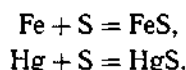


На воздухе сера горит, образуя SO_2 . Во всех указанных реакциях сера является восстановителем.

Окислительные свойства сера проявляет в реакциях с водородом

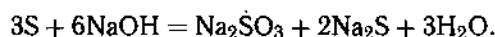


и металлами:



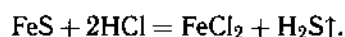
Для реакций с большинством металлов серу необходимо предварительно расплавлять и проводить реакции при повышенных температурах. Ртуть — единственный металл, с которым сера взаимодействует уже при комнатной температуре. Этим пользуются в лабораториях для удаления разлитой ртути, пары которой очень токсичны.

Сера при нагревании растворяется в щелочах, при этом происходит реакция диспропорционирования:

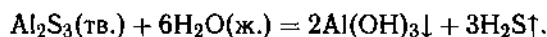


Сера широко используется в химическом синтезе для получения H_2SO_4 , вулканизации резины; в производстве пороха, инсектицидов и фунгицидов.

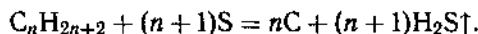
Сероводород. Сульфиды. В этих соединениях сера имеет низшую степень окисления — 2. Сероводород H_2S — бесцветный и очень токсичный газ с запахом тухлых яиц. При пропускании тока водорода над расплавленной серой происходит обратимая реакция с очень малым выходом сероводорода. Поэтому обычно в лаборатории его получают действием разбавленных кислот на сульфиды:



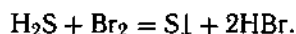
Такой сероводород загрязнен примесью H_2 , для получения более чистого сероводорода сульфид алюминия гидролизуют холодной водой:



Старинный способ получения сероводорода — нагревание парафина (смеси твердых алканов) с серой:



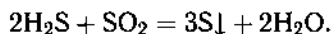
Так как сера в H_2S имеет низшую возможную степень, сероводород проявляет сильные восстановительные свойства. Кроме кислорода он легко окисляется галогенами:



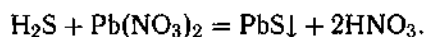
Раствор сероводорода в воде — это слабая двухосновная кислота, очень незначительно диссоциирует даже по первой ступени:



Сероводородная кислота так же, как и сероводород, — типичный восстановитель и вступает во многие реакции, характерные для сероводорода. Она реагирует с Cl_2 , с солями трехвалентного железа, оксидом серы (IV):

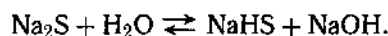


Сероводородная кислота образует два ряда солей: средние — *сульфиды*, кислые — *гидросульфиды*. Большинство из них (за исключением сульфидов аммония, а также щелочных и щелочноземельных металлов) плохо растворимо в воде, многие осадки сульфидов окрашены. Например, при пропускании сероводорода через раствор, содержащий ионы свинца Pb^{2+} , образуется *черный осадок* сульфида свинца:

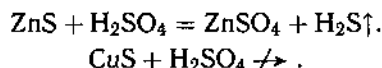


Эту реакцию используют для обнаружения сероводорода или сульфид-ионов.

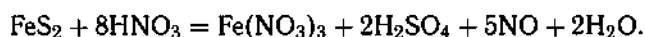
Все растворимые сульфиды сильно гидролизованы:



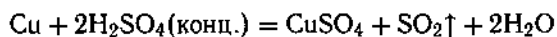
Сульфиды металлов, стоящие в ряду напряжений левее железа (включительно), растворимы в сильных кислотах:



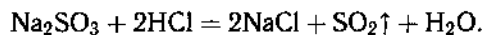
Для растворения нерастворимых в обычных кислотах сульфидов используют концентрированную HNO_3 :



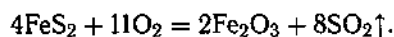
Оксид серы (IV). Сернистая кислота. В этих соединениях сера проявляет промежуточную степень окисления +4. Оксид серы (IV) SO_2 — бесцветный газ с резким запахом, он образуется при сгорании серы и сероводорода на воздухе. В лаборатории его получают взаимодействием многих металлов (чаще всего меди) с *концентрированной* серной кислотой:



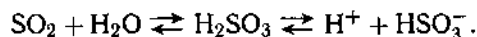
или действием сильных кислот на соли сернистой кислоты:



Также для получения диоксида серы используют обжиг сульфидных минералов, например, дисульфида железа (пирита):



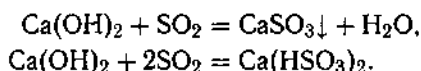
Оксид серы (IV) хорошо растворяется в воде, при этом происходит химическая реакция с образованием слабой неустойчивой *сернистой* кислоты H_2SO_3 :



Сернистая кислота — двухосновная, она образует два вида солей: средние — *сульфиты* и кислые — *гидросульфиты*.

Химические реакции, характерные для SO_2 , сернистой кислоты и ее солей, можно разделить на две группы.

1. Кислотно-основные реакции, протекающие без изменения степени окисления серы:

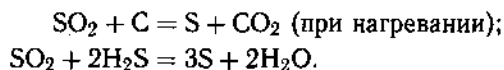


2. Окислительно-восстановительные реакции, где соединения серы со степенью окисления +4 могут проявлять свойства как окислителя, так и восстановителя. При окислении S^{+4} переходит в S^{+6} :



Эта реакция, приводящая к обесцвечиванию раствора перманганата калия, служит для качественного обнаружения SO_2 .

При восстановлении соединения S^{+4} могут переходить в S^0 , например:



Оксид серы (VI). Серная кислота. В этих соединениях сера проявляет высшую степень окисления +6. Оксид серы (VI) SO_3 — ангидрид серной кислоты — бесцветная жидкость при комнатной температуре. SO_3 хорошо растворяется в 100%-й серной кислоте; этот раствор называется олеумом.

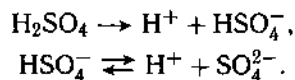
SO_3 получают окислением SO_2 только в присутствии катализатора и при высоком давлении:



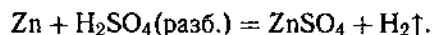
Оксид серы (VI) — очень гигроскопическое вещество, при растворении его в воде образуется серная кислота H_2SO_4 :



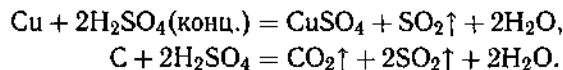
Серная кислота — сильная двухосновная кислота. В воде она диссоциирует ступенчато, образуя *гидросульфат*- и *сульфат*-ионы, причем первая стадия — необратимая, а вторая — обратимая ($\text{pK} \sim 2$):



Окислительные свойства серной кислоты зависят от ее концентрации и типа металла, с которым она взаимодействует. Разбавленная серная кислота окисляет только металлы, стоящие в ряду активности до водорода, за счет ионов H^+ , например:

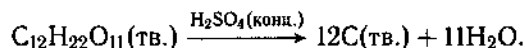


При взаимодействии концентрированной серной кислоты с различными металлами и со многими неметаллами происходит ее восстановление до SO_2 :



Необходимо помнить, что при разбавлении серной кислоты водой выделяется большое количество теплоты. Поэтому для разбавления серной кислоты надо *наливать кислоту в воду, а не наоборот*.

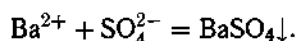
Для концентрированной серной кислоты очень характерны *дегидратирующие* свойства, т. е. способность поглощать влагу из воздуха. При этом она может поглощать не только несвязанную воду, но и удалять ее из сложных химических соединений, например, из углеводов и спиртов. Так, концентрированная серная кислота обугливает бумагу и сахарозу:



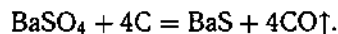
Этанол при нагревании с серной кислотой превращается в этилен:



Серная кислота, как все кислоты, реагирует с основаниями и оксидами, при этом образуются сульфаты или гидросульфаты. Сульфат бария очень плохо растворим в воде, поэтому его образование в виде белого осадка используют как качественную реакцию на сульфат-ион:



В отличие от нерастворимых солей слабых кислот, сульфат бария не растворяется в сильных кислотах. Его можно перевести в растворимую форму прокаливанием с углем:



Основным способом промышленного получения серной кислоты является контактный метод. Он состоит из трех этапов: 1) получение SO_2 сжиганием серы или обжигом сульфидных руд; 2) каталитическое окисление SO_2 до SO_3 ; 3) поглощение SO_3 96%-й серной кислотой с образованием 100%-й кислоты. Для получения олеума SO_3 растворяют в 100%-й серной кислоте.

H_2SO_4 — самое многотоннажное химическое соединение (за исключением воды). Ее ежегодное производство составляет более 160 млн тонн. Больше половины этого количества идет на производство фосфорной кислоты и удобрений. В нефтехимической промышленности серная кислота используется в качестве катализатора.

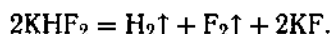
§ 6.5. НЕМЕТАЛЛЫ VII (17) ГРУППЫ — ГАЛОГЕНЫ

Галогены — элементы главной подгруппы VII группы. В эту подгруппу входят элементы фтор F, хлор Cl, бром Br, иод I и астат At. Все элементы, кроме искусственно синтезированного радиоактивного астата, встречаются в природе только в виде солей. Нахождение галогенов в виде простых веществ невозможно из-за их высокой химической активности.

Электронная конфигурация внешнего уровня галогенов ns^2np^5 . Для образования конфигурации инертного газа им недостает одного электрона, поэтому наиболее характерная степень окисления галогенов в соединениях -1 . Самый электроотрицательный элемент периодической системы — фтор не образует соединений, в которых проявлялась бы положительная степень окисления. В то же время для хлора, брома и иода известны степени окисления $+1$, $+3$, $+5$ и $+7$.

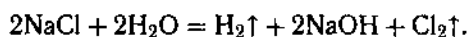
Простые вещества. Все галогены состоят из двухатомных молекул Hal_2 . По мере увеличения атомной массы, от F_2 к I_2 возрастает прочность межмолекулярных связей. При нормальных условиях фтор — бледно-желтый газ, хлор — газ желто-зеленого цвета, бром — красно-коричневая жидкость, йод — серо-черные кристаллы. Все галогены имеют характерный резкий запах и очень ядовиты. Простые вещества — галогены — довольно плохо растворимы в воде (кроме F_2 , который с ней реагирует), поскольку их молекулы неполярны, а вода — полярный растворитель. Гораздо лучше они растворимы в неполярных органических растворителях, например в бензоле и четыреххлористом углероде. Водный раствор брома (бромную воду) широко используют как реагент в органической химии.

Для получения фтора и хлора из их солей в промышленности используют электрохимические процессы. Фтор получают электролизом жидкого фтороводорода, для увеличения электропроводности которого добавляют фторид калия:

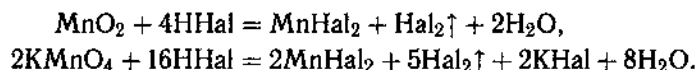


Фтор выделяется на аноде: $2\text{F}^- - 2\text{e} \rightarrow \text{F}_2$.

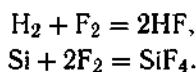
Хлор получают электролизом как расплавов, так и растворов хлоридов, например, хлорида натрия:



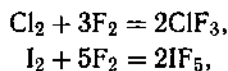
В лабораторных условиях для получения хлора, брома и йода используют окисление галогеноводородных кислот сильными окислителями ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$):



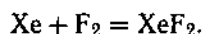
Галогены очень химически активны, причем в ряду $\text{F}_2\text{--Cl}_2\text{--Br}_2\text{--I}_2$ химическая активность уменьшается. Галогены взаимодействуют со многими металлами и неметаллами. Самое большое количество энергии выделяется в реакциях со фтором. Без нагревания фтор реагирует со многими неметаллами (H_2 , S, C, Si, P), например:



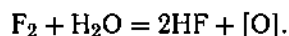
При нагревании фтор способен окислять другие галогены:



которые в образующихся фторидах проявляют нечетные положительные степени окисления от +1 до +7. При облучении фтор способен реагировать даже с инертными газами:



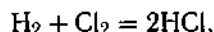
Фтор активно взаимодействует с водой с выделением атомарного кислорода, который затем превращается в O_2 :



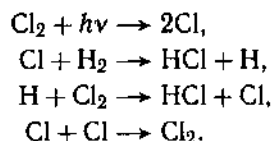
В промышленности молекулярный фтор F_2 используют для разделения изотопов урана в виде фторидов UF_6 и для производства гексафторида серы SF_6 , который

служит в качестве инертной среды в высоковольтных устройствах. С помощью фтора также получают чрезвычайно инертный полимерный материал тефлон $(C_2F_4)_n$.

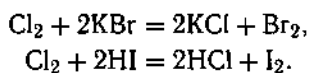
Второй по активности галоген — хлор, в его атмосфере сгорают почти все металлы. Например, металлический натрий горит с образованием $NaCl$. С водородом хлор реагирует очень активно, но только при освещении или нагревании,



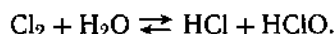
которые необходимы для того, чтобы инициировать цепную реакцию. Цепной механизм включает стадии образования активных частиц — атомов Cl , развитие цепи с поочередным образованием атомов H и Cl и обрыв цепи, при котором активные частицы сталкиваются между собой и образуют устойчивую молекулу:



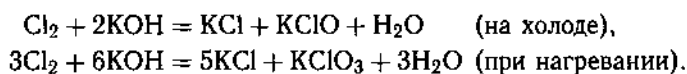
При нагревании хлор вытесняет бром или йод из их соединений с водородом или металлами:



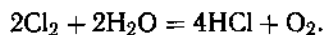
При растворении в воде хлор обратимо реагирует с ней, образуя смесь двух кислот: хлороводородной и хлорноватистой:



Это равновесие сильно смещено влево. Для превращения этой реакции в необратимую необходимо нейтрализовать получающиеся кислоты щелочью, при этом состав продуктов реакции зависит от температуры проведения процесса:

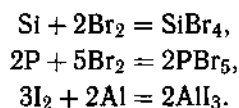


При стоянии хлорной воды на свету из нее выделяется кислород, который образуется при разложении хлорноватистой кислоты:



Хлор Cl_2 применяют в химической промышленности для производства соляной кислоты, пластмасс, растворителей, фармацевтических препаратов и средств бытовой химии.

Бром и йод также активны в реакциях с металлами и неметаллами:

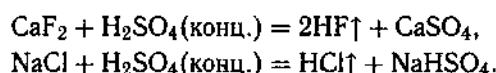


Подобно хлору, бром и йод реагируют с водородом, однако эти реакции протекают только при высоких температурах и сильно обратимы.

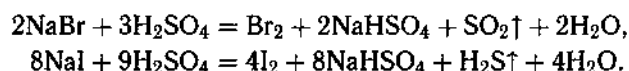
В воде бром растворим плохо (до 4 масс. %), а иод — практически нерастворим. Известный органический реагент «бромная вода» — это разбавленный водный раствор Br_2 .

Галогеноводороды HNaI — соединения с полярной ковалентной связью, полярность которой уменьшается в ряду $\text{HF}-\text{HCl}-\text{HBr}-\text{HI}$ из-за уменьшения электроотрицательности галогена. Все галогеноводороды — газы при обычных условиях; в отличие от галогенов они очень хорошо растворимы в воде (несколько сот объемов на один объем воды).

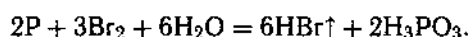
В лаборатории HF и HCl получают действием концентрированной серной кислоты на твердые галогениды:



HBr и HI не удается получить подобным образом, поскольку они окисляются серной кислотой до Br_2 и I_2 :

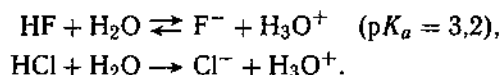


Для их получения осуществляют гидролиз галогенидов фосфора, образующихся при взаимодействии красного фосфора с бромом и иодом, соответственно:

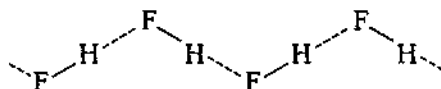


С иодом реакция протекает аналогично.

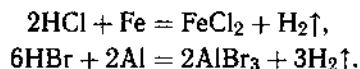
Растворы галогеноводородов в воде представляют собой кислоты. Сила кислот увеличивается от HF к HI . За исключением HF все галогеноводородные кислоты — сильные:



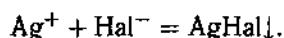
Фтороводородная (плавиковая) кислота — слабая из-за наличия в ней большого количества водородных связей вида



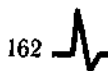
Раствор HCl в воде называют *соляной кислотой*. Галогеноводородные кислоты растворяют металлы с выделением водорода:



Качественная реакция на галогеноводородные кислоты и галогениды — взаимодействие с раствором нитратом серебра:



AgCl выпадает в виде осадка белого цвета, AgBr — желтовато-белого, AgI — ярко-желтого цвета, AgF — растворимое в воде вещество. Все галогениды серебра на

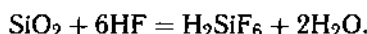


свету разлагаются, образуя серебро и свободный галоген. На таком распаде AgBr основан процесс черно-белой фотографии.

Нерастворимые в воде галогениды серебра можно растворить в водном растворе тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, благодаря образованию растворимого комплекса серебра:



Плавиковая кислота обладает уникальным свойством — она растворяет диоксид кремния, входящий в состав стекла:

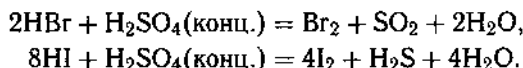


Реакция со стеклом описывается уравнением:



Этот процесс получил название «травление» стекла. Для работы с HF используют посуду из полиэтилена или тефлона.

В галогеноводородных кислотах галоген находится в низшей возможной степени окисления -1 , поэтому все они за исключением HF могут проявлять восстановительные свойства. Сила восстановителей увеличивается в ряду $\text{HF}-\text{HCl}-\text{HBr}-\text{HI}$:

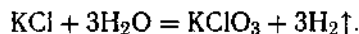


Кислородсодержащие соединения галогенов. Все галогены кроме фтора проявляют в своих кислородных соединениях разнообразные положительные степени окисления от $+1$ до $+7$. Фтор во всех известных кислородных соединениях проявляет степень окисления только -1 .

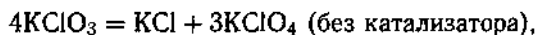
Самые характерные соединения кислородные соединения галогенов — оксиды, кислоты состава HNaIO_n ($n = 1, 2, 3, 4$) и их соли. Наибольшее значение среди этих соединений имеет калиевая соль хлорноватой кислоты KClO_3 — так называемая бертолетова соль. Ее получают, пропуская хлор в горячий раствор гидроксида калия:



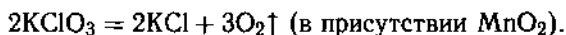
или проводя электролиз горячего раствора хлорида калия:



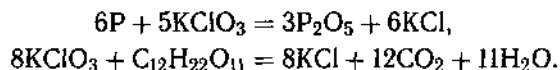
Хлорат калия — очень сильный окислитель. При нагревании эта соль разлагается, причем в отсутствие катализатора происходит диспропорционирование:



а с катализатором — выделение кислорода:

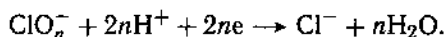


При нагревании с бертолетовой солью многие вещества сгорают в выделяющемся из нее кислороде:



Смесь KClO_3 с сахаром, пропитанная серной кислотой, воспламеняется уже при обычной температуре без поджигания.

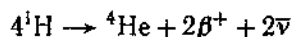
Все остальные кислородсодержащие соединения галогенов — также очень сильные окислители, особенно в кислых растворах. Как правило, они восстанавливаются до галогенид-ионов:



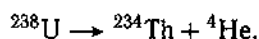
§ 6.6. НЕМЕТАЛЛЫ VIII (18) ГРУППЫ — БЛАГОРОДНЫЕ ГАЗЫ

Благородными (инертными) газами называют элементы главной подгруппы VIII группы периодической системы: гелий He, неон Ne, аргон Ar, криптон Kr, ксенон Xe и радон Rn (радиоактивный элемент). К ним же относится открытый в 2002 г. 118-й элемент периодической системы. Каждый благородный газ завершает соответствующий период в периодической системе и имеет устойчивый, полностью завершённый внешний электронный уровень $ns^2 np^6$.

Все благородные газы входят в состав воздуха. В 1 м^3 воздуха содержится 9,3 л аргона, 18 мл неона, 5 мл гелия, 1 мл криптона и 0,09 мл ксенона. После водорода гелий является самым распространённым элементом во Вселенной. Солнце примерно на 10% состоит из гелия, который образуется из водорода по реакции ядерного синтеза:



(β^+ — позитрон, $\bar{\nu}$ — антинейтрино). В спектре излучения Солнца довольно интенсивно проявляются линии гелия, которые были впервые обнаружены в 1868 г. На Земле гелий был найден только в 1895 г. при спектральном анализе газов, выделяющихся при растворении в кислотах минерала клевеита U_2O_3 . Уран, входящий в состав минерала, самопроизвольно распадается по уравнению:



Если ядра урана распадаются в объёме образца, то образующийся гелий застревает в пустотах кристаллической решетки и освобождается при растворении образца. Остальные благородные газы были выделены из воздуха (это — основной способ их получения). Первым был открыт аргон. В 1893 г. У. Рамзай и Д. Рэлей обратили внимание на то, что один литр азота, выделенного из воздуха, весит 1,257 г, а литр азота, полученного химическим путем, например разложением нитрита аммония, весит при этих же условиях 1,251 г. Этот результат означал, что азот из воздуха содержит примесь более тяжелого газа, который был выделен путем удаления азота и назван аргоном (от греч. *недеятельный*).

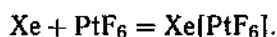
Все благородные газы состоят из одноатомных молекул. При обычных условиях — это газы без цвета и запаха, плохо растворимые в воде. Их температуры плавления и кипения возрастают с увеличением атомного номера.

Уникальными физическими свойствами обладает гелий. Во-первых, это — единственное из известных в природе веществ, которое остается жидким при самых низких температурах, вплоть до 0 К. Он кристаллизуется только под давлением 25 атм. Во-вторых, гелий имеет самую низкую из всех веществ температуру кипения. Наконец, самое интересное свойство гелия — сверхтекучесть. При температурах ниже 2,2 К жидкий ^4He существует в виде смеси двух жидкостей, одна из которых

имеет обычные свойства, а другая — аномальные. Сверхтекучая компонента жидкого гелия имеет практически нулевую вязкость (в 10 млрд. раз меньше, чем у воды). Это вещество способно просачиваться через мельчайшие отверстия в пористом сосуде, оно самопроизвольно вытекает из непористого сосуда, поднимаясь вверх по его стенкам, и обладает сверхвысокой теплопроводностью.

Соединения благородных газов. В связи с завершенностью внешнего электронного уровня благородные газы чрезвычайно химически инертны. До 1962 г. считалось, что они вообще не образуют химических соединений. Известны были только кристаллогидраты постоянного состава $\text{Ar} \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Kr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, в которых атомы благородных газов занимают пустоты в структуре льда.

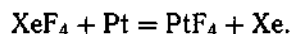
Первое химическое соединение ксенона получил канадский химик Нил Барлетт (1932–2008). Он окислил ксенон гексафторидом платины:



Вслед за этой реакцией Барлетт осуществил реакцию ксенона с фтором. Оказалось, что ксенон хорошо реагирует с фтором при нагревании в стеклянном сосуде, при этом образуется смесь фторидов.

В настоящее время известно довольно много соединений благородных газов — большинство для ксенона, меньше — для криптона и радона: все они содержат электроотрицательные атомы фтора или кислорода. Характерные степени окисления благородных газов в соединениях: +2, +4, +6, +8. Все эти соединения — очень сильные окислители.

Фториды ксенона XeF_2 , XeF_4 и XeF_6 образуются из простых веществ при нагревании или под действием дневного света. Все они представляют собой бесцветные кристаллы. При нагревании они отдают фтор, поэтому используются как фторирующие реагенты:



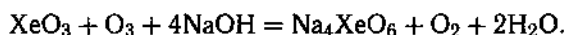
Водой все фториды ксенона гидролизуются, причем гидролиз имеет окислительно-восстановительный характер:



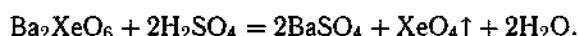
Оксид ксенона (VI) XeO_3 — белое, нелетучее, очень взрывоопасное вещество, хорошо растворимо в воде, причем раствор имеет слабокислую среду за счет реакций:



При действии озона на щелочной раствор XeO_3 образуется соль ксеноновой кислоты, в которой ксенон имеет степень окисления +8:



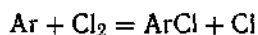
Оксид ксенона (VIII) XeO_4 может быть получен при взаимодействии перкссената бария с безводной серной кислотой при низких температурах:



XeO_4 — бесцветный газ, который очень взрывоопасен.

Из соединений других благородных газов известны KrF_2 , KrF_4 , RnF_2 , RnF_4 , RnF_6 , RnO_3 . Химические соединения гелия, неона и аргона существуют в виде так

называемых эксимерных молекул, т. е. молекул, у которых устойчивы возбужденные электронные состояния и неустойчиво основное состояние. Например, при электрическом возбуждении смеси аргона и хлора возможна газофазная реакция



с образованием эксимерной молекулы ArCl . Аналогично, при реакциях возбужденных атомов благородных газов можно получить целый набор двухатомных молекул, таких как He_2 , HeNe , Ne_2 , NeCl , NeF , HeCl , ArF и т. д. Все эти молекулы неустойчивы и не могут быть выделены в виде индивидуальных веществ, однако их можно зарегистрировать и изучить строение молекул с помощью спектроскопических методов. Более того, электронные переходы в эксимерных молекулах используются для получения УФ-излучения в эксимерных лазерах.

Благодаря своим необычным физическим и химическим свойствам, благородные газы широко применяются в технике и в научных исследованиях. Жидкий гелий используют в лабораторных исследованиях для получения сверхнизких температур (ниже 4 К). Смесь 80% гелия и 20% кислорода — так называемый гелиокс — представляет собой искусственную атмосферу для дыхания водолазов. Гелий — самый легкий после водорода газ, поэтому его часто используют для наполнения дирижаблей, аэростатов и зондов.

Неон, аргон, криптон и ксенон используют в светотехнике для производства газоразрядных трубок. Аргон — самый дешевый из благородных газов. Поэтому именно его используют в тех случаях, когда необходимо создать инертную атмосферу, например при проведении химических реакций, продукты которых реагируют с кислородом воздуха.

Коротко о главном

1. Неметаллы в длинном варианте периодической системы элементов занимают правый верхний угол (13–18 группы).
2. Характерные свойства неметаллов — высокие потенциалы ионизации и электроотрицательности атомов. Наибольшая электроотрицательность в каждом периоде — у галогена, высший потенциал ионизации — у благородного газа.
3. Простые вещества-неметаллы имеют атомное или молекулярное строение. Они плохо проводят тепло и электричество.
4. Для неметаллов характерны окислительные свойства. Их водородные соединения летучи. Оксиды неметаллов имеют кислотный характер, гидроксиды проявляют свойства кислот. Между собой атомы неметаллов образуют ковалентные химические связи, а соединения имеют преимущественно молекулярное строение.
5. Высшая степень окисления неметаллов в соединениях равна n , низшая ($n - 8$), где n — номер группы в коротком варианте периодической системы.
6. В каждом периоде самым активным неметаллом и самым сильным окислителем является галоген (17 группа), а самым инертным неметаллом — благородный (инертный) газ (18 группа).

§ 7.1. ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Из всех известных химических элементов более 90 (т.е. 80% об общего числа) являются металлами. В периодической системе элементы-металлы расположены в начале периодов (*s*- и некоторые *p*-элементы), а также в побочных подгруппах (все *d*- и *f*-элементы). В зависимости от конфигурации валентных электронов, металлы подразделяют на 4 группы: *s*-металлы (щелочные и щелочно-земельные), *p*-металлы, *d*-металлы (переходные металлы) и *f*-металлы (лантаноиды и актиноиды). Благодаря сходству в электронной конфигурации металлы в каждой группе обладают многими похожими свойствами.

В целом, физические и химические свойства металлов меняются в очень широком диапазоне, однако для всех металлов характерен и ряд общих черт:

- высокая по сравнению с неметаллами тепло- и электропроводность;
- низкая электроотрицательность (меньше 2 по шкале Полинга);
- низкая энергия ионизации атомов;
- восстановительные свойства простых веществ;
- способность образовывать катионы M^{n+} , $n = 1-4$.

Слово металл восходит к греческому корню «металлон», означающему «рудник». Многие металлы встречаются в природе в виде руд, содержащих один или несколько минералов. По распространенности в земной коре среди всех металлов лидирует алюминий (8%), на втором месте расположено железо (4%), на третьем — кальций (3%), затем натрий, калий и магний (> 2%), титан (0,6%). Гораздо меньше в земной коре хрома, меди, олова, серебра, ртути, золота (рис. 7.1). Все радиоактивные металлы, за исключением урана и тория, в природе встречаются лишь в следовых количествах, либо вообще не обнаружены.

Все металлы, кроме ртути, при комнатной температуре находятся в твердом состоянии. Типы кристаллических решеток металлов подробно описаны в § 15.2. Большинство из них основано на кубической элементарной ячейке. Самую простую решетку — примитивную кубическую имеет радиоактивный металл полоний. В кристаллической решетке альфа-железа атомы находятся не только в вершинах куба, но и в его центре — такую решетку называют кубической объемно-центрированной. В ней координационное число железа равно 8, т.е. каждый атом имеет 8 ближайших соседей. В решетках меди, серебра, золота, алюминия атомы расположены во всех вершинах куба и в центрах всех его граней — это кубическая гранецентрированная решетка. В ней атомы упакованы наиболее плотным образом: координационное число равно 12. Другой способ плотнейшей упаковки реализуется

в гексагональной решетке, элементарная ячейка которой представляет собой шестиугольную призму. Такая решетка имеется у магния, цинка и других металлов.

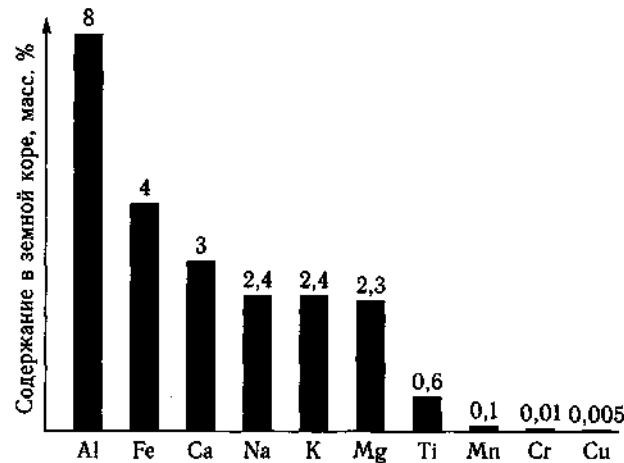


Рис. 7.1. Распространенность некоторых металлов в земной коре

Один и тот же металл при разных условиях (температура и давление) может иметь различные кристаллические решетки — это явление называют полиморфизмом. Например, альфа-железо имеет кубическую объемно-центрированную решетку, а гамма-железо, устойчивое при температуре выше 917°C — кубическую гранецентрированную.

Температуры плавления металлов меняются в очень широких пределах (рис. 7.2). Самый легкоплавкий из металлов — ртуть. Металл галлий плавится от теплоты человеческого тела. Из металлов, широко применяемых в технике, наиболее легкоплавкие — олово и свинец. Наибольшую температуру плавления имеет вольфрам, из которого изготавливают нити накаливания электролампочек. Металлы с температурой плавления выше 1000°C принято называть тугоплавкими.

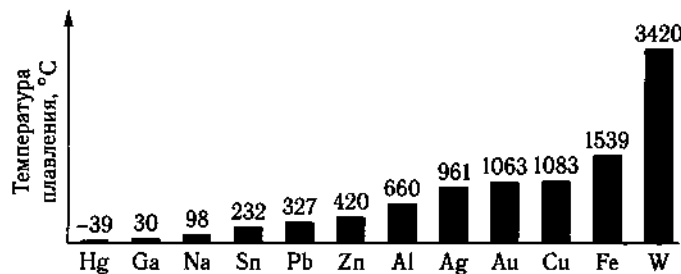


Рис. 7.2. Температуры плавления некоторых металлов

Металлы сильно различаются по плотности (рис. 7.3). Плотность определяется массой атома и параметрами кристаллической решетки металла (см. § 15.2). Самыми легкими являются щелочные металлы литий, натрий и калий — все они легче воды, а литий плавает даже на поверхности керосина. Металлы с плотностью ниже

5 г/см³ называют легкими. К ним, помимо щелочных и щелочноземельных металлов, принадлежат магний, алюминий, титан и другие. В число наиболее тяжелых входят переходные металлы, расположенные в 6 периоде, а также актиноиды.

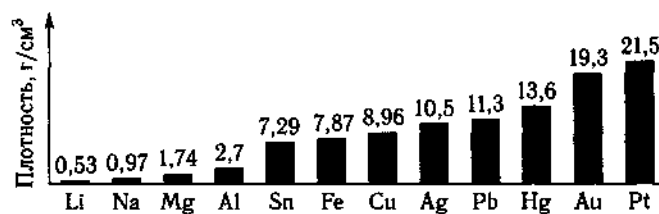


Рис. 7.3. Плотности некоторых металлов

Твердость вещества оценивают по его способности оставлять царапину на другом веществе. Самое твердое вещество — алмаз, он оставляет след на любых поверхностях. Из металлов по твердости к алмазу приближается хром — он царапает стекло (рис. 7.4). Наиболее мягкие металлы — щелочные. Они легко режутся ножом. Мягкими являются также свинец, олово, цинк, серебро.

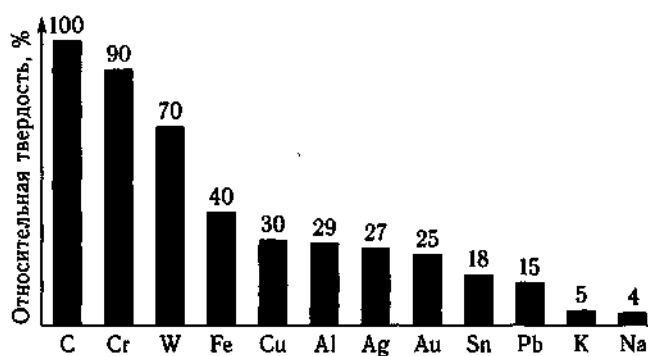


Рис. 7.4. Твердость металлов в сравнении с твердостью алмаза

Все без исключения металлы хорошо проводят электрический ток. Наибольшей электропроводностью обладает серебро, немного уступают ему медь и золото (рис. 7.5). Серебро — очень дорогой металл. Его используют в электротехнике при изготовлении высокоточных дорогостоящих приборов. Самые хорошие провода, применяемые в быту, медные. Они во много раз превосходят по своим характеристикам провода, изготовленные из более дешевого алюминия. Использование алюминиевых проводов при больших нагрузках на электрическую сеть может привести к их плавлению. Особенно опасны места стыка алюминиевых и медных проводов — они нагреваются намного быстрее. Неисправная электропроводка является причиной многих пожаров.

Многие металлы пластичны, т. е. обладают способностью изменять форму, например, расплющиваться при ударе молотком. Наибольшей пластичностью обладают золото, серебро, медь, олово. Их можно раскатывать в фольгу. Прокаткой можно получить слои золота толщиной всего в несколько десятков атомов. Из куска золота массой всего 1 г можно вытянуть проволоку длиной в 2 км.

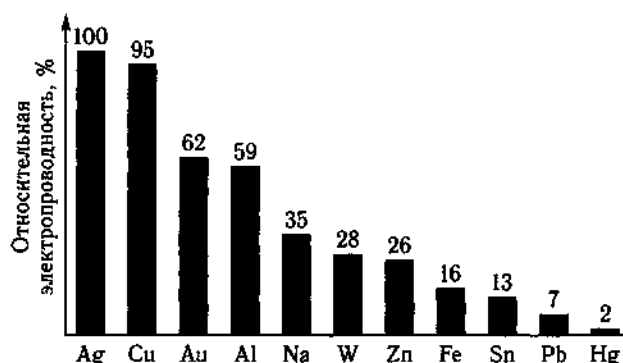
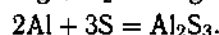
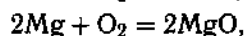
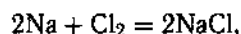
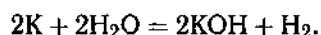


Рис. 7.5. Электропроводность металлов в сравнении с электропроводностью серебра

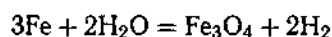
В химических реакциях металлы выступают в роли восстановителей. Многие металлы вступают в реакцию с типичными неметаллами — галогенами, кислородом, серой, при этом образуются ионные соединения:



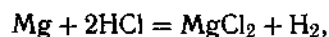
Восстановительная активность металлов в водных растворах характеризуется электрохимическим рядом напряжений — рядом стандартных электродных потенциалов (см. гл. 4). Металлы, расположенные в начале ряда (до цинка) способны вытеснять водород из воды (рис. 7.6). В результате этой реакции образуются гидроксиды металлов и выделяется водород:



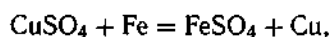
Менее активные металлы, находящиеся правее цинка, могут реагировать с водяным паром при сильном нагревании, при этом образуется оксид металла и водород:



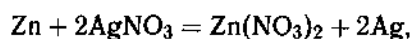
(с помощью железопарового метода получали водород вплоть до начала XX в.). Все металлы, стоящие в ряду левее водорода, вытесняют его из разбавленных кислот:



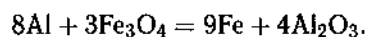
а металлы, расположенные справа от водорода, реагируют только с кислотами-окислителями без выделения водорода. Металлы могут вытеснять из солей менее активные металлы, находящиеся правее них в ряду напряжений. Для протекания реакции требуется, чтобы соли, как вступающие в реакцию, так и образующиеся в ходе нее, были растворимы в воде. Например, для вытеснения меди из водного раствора сульфата меди подходит железо:



но не подходят свинец (образует нерастворимый сульфат) и натрий (реагирует с водой). Другой пример: цинк легко вытесняет серебро из раствора нитрата серебра:



однако реакция цинка со взвесью сульфида серебра Ag_2S , нерастворимого в воде, практически не идет. Активные металлы способны вытеснять менее активные и из других соединений, например, оксидов. Реакцию проводят при нагревании в твердой фазе:



В соединениях металлы проявляют только положительные степени окисления. В низких степенях окисления типичной формой существования металлов служат положительные ионы, например K^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} . Металлы в высоких степенях окисления, характерных для d -элементов, существуют преимущественно в виде отрицательных ионов с кислородом и другими неметаллами, например VO_3^- , CrO_4^{2-} , MnO_4^- .

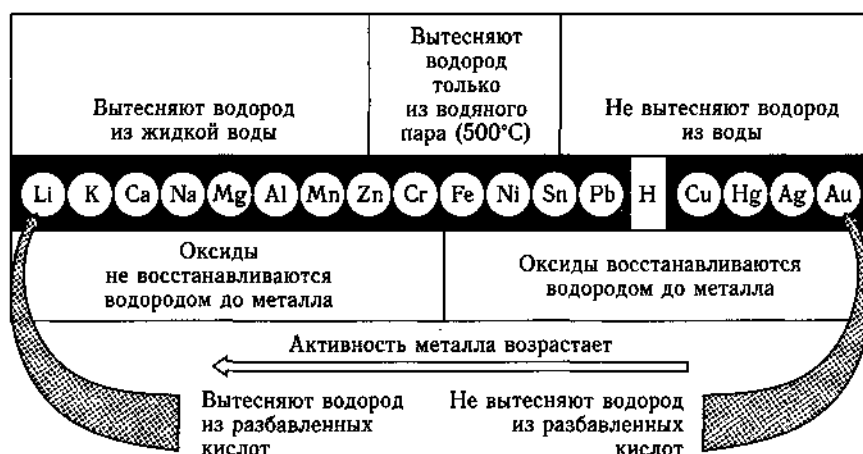


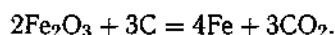
Рис. 7.6. Ряд напряжений металлов

Большинство металлов встречается на Земле в виде соединений. Лишь немногие металлы — золото, серебро, платина, ртуть — могут быть найдены в природе в свободном состоянии. Их называют самородными.

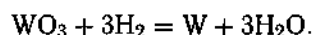
Самые активные металлы — щелочные и щелочноземельные — в природе существуют в виде солей. Так, например, для натрия — это хлорид NaCl (поваренная соль, галит) и сульфат $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (глауберова соль, мирабилит), для кальция — карбонат CaCO_3 (кальцит) и сульфат $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс). Менее активные металлы часто встречаются в виде соединений с серой и кислородом. Так, важнейшими минералами алюминия, железа, олова являются оксиды (корунд Al_2O_3 , красный железняк, или гематит Fe_2O_3 , касситерит SnO_2), а свинца, меди, цинка, ртути — сульфиды.

Способ получения каждого металла выбирают исходя из его химической активности металла, а также из типа соединений, в виде которых он встречается в природе. Существует два основных способа получения металлов — химический и электрохимический. Химический способ основан на восстановлении металлов из оксидов. Его применяют для получения малоактивных металлов и металлов средней активности, у которых сродство к кислороду невелико. В качестве восстановителя

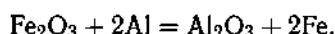
используют уголь С, угарный газ СО, водород Н₂. В промышленности предпочтение отдают первым двум веществам, так как они более дешевы:



Водород используют в тех случаях, когда восстановление углем невозможно из-за образования карбидов металлов. Так получают, например, вольфрам:

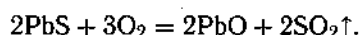


В некоторых случаях в качестве восстановителя используют другой, более активный металл, например, магний или алюминий:



Такие реакции называют *металлотермией* (в случае алюминия — *алюмотермией*). При металлотермии выделяется очень большое количество теплоты и реакция идет достаточно бурно, с саморазогреванием реакционной смеси. Для выбора восстановителя используют не только экономические соображения, но и термодинамические данные, например диаграммы Эллингема (см. гл. 4), показывающие возможность протекания реакций восстановления в конкретных условиях.

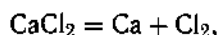
Если металл встречается в природе в виде соединений с серой, первоначально их переводят в оксиды путем обжига — нагревания на воздухе или в кислороде:



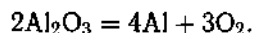
Карбонатные породы переводят в оксиды нагреванием:



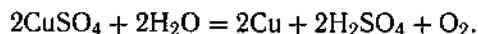
Другой распространенный способ производства металлов — электролиз. Наиболее активные металлы — щелочные и щелочноземельные получают электролизом расплава хлоридов (калий — расплавом гидроксида):



алюминий — электролизом расплава оксида:



Менее активные металлы можно получать электролизом водных растворов:



Электролиз также используют для очистки (рафинирования) металлов.

§ 7.2. СПЛАВЫ

Чистые металлы довольно редко находят применение, значительно чаще используются *сплавы* — смеси нескольких веществ, в которых основным компонентом является металл. Сплавы бывают однородные и неоднородные, однородные представляют однофазные системы — твердые растворы.

В твердых растворах основной компонент сплава сохраняет свою кристаллическую решетку, а атомы других компонентов располагаются в ней, изменяя ее пара-

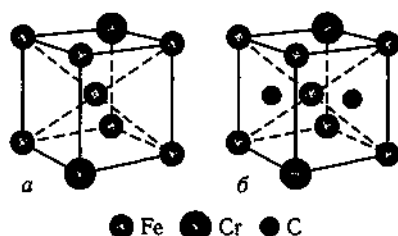


Рис. 7.7. Кристаллические решетки твердых растворов на основе железа: а) замещения (Fe + Cr); б) внедрения (Fe + C)

другого металла, образуя твердый раствор внедрения. Такие растворы по прочности и твердости превосходят оба исходных компонента. Примером служит сталь — сплав железа с углеродом (рис. 7.7, б).

В некоторых случаях из расплава, содержащего смесь металлов, кристаллизуется химическое соединение — интерметаллид. Например, при охлаждении расплава, содержащего 54% меди и 46% алюминия, выделяются кристаллы соединения CuAl_2 , а при затвердевании жидкости, состоящей на 74% из ртути и на 26% из серебра, образуется соединение Ag_2Hg_3 .

Практическая ценность сплавов состоит в том, что их физические и химические свойства могут сильно отличаться от свойств составляющих их металлов, причем этими свойствами можно управлять, изменяя соотношение компонентов. При образовании сплавов меняются некоторые физические и многие механические свойства металлов. Например, температура плавления сплава может оказаться ниже температур плавления всех его компонентов. Сплав свинца с оловом, содержащий 35% олова, плавится при 190°C , тогда как чистое олово имеет температуру плавления 232°C , а свинец — 327°C . Нагляднее всего этот эффект проявляется в сплаве Вуда, содержащем олово (12,5%), свинец (25%), висмут (50%) и кадмий (12,5%). Температура плавления этого сплава — всего 69°C , что на 163° ниже температуры плавления олова — самого легкоплавкого из компонентов сплава.

Цвет сплава также может отличаться от цвета чистых металлов. Так, примесь кадмия придает золотым изделиям зеленоватый оттенок, а сплав палладия с индием имеет необычный для металлов синий цвет.

Чтобы сильно изменить свойства металла, иногда достаточно ввести в расплав небольшое количество другого металла или неметалла. Добавлением в железо всего 1% углерода получают сталь, обладающую высокой твердостью. Добавка хрома и никеля меняет химические свойства стали и делает ее устойчивой к коррозии.

Количество сплавов, находящихся практическое применение, огромно, и оно постоянно растет. Перечислим только самые распространенные типы сплавов. Сплавы железа с углеродом разделяют на *стали* (меньше 1,7% C) и *чугуны* (больше 1,7% C). Стали, в отличие от чугуна, пластичны и могут быть подвергнуты ковке. Чугун более хрупок благодаря повышенному содержанию углерода.

Медно-оловянные сплавы называют *бронзами*. Содержание меди в них составляет от 75 до 90%. Бронза отличается высокой твердостью и устойчивостью к

металлов, в котором часть атомов замещена на другой металл. Эти растворы образуются, если металлы имеют одинаковую кристаллическую решетку и близкие атомные радиусы (рис. 7.7, а). Например, при медленном охлаждении расплава золота с медью в соотношении 3:1 одни плоскости оказываются сплошь заняты атомами меди, другие — атомами золота. Твердыми растворами замещения являются также сплавы Au-Ag, Cu-Ni, Fe-Cr.

При значительном различии в радиусах атомов металлов, атомы меньшего радиуса размещаются в пустотах кристаллической решетки

коррозии. *Латунь* — сплав меди (до 50%) с цинком. Некоторые сорта латуней содержат добавки олова и алюминия. Латунь намного тверже составляющих ее металлов, поэтому находит применение в машиностроении. Медно-никелевый сплав *мельхиор* (до 30% Ni) устойчив к коррозии и поэтому используется для производства бытовых изделий из металла. Еще большей коррозионной стойкостью обладает сплав *монель*, на две трети состоящий из никеля и на одну треть — из меди. Из него изготавливают детали машин, подвергающихся значительным нагрузкам.

Среди легкоплавких сплавов важную роль играет *припой* — сплав двух частей олова с одной частью свинца. В расплавленном состоянии припой легко прилипает к защищенной металлической поверхности, поэтому его используют для пайки.

Сплавы металлов со ртутью называют *амальгамами*. Амальгамы щелочных металлов в химии применяют как восстановители — они не так активны, как чистые металлы. Амальгаму цинка применяют в гальванических элементах. Амальгамы используют при электролитическом получении редких металлов и извлечении некоторых металлов из руд.

Самый известный сплав алюминия — *дюралюмин* (дюраль) — содержит в небольших количествах медь, марганец и магний. Он лишь немного тяжелее алюминия, но намного тверже его. Благодаря этому он используется как конструкционный материал. Недостатком этого сплава является низкая коррозионная стойкость, изделия из него требуют тщательной защиты от коррозии.

§ 7.3. S-МЕТАЛЛЫ

К s-металлам относятся элементы, у которых валентными являются только s-электроны: один (у щелочных металлов) или два (у металлов главной подгруппы II группы).

Щелочные металлы — это элементы главной подгруппы I группы: литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb, цезий Cs и франций Fr (радиоактивный элемент). Эти металлы получили название щелочных, потому что большинство их соединений растворимо в воде. По-славянски «выщелачивать» означает «растворять», это и определило название металлов. При их растворении в воде образуются растворимые гидроксиды, называемые щелочами.

Щелочным металлом начинается каждый период таблицы Менделеева, кроме первого. Электронная конфигурация внешнего уровня атомов щелочных металлов: ns^1 . Единственный валентный электрон слабо связан с ядром и легко может быть удален из атома, поэтому в каждом периоде щелочной металл имеет наименьший среди всех элементов потенциал ионизации (ПИ) атома и самую маленькую электроотрицательность (ЭО) (табл. 7.1).

Все щелочные металлы имеют близкие физические свойства: это вещества серебристо-белого цвета (кроме золотисто-желтого цезия), они очень мягкие, их можно резать скальпелем. Все металлы имеют объемно-центрированную кубическую решетку. Они легкоплавки и имеют наименьшую плотность среди всех металлов — литий, натрий и калий легче воды.

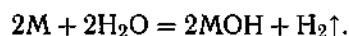
Щелочные металлы очень активны, поэтому в природе встречаются только в соединениях, где содержатся в виде однозарядных катионов. Самые распространенные элементы — натрий и калий. Натрий входит в состав каменной соли NaCl , которая известна человечеству с древнейших времен, и глауберовой соли $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; основные минералы калия — сильвин KCl , карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 7.1. Некоторые свойства щелочных металлов

Элемент	Металлический радиус, пм	Ионный радиус, пм	ПИ, эВ	ЭО по Полингу	ρ , г/см ³	$t_{пл}$, °С	$t_{кип}$, °С	$E_{M^+/M}^\circ$, В
Li	152	78	5,32	0,98	0,53	181	1347	–3,04
Na	190	98	5,14	0,93	0,97	98	883	–2,71
K	227	133	4,34	0,82	0,86	64	774	–2,92
Rb	248	149	4,18	0,82	1,53	39	688	–2,92
Cs	265	165	3,89	0,79	1,87	28	678	–2,92

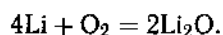
Щелочные металлы в виде простых веществ — очень сильные восстановители. Это подтверждается большими отрицательными значениями стандартных потенциалов $M^+ - M$ (табл. 7.1). Из-за высокой химической активности щелочных металлов по отношению к воде, кислороду, азоту их хранят под слоем керосина. Чтобы провести реакцию со щелочным металлом, кусочек нужного размера аккуратно отрезают скальпелем под слоем керосина, в атмосфере аргона тщательно очищают поверхность металла от продуктов его взаимодействия с воздухом и только тогда вводят образец в химическую реакцию.

Все щелочные металлы взаимодействуют с водой, выделяя водород:

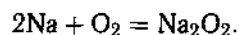


С литием эта реакция протекает достаточно спокойно, а с натрием и калием — очень бурно. Если масса металла превышает 1 г, возможен взрыв — это под действием теплоты реакции выделяющийся водород реагирует с кислородом воздуха.

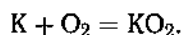
Продукты горения на воздухе имеют разный состав в зависимости от металла. Литий сгорает на воздухе с образованием стехиометрического оксида:



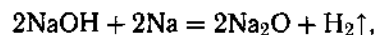
При горении натрия на воздухе в основном образуется перекись (пероксид) Na_2O_2 и небольшая примесь надперекиси (надпероксида) NaO_2 :



В продуктах горения калия, рубидия и цезия содержатся в основном надпероксиды:

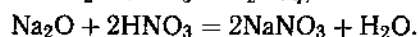
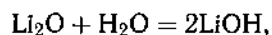


Для получения стехиометрических оксидов натрия и калия нагревают смеси гидроксида, пероксида или надпероксида с избытком металла в отсутствие кислорода:

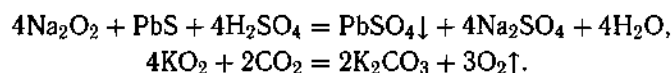


Для щелочных металлов конца группы характерно образование довольно устойчивых озонидов состава MO_3 — это ионные соединения, в состав которых входят ионы M^+ и O_3^- .

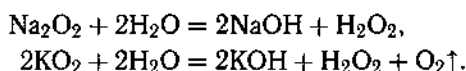
Оксиды щелочных металлов — это типичные основные оксиды: они реагируют с водой, кислотными оксидами и кислотами:



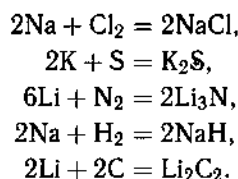
Перекиси и надперекиси проявляют свойства сильных окислителей:



Они интенсивно взаимодействуют с водой, образуя соответствующие гидроксиды:

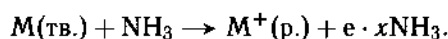


Кроме кислорода, щелочные металлы реагируют со многими элементами. При нагревании они соединяются с водородом с образованием гидридов; галогенами, серой, азотом, фосфором, углеродом и кремнием с образованием соответственно галогенидов, сульфидов, нитридов, фосфидов, карбидов и силицидов:



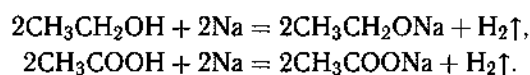
Щелочные металлы при нагревании могут реагировать с другими металлами, образуя интерметаллиды.

Щелочные металлы хорошо растворимы в жидком аммиаке и его органических производных — аминах RNH_2 . При растворении в жидком аммиаке щелочной металл теряет электрон, который сольватируется молекулами аммиака:



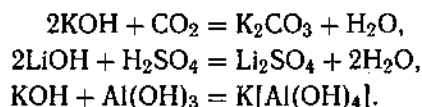
Сольватированные электроны придают растворам синий цвет, который не зависит от природы щелочного металла.

Щелочные металлы могут взаимодействовать со многими органическими веществами: спиртами (с образованием алкоголятов) и кислотами (с образованием солей):

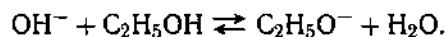


Качественной реакцией на щелочные металлы и их соединения служит окраска пламени, в которое вносят вещество. Например, соли натрия окрашивают пламя в интенсивный желтый цвет, который вызван спектральным переходом между возбужденным ($3p^1$) и основным ($3s^1$) электронными состояниями атома натрия. Другие щелочные металлы также дают характерную окраску пламени: литий — карминово-красную, калий — фиолетовую, рубидий и цезий — розово-фиолетовую.

Гидроксиды щелочных металлов MOH — белые, гигроскопичные вещества, прекрасно растворимые в воде. Их водные растворы (щелочи) являются сильными основаниями. Они участвуют во всех реакциях, характерных для оснований, — реагируют с кислотами, кислотными оксидами, амфотерными гидроксидами:

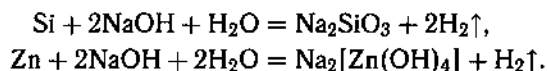


Еще более сильные основные свойства проявляют спиртовые растворы МОН — это связано с образованием этилат-ионов:

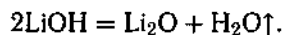


Спиртовые растворы NaOH и KOH используют в органической химии для отщепления галогеноводородов от галогенсодержащих соединений.

Щелочи реагируют со многими неметаллами. Кремний и амфотерные металлы (Be , Al , Zn) растворяются в них с выделением водорода:



Гидроксиды щелочных металлов при нагревании плавятся и испаряются без разложения, за исключением гидроксида лития, который при прокаливании разлагается на оксид и воду:



Щелочные металлы могут образовывать комплексные соединения, в которых их ионы играют роль центрального атома. В разбавленных водных растворах ионы M^+ существуют в виде аквакомплексов. Такие же комплексы есть и в твердых кристаллогидратах. Так, в состав кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ входят ионы $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$. Известны аммиачные комплексы $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ и $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]^+$. Большое число комплексных соединений щелочных металлов получено с искусственными лигандами, в частности с краун-эфирами, которые представляют собой циклические полиэфиры (рис. 7.8).

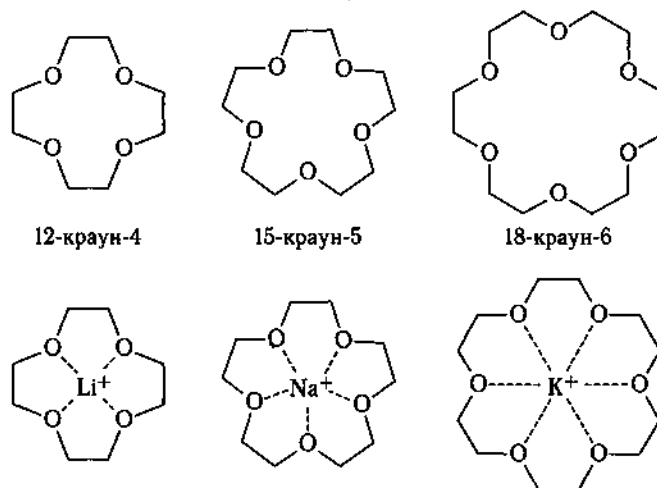


Рис. 7.8. Простейшие краун-эфиры и их комплексы с ионами щелочных металлов

Ионы M^+ располагаются в центре полости молекулы эфира и образуют химические связи со всеми атомами кислорода. Каждому иону соответствует краун-эфир с оптимальным размером полости, соответствующим радиусу иона. Так, для иона K^+ оптимальным является 18-краун-6 (18 — общее число атомов в цикле, 6 — число атомов кислорода). Комплексы $[\text{M}(\text{краун})]^+$ очень устойчивы благодаря хелатному эффекту (см. гл. 5).

Еще более прочные комплексы образуются при взаимодействии ионов M^+ с полициклическими лигандами, например криптандами:



Самый известный представитель этого ряда — [2.2.2]криптан, $N(C_6H_{12}O_2)_3N$ (рис. 7.9). Комплексы криптанов с катионами называют криптатами. Криптан-ды связывают ионы в тысячи раз сильнее и более селективно, чем краун-эфиры. Это объясняется пространственными и энергетическими эффектами. Во-первых, трехмерная полость легче удерживает частицу, чем двумерная дырка, а, во-вторых, в криптандах больше ион-дипольных связей, так как положительные ионы притягиваются к атомам не только кислорода, но и азота.

Используя сильную стабилизацию ионов Na^+ криптандами, удалось получить натрий в виде отрицательного иона Na^- ! При растворении избытка натрия в жидком этиламине в присутствии криптанда образуется насыщенный раствор, из которого при охлаждении до $-15^\circ C$ выпадают блестящие, ярко окрашенные золотистые кристаллы, имеющие ионное строение: катионом в них служит комплекс Na^+ с криптандом, а анионом — натрий:

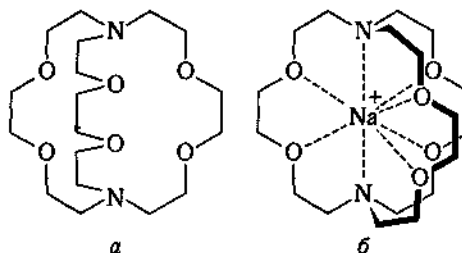
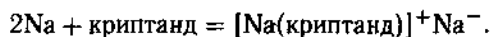


Рис. 7.9. [2.2.2]криптан (а) и его комплекс с Na^+ (б)



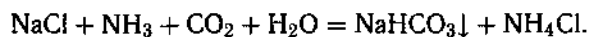
Вещества такого типа называют *алкалидами*. Благодаря присутствию анионов M^- они являются очень сильными восстановителями, но неустойчивы при обычных температурах.

Из соединений щелочных металлов самыми многотоннажными являются гидроксид и карбонат натрия. $NaOH$ получают электролизом концентрированного водного раствора поваренной соли $NaCl$:



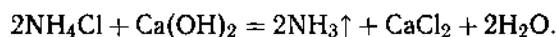
Мировое производство гидроксида натрия превышает 30 млн т в год, он используется для изготовления мыла, синтетических моющих средств, производства искусственного волокна, получения органических соединений.

Другое практически важное соединения натрия — сода Na_2CO_3 . Основное количество соды во всем мире производят по методу Сольве, предложенному еще в начале XX в. Суть метода состоит в следующем: водный раствор $NaCl$, к которому добавлен аммиак, насыщают углекислым газом при температуре $26-30^\circ C$. При этом образуется малорастворимый гидрокарбонат натрия (питьевая сода):



Добавка аммиака в методе Сольве необходима для нейтрализации кислой среды, возникающей при пропускании CO_2 в раствор, и образования гидрокарбонат-иона

HCO_3^- , необходимого для осаждения гидрокарбоната натрия. Нагревая раствор, содержащий хлорид аммония с известью, выделяют аммиак, который возвращают в реакционную зону:



Таким образом, при аммиачном способе получения соды единственным отходом является хлорид кальция, остающийся в растворе и имеющий ограниченное применение. При прокаливании гидрокарбоната натрия образуются кальцинированная или стиральная сода Na_2CO_3 и углекислый газ:



который возвращают в производство и используют в исходном процессе получения гидрокарбоната натрия. Мировой объем производства соды достигает десятков миллионов тонн в год. Основной потребитель соды — стекольная промышленность.

Из соединений калия на практике широко используют нитрат KNO_3 , необходимый для производства удобрений, и поташ K_2CO_3 , применяемый в производстве стекла и жидкого мыла. Литий используется для создания легких сплавов и в источниках тока — литиевых аккумуляторах. Рубидий и цезий благодаря низкой энергии выхода электрона находят применение в фотоэлементах.

Натрий и калий являются жизненно важными элементами. В организме человека в виде ионов содержится в среднем 170 г калия и 90 г натрия. Ионы Na^+ и K^+ — необходимые компоненты внутриклеточной и межклеточной жидкости, они участвуют в передаче нервных импульсов и работе мышц. Внутри клеток ионов K^+ больше, чем снаружи, для ионов Na^+ выполняется обратное соотношение. Градиент концентраций ионов создает на мембране клетки электрический потенциал, величина которого зависит от соотношения концентраций ионов. Для поддержания неравновесного распределения ионов между клеткой и окружающей средой в клеточных мембранах действуют специальные ионные каналы, по которым происходит перенос ионов Na^+ и K^+ .

Металлы главной подгруппы II группы. В эту подгруппу входят бериллий Be, магний Mg, кальций Ca, стронций Sr, барий Ba и радиоактивный радий Ra. Все простые вещества являются металлами и имеют характерный серебристо-белый цвет. Кальций, стронций и барий составляют семейство *щелочноземельных* элементов. Название «щелочноземельные» происходит от слова «земля», обозначающего плохо растворимое соединение. Поскольку при смачивании водой оксидов кальция, стронция и бария образовывалась щелочная среда, то эти оксиды стали называть щелочными землями, а элементы — щелочноземельными.

По электронному строению атомы металлов II группы похожи на щелочные металлы: на внешнем уровне они содержат два s-электрона: ns^2 . Для элементов второй группы устойчивой является степень окисления +2. В ряду Be–Ba монотонно изменяются свойства атомов: увеличиваются атомные и ионные радиусы, уменьшаются потенциалы ионизации (табл. 7.2). По сравнению с щелочными металлами, металлы II группы обладают большей плотностью и более высокими температурами плавления и кипения. Это свидетельствует о том, что металлическая связь у элементов II группы прочнее, чем у щелочных металлов — в ее образовании участвуют оба валентных электрона. Немонотонное изменение свойств простых веществ объясняется тем, что металлы этой группы имеют разные типы кристал-

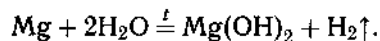
лической решетки. Самый тугоплавкий из них — бериллий, что с учетом низкой плотности делает его ценным компонентом сплавов, используемых в самолето- и ракетостроении.

Таблица 7.2. Свойства металлов II группы

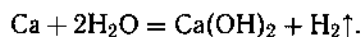
Элемент	Металлический радиус, пм	Ионный радиус, пм	ПИ, эВ	ЭО по Полингу	ρ , г/см ³	$t_{пл}$, °С	$t_{кип}$, °С	$E_{M^{2+}/M}^{\circ}$, В
Be	113	34	9,32	1,57	1,85	1287	2970	−1,97
Mg	160	78	7,65	1,31	1,74	649	1105	−2,36
Ca	197	106	6,11	1,00	1,55	839	1494	−2,84
Sr	215	127	5,70	0,95	2,54	768	1381	−2,92
Ba	217	148	5,21	0,89	3,59	727	1637	−2,92

Все металлы II группы встречаются в земной коре в форме двухзарядных катионов. Среди них больше всего магния (2,3 масс.%) и кальция (3,0%). Магний входит в состав магнезита $MgCO_3$, доломита $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, карналлита $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Кальций присутствует в земной коре в виде силикатов, алюмосиликатов, кальцита $CaCO_3$ (из которого состоят мел, мрамор, известняки), гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, флюорита CaF_2 , апатита $Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$. Основной минерал бериллия — берилл, это алюмосиликат состава $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ или $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$. Окраска берилла зависит от примесей, входящих в его состав. Замена части ионов Al^{3+} на Cr^{3+} приводит к появлению зеленой окраски — такие минералы называют изумрудом. Примесь $Fe(III)$ придает бериллу окраску морской волны, этот минерал известен как аквамарин. Барий и стронций встречаются в основном в виде сульфатов и карбонатов.

Все элементы главной подгруппы II группы — типичные металлы и сильные восстановители, в соединениях проявляют единственную степень окисления +2. Химическая активность металлов и их восстановительная способность увеличиваются в ряду $Be-Mg-Ca-Sr-Ba$ (см. значения стандартных электродных потенциалов M^{2+}/M в табл. 7.2). Бериллий и магний покрыты тонкой оксидной пленкой, поэтому они менее активны, чем щелочноземельные металлы. Различия в реакционной способности металлов II группы хорошо проявляются в их реакциях с водой. Бериллий практически не реагирует с холодной водой и очень медленно взаимодействует с горячей водой и водяным паром. Магний медленно растворяется в холодной воде, но бурно реагирует с водяным паром

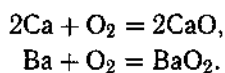


Кальций, стронций и барий энергично реагируют уже с холодной водой с выделением водорода:

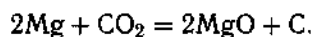


В отличие от устойчивых на воздухе бериллия и магния, щелочноземельные металлы, как и щелочные, хранят под керосином или в запаянных металлических банках.

При взаимодействии металлов второй группы с кислородом все металлы образуют оксиды, а для бария при температуре 500 °С устойчивым является пероксид:

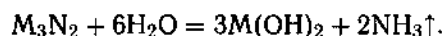


Для магния характерно очень высокое сродство к кислороду. Магниевая лента может гореть даже в атмосфере углекислого газа, отбирая у него кислород:

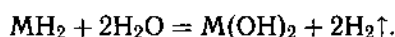


Из-за этого горящий магний нельзя тушить углекислым огнетушителем.

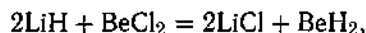
Бериллий, как и магний, очень активно взаимодействует с кислородом, и если бы не его дороговизна и ядовитость, то он нашел бы широкое применение в металлургии для восстановления металлов из оксидов. При сгорании бериллия и магния на воздухе наряду с оксидами образуются нитриды M_3N_2 . Водой нитриды гидролизуются (Be_3N_2 — очень медленно):



Все металлы II группы, кроме бериллия, реагируют с водородом при нагревании, образуя солеподобные гидриды MH_2 , легко взаимодействующие с водой:

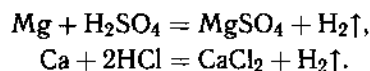


Изучается возможность использования гидридов для хранения и выделения водорода. Гидрид бериллия, в котором содержание водорода наибольшее среди всех гидридов металлов, получают с помощью обменной реакции:

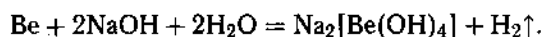


проводимой в органическом растворителе — диэтиловом эфире.

Все металлы второй группы вытесняют водород из кислот:

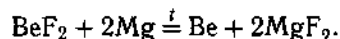


Бериллий — амфотерный металл, поэтому он растворяется также в растворах щелочей:

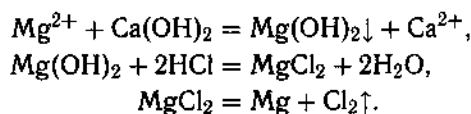


У щелочноземельных металлов атомные спектры содержат линии в видимой области, поэтому окраску пламени их соединениями можно использовать как качественную реакцию. Кальций окрашивает пламя в кирпично-красный цвет, стронций — в карминово-красный, а барий — в желто-зеленый цвет.

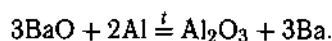
Для получения металлов II группы используют различные реакции восстановления. Бериллий восстанавливают магнием из фторида:



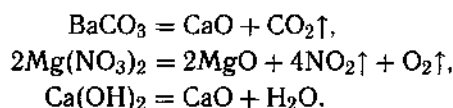
Магний в промышленности получают из морской воды. Ионы магния, содержащиеся в морской воде, осаждают в виде гидроксида, который затем переводят в хлорид и подвергают электролизу его расплав:



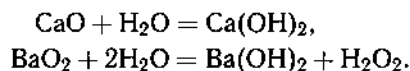
Кальций и стронций также получают электролизом расплавов хлоридов, а барий восстанавливают из оксида с помощью алюминотермии:



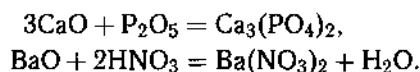
Оксиды металлов II группы MO получают термическим разложением солей или гидроксидов:



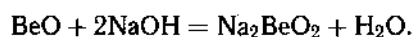
Оксид кальция CaO часто называют негашеной известью, а гидроксид Ca(OH)₂ — гашеной известью. Все оксиды и пероксиды щелочноземельных металлов реагируют с водой, образуя щелочи, например:



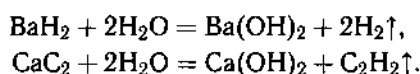
Оксиды щелочноземельных элементов проявляют свойства типичных основных оксидов, они реагируют с кислотными оксидами и кислотами:



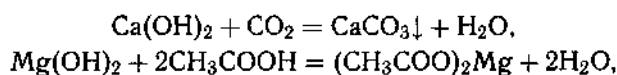
Оксид бериллия обладает амфотерными свойствами, но реагирует с щелочами только при сплавлении:



Для получения гидроксидов элементов II группы можно использовать реакции гидридов, сульфидов, нитридов, карбидов этих элементов с водой:



В ряду гидроксидов Be(OH)₂–Mg(OH)₂–Ca(OH)₂–Sr(OH)₂–Ba(OH)₂ повышается растворимость оснований в воде и увеличивается их сила. Гидроксид бериллия — амфотерный, гидроксид магния — основание средней силы, а гидроксиды щелочноземельных металлов — сильные основания. Все гидроксиды реагируют с кислотными оксидами и кислотами:



а Be(OH)₂ вдобавок — со щелочами.

Как мы видим, свойства бериллия во многом отличаются от свойств его аналогов по группе. Это проявляется и в том, что бериллий способен образовывать ковалентные, а не ионные связи с неметаллами, в частности с галогенами. Например, хлорид бериллия в твердой фазе состоит из бесконечных цепочек, в которых атом Be находится в тетраэдрическом окружении атомов Cl (*sp*³-гибридизация Be). Из четырех ковалентных связей Be—Cl две образованы по обменному, а две — по донорно-акцепторному механизму. При нагревании цепочки разрушаются, и в парах

существуют димерные или мономерные молекулы BeCl_2 . Последние имеют линейную форму, что соответствует sp -гибридному состоянию Be (рис. 7.10).

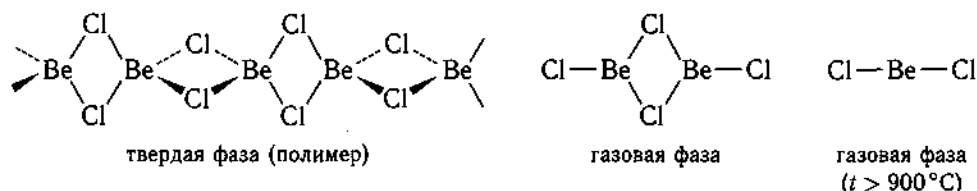
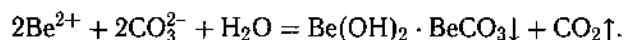


Рис. 7.10. Строение BeCl_2 в твёрдой и в газовой фазе

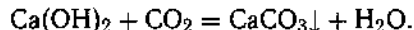
Важную роль в химии элементов II группы играют их карбонаты. При взаимодействии солей бериллия и магния с растворимыми карбонатами из-за гидролиза образуются осадки основных солей:



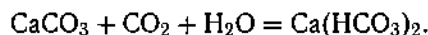
Средние карбонаты осаждают с помощью гидрокарбоната натрия:



Карбонаты щелочноземельных металлов образуются при пропускании углекислого газа через раствор гидроксида:

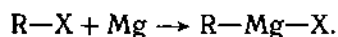


Все они нерастворимы в воде, но растворимость заметно растёт при насыщении раствора углекислым газом из-за образования кислых солей:



Карбонат кальция CaCO_3 — важнейшее природное соединение. В природе существуют две его полиморфные модификации — кальцит и арагонит, незначительно различающиеся кристаллической структурой. Чаще встречается кальцит — именно он является главной составной частью известняка и мела. Мрамор и жемчуг представляют собой сложные смеси кальцита и арагонита.

Щелочноземельные металлы способны вступать в реакции со многими органическими веществами, образуя металлоорганические соединения. Среди них наиболее известны магниорганические соединения типа R-Mg-X (R — углеводородный радикал, алкильный или арильный, X — галоген), называемые *реактивами Гриньяра*. Для получения реактивов Гриньяра к магниевой стружке добавляют раствор соответствующего галогеналкана RX в диэтиловом эфире, при этом происходит экзотермическая реакция:



Реактивы Гриньяра проявляют сильные нуклеофильные свойства, их используют в органическом синтезе для создания связей C-C и наращивания углеродной цепи (см. гл. 10).

Самым известным природным комплексным соединением металла II группы является хлорофилл — макроциклический комплекс Mg^{2+} (см. § 5.1), играющий

фундаментальную роль в процессе фотосинтеза. Аналогично ионам щелочных металлов, ионы M^{2+} способны образовывать аква-комплексы $[M(H_2O)_6]^{2+}$ в водных растворах, а также очень прочные хелатные комплексы с ЭДТА и макроциклическими лигандами — краун-эфирами и криптандами. Соли ЭДТА способны переводить в раствор малорастворимые соединения щелочноземельных металлов, например карбонаты. Образование окрашенных комплексов M^{2+} с ЭДТА используют в аналитической химии для количественного определения содержания этих ионов в растворе методом титрования.

Среди элементов II группы важную биологическую роль играют магний и кальций, остальные элементы, напротив, высокотоксичны. В организме человека в среднем содержится 20 г магния и около 1 кг кальция. Почти весь кальций содержится в костях скелета и зубах. Кости состоят преимущественно из гидроксиапатита $Ca_5(PO_4)_3OH$. Ионы Ca^{2+} регулируют некоторые внутриклеточные процессы, принимают участие в передаче нервных импульсов и сокращении мышц. Магний благодаря способности ионов Mg^{2+} взаимодействовать с фосфат-ионами регулирует образование и свойства природных фосфатов — нуклеиновых кислот и АТФ. Ионы Mg^{2+} входят в состав нескольких сотен ферментов, катализирующих синтез ДНК, РНК и АТФ и многие реакции с участием АТФ.

§ 7.4. Р-МЕТАЛЛЫ

К *p*-металлам относятся все элементы IIIA (13) группы, кроме бора, а также элементы IVA (14 группы) олово Sn, свинец Pb и элемент VA (15) группы висмут Bi (рис. 7.11). У всех этих элементов есть ряд общих свойств, вызванных сходством электронного строения атома. Подобно неметаллам, все они характеризуются незавершенным *np*-подуровнем, на котором содержится от одного до трех электронов. В отличие от неметаллов, первая энергия ионизация атомов невелика, она не превышает 7,4 эВ (Pb).

Простые вещества представляют собой мягкие, легкоплавкие металлы. Их плотность растет с увеличением номера периода и меняется от 2,7 (Al) до 11,8 г/см³ (Tl)¹. Кристаллическая структура простых веществ разнообразна, часть из них (Al, In, Tl, Pb) кристаллизуется в плотнейших структурах, галлий состоит из слабо связанных димеров Ga₂, а Sn и Bi имеют несколько аллотропных модификаций.

Химическая активность *p*-металлов в целом значительно ниже, чем у *s*-металлов, хотя все они за исключением висмута находятся в ряду напряжений левее водорода и растворяются в кислотах с выделением водорода. В соединениях элементы проявляют только положительные степени окисления: $+n$ и $+(n-2)$, причем с увеличением номера периода последняя степень окисления становится все более устойчивой. Это объясняется так называемым

H							(H)	He
Li	Be		B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca		Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr		In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra							


p-металлы

Рис. 7.11. Положение *p*-металлов в периодической системе

¹ Галлий и висмут — одни из немногих веществ, у которых плотность жидкости больше, чем твердой фазы.

«эффектом инертной пары» — валентные ns^2 электроны при $n = 5$ и $n = 6$ сильно связаны с ядром, что затрудняет их участие в образовании химических связей.

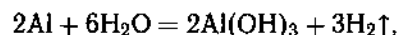
Как видно из значений стандартных электродных потенциалов p -металлов (табл. 7.3), восстановительная способность металлов с ростом порядкового номера уменьшается, а окислительная способность ионов растет — соединения металлов 6-го периода в высших степенях окисления (Tl^{+3} , Pb^{+4} , Bi^{+5}) являются довольно сильными окислителями.

Таблица 7.3. Стандартные электродные потенциалы p -металлов

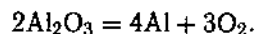
	Al $n = 3$	Ga $n = 3$	In $n = 3$	Tl $n = 3$	Sn $n = 4$	Pb $n = 4$	Bi $n = 5$
$E_{M^{n+}/M}^{\circ}$, В	-1,68	-0,55	-0,34	0,72	0,01	0,78	0,99
$E_{M^{(n-2)+}/M}^{\circ}$, В			-0,18	-0,34	-0,14	-0,13	0,32

Подробно мы рассмотрим свойства только одного p -металла — алюминия. Это — самый распространенный металл в земной коре (около 8 мас. %). Из-за высокого сродства к кислороду алюминий в виде простого вещества в природе не встречается. Он входит в состав более 270 минералов, из которых важнейшие — глиноземы (Al_2O_3), бокситы ($Al_2O_3 \cdot xH_2O$), криолит (Na_3AlF_6), рубин (Al_2O_3 с примесью Cr_2O_3), сапфир (Al_2O_3 с примесью Fe_2O_3). В виде силикатов алюминий содержится в таких породах, как глины, слюды и полевые шпаты.

Простое вещество Al — серебристо-белый, легкий металл, обладающий высокой пластичностью, тепло- и электропроводностью. Его поверхность покрыта очень тонкой оксидной пленкой (толщина 1–100 нм). Ее можно снять механически или разрушить, добавляя раствор $Hg(NO_3)_2$. Алюминий вытесняет ртуть из ее соли, в результате образуется амальгама — сплав алюминия с ртутью, и целостность оксидной пленки нарушается. Очищенный от оксидной пленки алюминий реагирует с водой, вытесняя из нее водород:



поэтому алюминий нельзя получить из водного раствора его солей. Основной промышленный способ получения алюминия — электролиз раствора Al_2O_3 в расплавленном криолите:



Оксид алюминия — очень тугоплавкий, он плавится при температуре выше $2000^{\circ}C$. Добавление к нему криолита Na_3AlF_6 снижает температуру плавления боксита до $\sim 950^{\circ}C$, при этой температуре и проводят электролиз. В качестве электродных материалов используют углерод. Катодом служит графитовое дно ванны электролизера, на котором накапливается расплавленный алюминий (рис. 7.12). Аноды также изготовлены из графита. В процессе электролиза на аноде выделяется кислород:

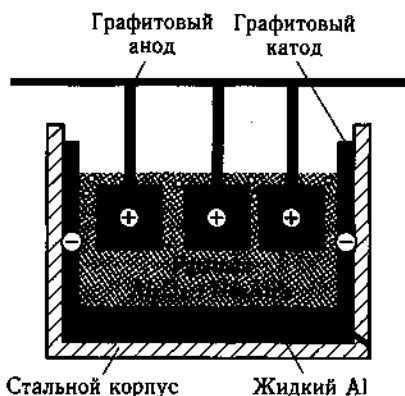
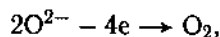


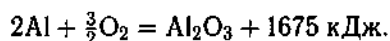
Рис. 7.12. Схема электролизера для производства алюминия

который окисляет графит до CO_2 . Поэтому при электролизе анод постепенно выгорает — на тонну получаемого алюминия расходуется больше 500 кг графита, при этом в атмосферу выделяется большое количество парникового газа CO_2 . Электрохимическое производство алюминия очень энергоемко (15000 кВт электричества на тонну алюминия), поэтому заводы по производству алюминия строят вблизи крупных электростанций.

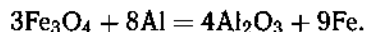
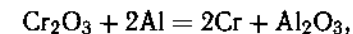
Среди металлов по практической важности алюминий находится на втором месте после железа, от которого его отличают легкость (почти в три раза легче стали), высокая электропроводность и стойкость к коррозии. Из алюминия делают провода и конденсаторы, бытовую посуду, алюминиевая фольга является удобным упаковочным материалом. Чистый алюминий — мягкий и пластичный, что ограничивает его применение в технике. Для увеличения прочности мелкий порошок алюминия, получаемый распылением жидкого металла, смешивают с оксидом алюминия и сжимают в прессе при температуре чуть ниже температуры плавления алюминия — при этом образуется композитный материал, в несколько раз более прочный, чем чистый металл. Особенно перспективно создание композитов на основе тончайших волокон оксида алюминия, равномерно распределенных в металле. Они сочетают легкость с высокой твердостью, что делает их перспективными материалами в автомобиле- и самолетостроении.

Алюминий легко образует сплавы с другими металлами. Такие сплавы обычно содержат медь, магний, никель и цинк. Медь, никель и цинк повышают прочность металла и его твердость, а магний — его коррозионную устойчивость. Самые распространенные сплавы — дюраль: Al 95%, Cu 4%, (Mg, Fe, Si) 1%, силумин — сплав алюминия и кремния (16% Si) и алюминиевая бронза — сплав, содержащий 89% меди. Сплавы алюминия широко используются в строительстве самолетов, судов и автомобилей, в производстве электрических проводов. Мировое производство алюминия составляет более 70 млн т в год — больше из металлов производится только железа.

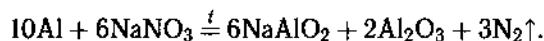
Алюминий — очень активный металл. Окисление алюминия кислородом происходит с большим выделением теплоты, что свидетельствует о высоком сродстве алюминия к кислороду:



Благодаря этому свойству, алюминий используется для восстановления ряда металлов из их оксидов методом алюмотермии:



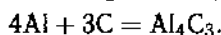
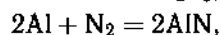
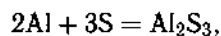
Алюминий способен отнимать атомы кислорода и у сложных веществ, например нитратов, восстанавливая их до азота:



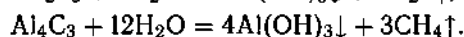
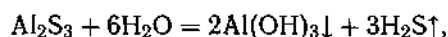
Уже при комнатной температуре алюминий активно реагирует со всеми галогенами, образуя галогениды AlX_3 . В отличие от ионных галогенидов s-металлов, галогениды алюминия имеют слоистую (AlCl_3) или молекулярную (AlBr_3 , AlI_3) структуру. При нагревании они испаряются, не плавясь, в парах состоят из молекул Al_2X_6 , напоминающих по структуре B_2H_6 (см. рис. 6.7). Галогениды алюминия —

очень хорошие акцепторы электронов (кислоты Льюиса), в этом качестве они участвуют во многих органических реакциях.

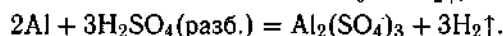
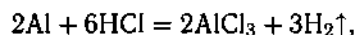
При нагревании алюминий взаимодействует и с другими неметаллами, образуя бинарные соединения:



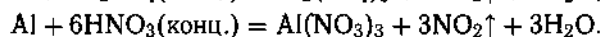
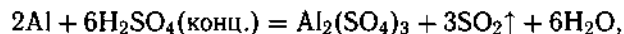
Некоторые из них полностью гидролизуются водой:



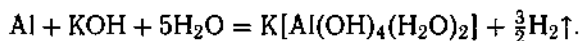
Алюминий легко растворяется в соляной кислоте любой концентрации и разбавленной серной кислоте с выделением водорода:



Концентрированные серная и азотная кислоты на холоде не действуют на алюминий. При нагревании алюминий способен восстанавливать эти концентрированные кислоты без выделения водорода:

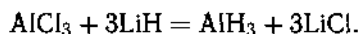


Будучи амфотерным металлом, алюминий растворяется в растворах щелочей с образованием комплексных солей — алюминатов:

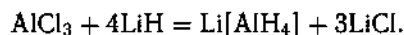


Для алюминия в водных растворах характерно координационное число 6, поэтому в последней реакции образуются тетрагидроксодиакваалюминат-ионы $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, однако для записи реакций часто используют упрощенную форму $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$.

Гидрид алюминия AlH_3 — твердое нелетучее вещество, имеющее каркасное строение $(\text{AlH}_3)_n$. Он не образуется непосредственно из элементов, его получают с помощью обменной реакции между хлоридом алюминия и гидридом лития, проводимой в неводном растворителе:



При избытке гидрида лития происходит образование алюмогидрида лития:

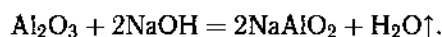


Алюмогидрид лития используется в органической химии в качестве сильного восстановителя — источника атомов водорода. С его помощью нитросоединения RNO_2 превращают в амины RNH_2 , альдегиды RCH=O — в спирты RCH_2OH . Алюмогидрид лития хорошо реагирует с водой:

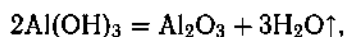


что используется для осушения органических растворителей.

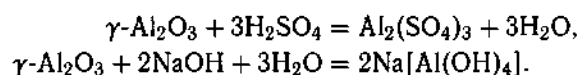
Оксид алюминия Al_2O_3 образует несколько кристаллических модификаций. Корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ — белый тугоплавкий порошок, по твердости близкий к алмазу, химически очень инертен. Он не реагирует с растворами кислот и щелочей, его можно растворить только в расплавленной щелочи:



Такая устойчивость объясняется прочностью кристаллической структуры корунда. При осторожном нагревании гидроксида алюминия ниже 400°C происходит его дегидратация

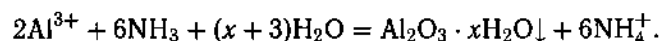


и образуется другая кристаллическая модификация — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, химически значительно более активная. Этот оксид растворяется в кислотах и щелочах:

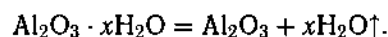


При сильном нагревании $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ превращается в корунд.

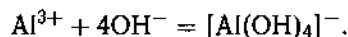
Гидроксид алюминия выделяется в виде аморфного осадка переменного состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ при действии аммиака на водные растворы солей Al^{3+} :



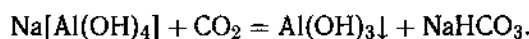
При прокаливании осадка образуется кристаллический Al_2O_3 :



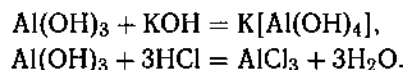
Эта реакция используется для гравиметрического определения содержания алюминия в растворе. Щелочи для осаждения $\text{Al}(\text{OH})_3$ не применяют из-за возможности образования растворимых комплексных тетрагидроксоалюминатов $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$:



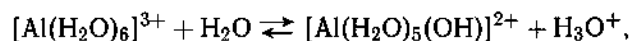
Кристаллический гидроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$ образуется при пропускании углекислого газа через растворы алюминатов



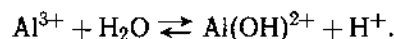
Гидроксид алюминия — амфотерное соединение, он растворяется как в сильных кислотах, так и в щелочах:



Из гидроксида алюминия можно получить все соли алюминия и сильных кислот. Они хорошо растворимы в воде, причем Al^{3+} в растворе находится в виде аквакомплекса $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Растворимые соли сильно гидролизуются:

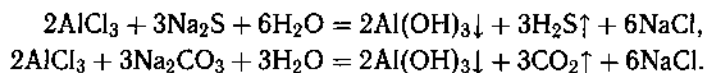


упрощенно



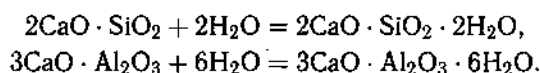
Благодаря гидролизу в растворе хлорида алюминия среда почти такая же кислая, как и в равном по концентрации растворе уксусной кислоты. Соли Al^{3+} , образо-

ванные слабыми кислотами, подвергаются полному гидролизу и поэтому не могут быть получены в водных растворах:



Многие соединения алюминия имеют практическое значение. Безводный AlCl_3 применяют в качестве катализатора в органическом синтезе, $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ используется в качестве восстановителя. В текстильной промышленности в качестве протравы и при дублении кож используют двойные сульфаты соли алюминия — квасцы, имеющие общую формулу $\text{MAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, где M — однозарядный катион Na^+ , K^+ или NH_4^+ . Квасцы используют также для очистки воды в качестве хлопьеобразователя (флоккулянта) и получения искусственных драгоценных камней — рубинов.

Соединения алюминия входят в состав одного из самых популярных строительных материалов — цемента, мировое производство которого составляет несколько млрд. тонн в год. Цемент представляет собой смесь силикатов и алюминатов кальция, получаемую обжигом смеси кварцевого песка SiO_2 , известняка CaCO_3 и глины, в состав которой входят Al_2O_3 , SiO_2 и H_2O . При обжиге оксиды кальция, алюминия и кремния реагируют между собой, образуя силикаты и алюминаты вида Ca_2SiO_4 ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), Ca_3SiO_5 ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), CaAl_2O_4 ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). При замешивании цемента с водой эти соединения присоединяют воду и образуют гидраты, застывающие в сплошную твердую массу:



Для полного затвердевания цементного теста требуется две–три недели. Смешивая цемент с песком и щебнем, получают *бетон*. Его заливают в специальные деревянные

формы, которые удаляют лишь после того, как бетон застынет. Затвердевший бетон представляет собой монолит, в котором зерна песка и щебня скреплены затвердевшим цементом. Для увеличения прочности конструкции в еще незастывший бетон помещают стальной каркас. Такой материал называют железобетоном, его широко применяют при строительстве зданий.

Другой класс практически важных соединений алюминия составляют *цеолиты* (по гречески — «кипящие камни») — природные и синтетические алюмосиликаты, обладающие пористой структурой. Они относятся к классу «молекулярных сит» — так называют материалы, которые благодаря своему строению способны разделять молекулы взаимодействующих с ними веществ по размеру. В структуре цеолитов тетраэдрические группы SiO_4^{4-} и AlO_4^{5-} объединены общими вершинами в трехмерный каркас так, что

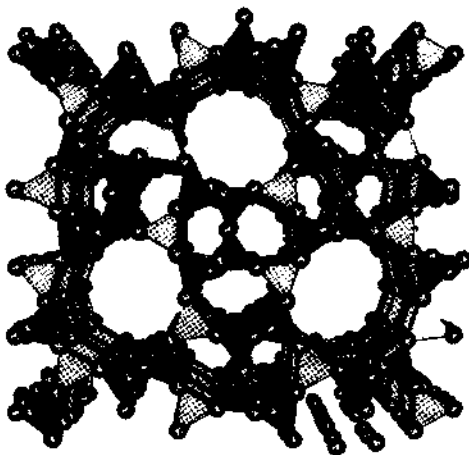


Рис. 7.13. Структура синтетического цеолита ZSM-5 состава $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ($n < 27$)

В структуре цеолитов тетраэдрические группы SiO_4^{4-} и AlO_4^{5-} объединены общими вершинами в трехмерный каркас так, что

образуется регулярная система полостей и пересекающихся каналов строго определенного размера 0,3–1,5 нм (рис. 7.13). В пустотах кристаллической структуры располагаются положительные ионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , компенсирующие заряд анионов, а также молекулы воды.

Цеолиты способны селективно поглощать те вещества, молекулы которых могут проникнуть в их полости. Это позволяет, например, отделить разветвленные углеводороды от неразветвленных или катионы малого радиуса от более крупных. Благодаря этому цеолиты широко используются для разделения смесей, очистки воды и в качестве ионообменников — катионитов. Цеолиты, содержащие катионы водорода, представляют собой твердые кислоты, они способны выступать в роли кислотных катализаторов и нашли широкое применение в процессах химической переработки нефти. Современные способы синтеза цеолитов позволяют создавать материалы с заданными размерами полостей и каналов.

§ 7.5. D-МЕТАЛЛЫ

Общая характеристика переходных металлов. Переходными называют элементы, в атомах или ионах которых *d*- или *f*-оболочки частично заполнены электронами. Название следует из их положения в периодической системе — между *s*- и *p*-элементами. В переходных элементах происходит заполнение электронами предвнешних слоев. В зависимости от типа заполняемого подуровня различают *d*- и *f*-элементы. В коротком варианте периодической системы первые образуют побочные подгруппы, обозначаемые номером группы и буквой В. Так, в первую группу наряду с подгруппой щелочных металлов (IA) входят медь, серебро и золото, образующие побочную подгруппу IB (подгруппу меди). В длинном варианте периодической системы *d*-элементы входят в состав групп с третьей по двенадцатую.

Все переходные элементы характеризуются низкими энергиями ионизации атома, т. е. являются металлами. *d*-Металлы образуют три ряда — в четвертом (3*d*), пятом (4*d*) и шестом (5*d*) периодах (рис. 7.14). Группы элементов 8–10 групп имеют устойчивые названия: элементы 1-го ряда называют семейством (триадой) железа, 2-го и 3-го ряда — платиновыми металлами. Иногда *d*-элементы одной и той же группы объединяют под общим названием «подгруппа» с указанием элемента 1-го ряда, например «подгруппа меди» — это Cu, Ag, Au. Подгруппу меди и платиновые металлы объединяют общим названием «благородные металлы», которое отражает их химическую инертность и устойчивость к окислению.

Группа	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1 ряд	Sc	Ti	V	Cr	Mn					Zn
2 ряд	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd		Cd
3 ряд		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt		Hg

Рис. 7.14. Три ряда *d*-металлов в длинном варианте периодической системы

В каждом ряду *d*-металлов электронная конфигурация атома изменяется от $[\text{Ng}] (n-1)d^1 ns^2$ до $[\text{Ng}] (n-1)d^{10} ns^2$, где $[\text{Ng}]$ — конфигурация атома благородного газа предыдущего периода (Ng — noble gas). У элементов конца каж-

дого d -ряда (подгруппа цинка) d -подуровень полностью заполнен электронами и обладает повышенной устойчивостью. В их атомах валентными являются лишь внешние s -электроны, поэтому эти элементы иногда не относят к переходным.

У некоторых d -элементов середины и конца ряда наблюдается явление «проскока электрона», когда один или два s -электрона переходят на d -подуровень. Это связано с повышенной устойчивостью наполовину или целиком заполненного d -подуровня. Например, у хрома конфигурация основного электронного состояния оказывается $3d^5 4s^1$ вместо $3d^4 4s^2$, у палладия — $4d^{10} 5s^0$ вместо $4d^8 5s^2$, а у элементов подгруппы меди — $(n-1)d^{10} ns^1$ вместо $(n-1)d^9 ns^2$ (табл. 7.4).

Таблица 7.4. Некоторые свойства $3d$ -металлов

Элемент	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Конфигурация валентных электронов	$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^5 4s^1$	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^{10} 4s^1$	$3d^{10} 4s^2$
Характерные степени окисления	+3	+3 +4	+2 +3 +4 +5	+2 +3 +6	+2 +3 +4 +6 +7	+2 +3 +6	+2 +3	+2	+2	+2
Температура плавления, °C	1541	1668	1910	1907	1246	1538	1495	1455	1085	420

У всех d -металлов энергия ns -подуровня выше энергии $(n-1)d$ -подуровня, поэтому ионизация атомов начинается с s -электронов. Ионы переходных металлов не имеют s -электронов на внешнем уровне, например электронная конфигурация иона Fe^{2+} — $[\text{Ar}] 3d^6$, иона Fe^{3+} — $[\text{Ar}] 3d^5$.

Таблица 7.5. Кислотно-основные свойства гидроксидов марганца

Степень окисления	+2	+3	+4	+6	+7
Формула гидроксида	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$\text{Mn}(\text{OH})_3$	$\text{Mn}(\text{OH})_4$	H_2MnO_4	HMnO_4
Характер гидроксида	слабое основание	слабое основание	амфотерный гидроксид	сильная кислота	сильная кислота

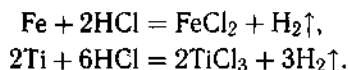
Атомы переходных металлов способны проявлять разнообразные степени окисления (табл. 7.4). Особенно это характерно для элементов середины каждого d -ряда. Так, ванадий существует в водных растворах во всех степенях окисления от +2 до +5, хром от +2 до +6, марганец имеет максимальную степень окисления +7. Наивысшая степень окисления +8 известна для платиновых металлов рутения и осмия. По мере заполнения электронами d -подуровня его устойчивость возрастает, поэтому для элементов конца $3d$ -ряда, начиная с кобальта начинает преобладать степень окисления +2, образование которой связано с потерей только внешних s -электронов. По мере повышения степени окисления элемента, свойства его оксидов и гидроксидов меняются от основных к амфотерным и далее к кислотным (табл. 7.5).

Наличие частично заполненного *d*-подуровня отличает переходные металлы от металлов главных подгрупп. Частичное перекрывание *d*-орбиталей приводит к тому, что металлическая связь в простых веществах становится более прочной. Этим можно объяснить высокую твердость переходных металлов, их тугоплавкость. Хром настолько тверд, что способен царапать стекло, а его температура плавления приближается к двум тысячам градусов Цельсия. Твердость и тугоплавкость особенно характерны для 4*d*- и 5*d*-металлов середины переходных рядов — ниобия, тантала, молибдена и вольфрама.

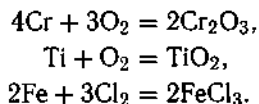
Наличие *d*-подуровня способствует образованию комплексных соединений, в которых переходный металл играет роль центрального атома — акцептора электронов. Для металлов 3*d*-ряда наиболее характерно координационное число 6, а у 4*d*- и 5*d*-элементов чаще встречаются более высокие координационные числа, от 7 до 12. Комплексные соединения большинства переходных металлов имеют яркую окраску, вызванную электронными переходами между энергетическими уровнями центрального атома, находящегося в окружении лигандов. Это отличает переходные металлы от металлов главных подгрупп.

Ряды *d*-элементов не равноценны: свойства 3*d*-металлов значительно отличаются от свойств металлов 4*d*- и 5*d*-рядов, между которыми, напротив, есть много общего. Поэтому мы рассмотрим общие свойства и тенденции их изменения отдельно для элементов 3*d*-ряда и совместно для 4*d*- и 5*d*-рядов.

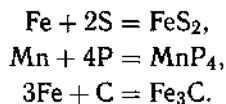
Свойства 3*d*-металлов. Все 3*d*-металлы кроме меди расположены в ряду напряжений левее водорода и растворяются в кислотах-неокислителях:



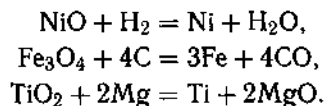
Они реагируют при нагревании с самыми активными неметаллами — кислородом и галогенами:



С менее активными неметаллами — серой, фосфором, углеродом — 3*d*-металлы могут образовывать соединения с необычной стехиометрией:

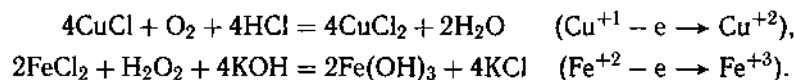


Все 3*d*-металлы получают восстановлением их оксидов водородом, углеродом или активными металлами:

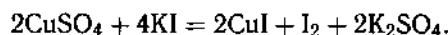


3*d*-Металлы проявляют разнообразные степени окисления (табл. 7.4). В первой половине ряда, от Sc до Cr устойчива степень окисления +3, а во второй половине, от Mn до Zn — степень окисления +2. У первых элементов ряда, от Sc до V наиболее устойчива высшая степень окисления, которая равна номеру группы.

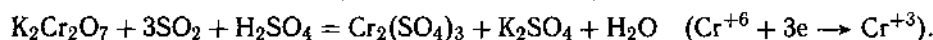
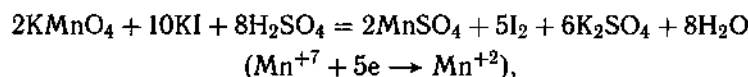
В низших степенях окисления все $3d$ -металлы проявляют свойства восстановителей:



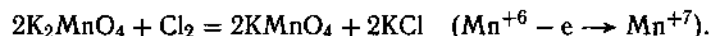
Самую низкую степень окисления $+1$ имеет в соединениях медь — эти соединения получают действием сильных восстановителей на Cu^{+2} :



В высших степенях окисления $3d$ -металлы — окислители:

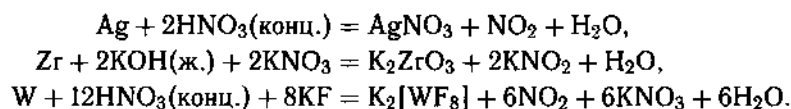


Самую высокую среди них степень окисления $+7$ имеет марганец. Соответствующие соединения образуются при действии сильных окислителей на соединения Mn^{+4} или Mn^{+6} :

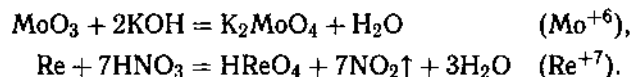


Особенности наиболее распространенных $3d$ -металлов мы рассмотрим далее, в разделах, описывающих отдельные группы d -металлов.

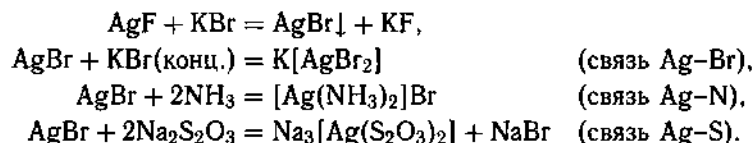
Свойства $4d$ - и $5d$ -металлов. Для этих переходных элементов характерна низкая химическая активность. Они не реагируют с растворами кислот-неокислителей, не изменяются при хранении на влажном воздухе. Особенно устойчивы к окислению благородные металлы. Для растворов $4d$ - и $5d$ -металлов необходимо использовать очень сильные окислители — концентрированную азотную кислоту, царскую водку, расплавленные нитраты:



Аналогично $3d$ -ряду, переходные металлы второго и третьего рядов проявляют разнообразные степени окисления (табл. 7.6). В первой половине рядов, от 3 до 7 группы наиболее устойчивы высшие степени окисления, равные номеру группы. Они реализуются в галогенидах и в кислородных соединениях:



Ближе к концу ряда устойчивость высоких степеней окисления падает. В низших степенях окисления устойчивы соединения, содержащие связи d -металла с атомами галогенов, серы и азота, например для Ag^{+1} :



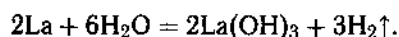
Наибольшее разнообразие степеней окисления проявляют элементы середины ряда, находящиеся в 6–9 группах.

Таблица 7.6. Характерные степени окисления 4d- и 5d-элементов (подчеркнуты наиболее устойчивые степени окисления)

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
<u>+3</u>	<u>+4</u>	+4 <u>+5</u>	+2 <u>+3</u> <u>+4</u> <u>+5</u> <u>+6</u>	+3 <u>+4</u> <u>+5</u> <u>+6</u> <u>+7</u>	+2 <u>+3</u> <u>+4</u> <u>+6</u> <u>+8</u>	+1 <u>+2</u> <u>+3</u> <u>+4</u> <u>+5</u>	<u>+2</u> <u>+4</u>	<u>+1</u> <u>+3</u>	+1 <u>+2</u>

Кратко рассмотрим теперь свойства отдельных групп d-металлов, уделив наибольшее внимание самым распространенным элементам.

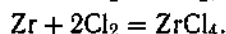
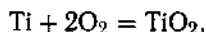
Подгруппа скандия (3 (IIIB) группа) содержит элементы скандий Sc, иттрий Y, лантан La, актиний Ac, а также f-металлы, которые будут рассмотрены отдельно. Все элементы — достаточно активные металлы, они уступают по активности только щелочным и щелочноземельным металлам. С увеличением порядкового номера химическая активность простых веществ возрастает. В электрохимическом ряду напряжений все металлы подгруппы скандия находятся значительно левее водорода. Скандий из-за пассивирования не взаимодействует с водой, а лантан при обычных условиях медленно ее разлагает:



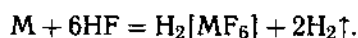
Для всех элементов подгруппы характерна единственная степень окисления +3. Оксиды M_2O_3 — тугоплавкие белые кристаллические вещества. Активность их взаимодействия с водой с ростом порядкового номера увеличивается. Все гидроксиды $\text{M}(\text{OH})_3$ представляют собой белые кристаллические вещества, разлагающиеся при нагревании на оксид и воду. В ряду Sc–Y–La усиливается основной характер гидроксидов: $\text{Sc}(\text{OH})_3$ — амфотерный гидроксид, тогда как $\text{La}(\text{OH})_3$ — сильное основание.

В подгруппу титана (4 (IVB) группу) входят титан Ti, цирконий Zr, гафний Hf. Все они представляют собой серебристо-белые, тугоплавкие металлы. Титан относится к легким металлами, цирконий и гафний — к тяжелым. В порошкообразном состоянии способны растворять значительные количества водорода.

При обычных условиях простые вещества коррозионно устойчивы из-за наличия плотной оксидной пленки. При нагревании их химическая активность сильно возрастает. Они способны реагировать с кислородом, азотом, галогенами, образуя при этом соединения, в которых степень окисления элементов +4:



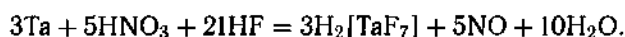
В азотной кислоте все металлы подгруппы титана пассивируются. В раздробленном состоянии они растворяются в плавиковой кислоте с образованием фторидных комплексов:



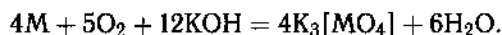
От Ti к Hf возрастает основной характер оксидов RO_2 и гидроксидов $\text{R}(\text{OH})_4$.

Титан благодаря своей легкости в сочетании с высокой термической и коррозионной устойчивостью является очень ценным конструкционным материалом. Введение в титан легирующих добавок позволяет регулировать его механические свойства. Из титана изготавливают корпуса и детали самолетов, ракет, подводных лодок. Титан хорошо совместим с тканями человека, поэтому из него делают протезы.

Подгруппа ванадия (5 (VB) группа) включает элементы ванадий V, ниобий Nb и тантал Ta. Все металлы — серые тугоплавкие вещества, в обычных условиях отличаются высокой химической стойкостью. Ванадий на холоде растворяется лишь в царской водке и концентрированной плавиковой кислоте, ниобий и тантал — в смеси HF и HNO₃ с образованием фторидных комплексов:



Ванадий, ниобий, тантал взаимодействуют при сплавлении со щелочами в присутствии окислителей с образованием анионных комплексов, где они имеют высшую степень окисления +5:

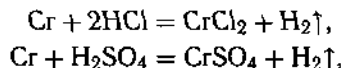


Все металлы проявляют в соединениях степени окисления от +2 до +5. При увеличении степени окисления от +2 до +5 возрастает кислотный характер оксидов и гидроксидов. Устойчивость высших степеней окисления также растет в ряду V–Nb–Ta. Для ванадия наиболее устойчива степень окисления +4 (из-за образования иона ванадила VO²⁺), для ниобия и тантала +5. Соединения элементов в низших степенях окисления +2 и +3 характерны в основном для ванадия, но их устойчивость невелика. Соединения ванадия (II) — сильные восстановители.

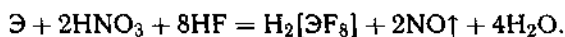
Подгруппу хрома (6 (VIB) группу) составляют элементы хром Cr, молибден Mo, вольфрам W. У хрома и молибдена на внешнем уровне находится только один *s*-электрон: $(n-1)d^5ns^1$. У вольфрама проскок электрона не происходит — электроны, находящиеся на 6*s*-подуровне, не распариваются из-за повышенной устойчивости этой пары (иногда 6*s*²-электроны называют инертной парой). Это различие в электронных конфигурациях не оказывает существенного влияния на свойства элементов. Все элементы могут проявлять степени окисления от +2 до +6. Для хрома наиболее устойчива степень окисления +3, для молибдена и вольфрама — высшая степень окисления +6.

Простые вещества подгруппы хрома — серовато-белые блестящие металлы. С увеличением порядкового номера растут температуры плавления и кипения. Вольфрам — самый тугоплавкий из всех металлов (*t*_{пл} = 3422 °C). На свойства металлов большое влияние оказывают примеси: так, чистый хром — очень пластичный металл, а технический (с примесями) — очень твердый.

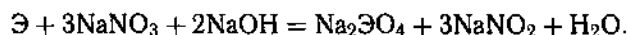
Как и в других подгруппах *d*-элементов, химическая активность в ряду Cr–Mo–W значительно уменьшается. Хром растворяется в разбавленных соляной и серной кислотах:



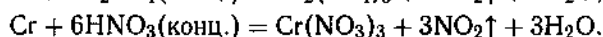
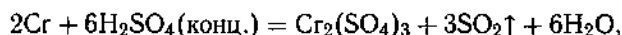
а молибден и вольфрам — лишь в горячей смеси азотной и плавиковой кислот:



Молибден и вольфрам взаимодействуют при сплавлении со щелочами в присутствии окислителя с образованием анионных комплексов:



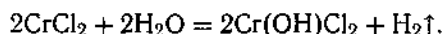
Холодными концентрированными азотной и серной кислотами хром пассивируется, а при нагревании растворяется в них:



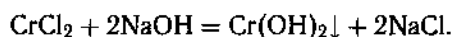
Соли двухвалентного хрома получают, действуя на металл кислотами-неокислителями (например, HNaI). Для предотвращения окисления полученных солей кислородом воздуха в реакционный сосуд дополнительно вводят какой-либо легкокипящий органический растворитель (например, бензол), пары которого заполняют весь сосуд и препятствуют проникновению воздуха. Водные растворы солей хрома (II) окрашены в красивый синий цвет, обусловленный образованием аквакомплекса $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. На воздухе они мгновенно окисляются до $\text{Cr}(\text{III})$, что сопровождается изменением окраски на серо-фиолетовую или зеленую:



Отсутствие кислорода не всегда позволяет избежать окисления хрома. Если в системе присутствует вода, то соли $\text{Cr}(\text{II})$ окисляются ей до $\text{Cr}(\text{III})$:

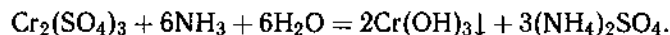


При действии на соли хрома (II) растворами щелочей выпадает желтый осадок гидроксида, не реагирующий с избытком щелочи, т.е. проявляющий основные свойства:

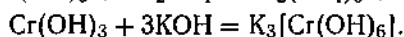
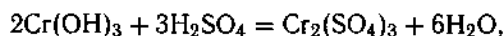


Соответствующий ему оксид CrO также является основным.

Трехвалентное состояние является наиболее устойчивым для хрома, все хромсодержащие минералы содержат хром именно в этой степени окисления. Многие свойства солей хрома (III) похожи на свойства солей алюминия. При действии на соли хрома (III) раствором аммиака образуется гидроксид хрома (III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ — осадок зеленого цвета:

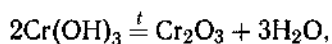


Как и гидроксид алюминия, он обладает амфотерными свойствами и растворяется как в кислотах, так и в щелочах:

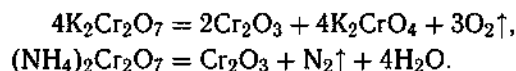


Легче всего происходит растворение свежесозданного $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

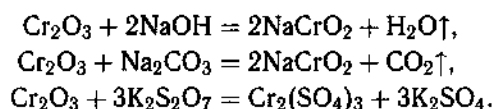
Одно из важнейших соединений хрома (III) — оксид Cr_2O_3 — представляет собой темно-зеленый порошок, нерастворимый в воде. В природе он встречается в виде минерала хромовой охры. На основе этого вещества изготавливают полировальные пасты. Оксид хрома (III) образуется при прокаливании соответствующего гидроксида



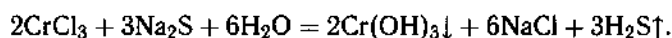
а также дихроматов калия и аммония:



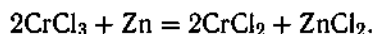
Cr_2O_3 — типичный амфотерный оксид. При сплавлении Cr_2O_3 со щелочами, содой и некоторыми солями получают соли хромиты, растворимые в воде:



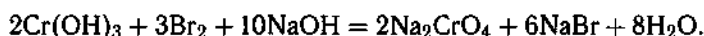
Как и в случае алюминия, невозможно получить в водных растворах карбонат, силикат, сульфид и сульфит хрома (III), поскольку эти соли полностью гидролизуются водой. Если смешать растворы хлорида хрома (III) и сульфида натрия, выпадает осадок гидроксида и выделяется газ — сероводород:



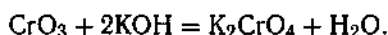
Степень окисления +3 для хрома наиболее устойчива, поэтому соединения хрома (III) могут перейти в соединения хрома (II) лишь под действием сильных восстановителей:



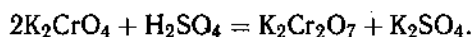
Сильные окислители, например, пероксид водорода или бром в щелочной среде переводят соединения хрома (III) в соединения хрома (VI):



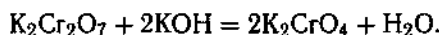
Оксид хрома (VI) CrO_3 представляет собой ярко-красные кристаллы, легко растворимые в воде с образованием хромовой кислоты H_2CrO_4 , которая существует лишь в растворе. CrO_3 — типичный кислотный оксид, при взаимодействии со щелочами он образует хроматы, содержащие ион CrO_4^{2-} и окрашенные в желтый цвет:



В кислой среде хроматы превращаются в оранжевые дихроматы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:



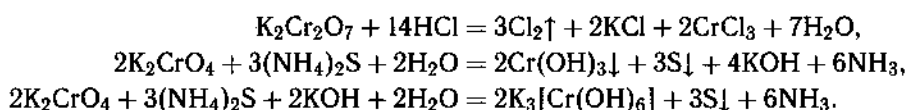
В щелочной среде эта реакция протекает в обратном направлении:



Для получения оксида CrO_3 используют подкисление концентрированной серной кислотой растворов дихроматов или хроматов:

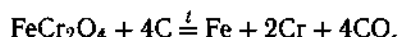


Все соединения хрома (VI) — сильные окислители, восстанавливаются обычно до хрома (III). В кислой среде образуются соли Cr^{3+} , в нейтральной — гидроксид хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$, в сильнощелочной — анионный комплекс $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$:



Хроматы и дихроматы некоторых металлов используют в качестве желтых, красных и оранжевых пигментов.

В природе хром встречается преимущественно в виде двойного оксида — хромистого железняка FeCr_2O_4 , переработкой которого и получают металл. Восстановление хромистого железняка углем в электрических дуговых печах приводит к феррохрому — сплаву железа и хрома:



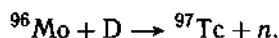
Содержание хрома в нем может достигать 70%. Металл, не содержащий железа, получают алюмотермией:



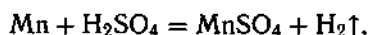
Наиболее чистый хром получают электролизом растворов.

Хром находит широкое применение в технике. Большие количества хрома идут на производство специальных сортов сталей. Сталь, содержащая более 13% хрома, не подвергается коррозии при хранении на воздухе. Из нержавеющей стали изготовляют столовые приборы, детали бытовой техники. С целью защиты от коррозии металлические изделия хромируют — покрывают тонким слоем металла.

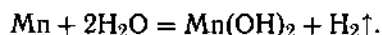
Подгруппа марганца (7 (VIIB) группа) включает элементы марганец Mn, технеций Tc и рений Re. Атомы всех этих элементов имеют устойчивый наполовину заполненный d -подуровень: $(n-1)d^5 ns^2$. Степень окисления +2, соответствующая потере двух s -электронов, характерна только для марганца, а для его аналогов наиболее устойчива высшая степень окисления +7. Все представители этой группы — серебристо-белые, тугоплавкие металлы. Марганец входит в число 26 наиболее распространенных элементов, рений — очень редкий и рассеянный элемент, а технеций вообще не существует в природе, так как все его изотопы радиоактивны и имеют небольшой период полураспада. Технеций был предсказан еще Д. И. Менделеевым, но получен был лишь в 1940 г. с помощью ядерной реакции:



Химическая активность простых веществ в ряду Mn–Tc–Re уменьшается. Mn — довольно активный металл, находится в ряду напряжений до водорода, Tc и Re — после него. Mn растворяется в разбавленных соляной и серной кислотах, а технеций и рений реагируют лишь с азотной кислотой:

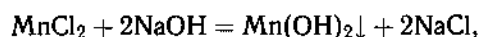


В мелкораздробленном состоянии марганец легко окисляется при нагревании кислородом, галогенами, азотом, серой, взаимодействует с горячей водой, вытесняя из нее водород:

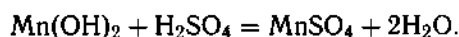


В компактном состоянии марганец довольно устойчив на воздухе из-за наличия плотной оксидной пленки, препятствующей дальнейшему разрушению металла. Марганец пассивируется холодной азотной кислотой.

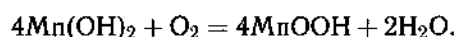
Соли марганца (II), например, хлорид, бромид, сульфат, ацетат имеют красивый нежно-розовый цвет. Оксид MnO и гидроксид $Mn(OH)_2$, образующийся в виде бледно-розового осадка при действии щелочей на растворы солей марганца (II):



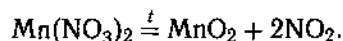
проявляют основные свойства:



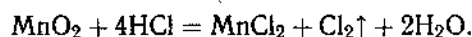
Соединения марганца (II) — восстановители. Гидроксид $Mn(OH)_2$ на воздухе быстро окисляется, превращаясь в бурый оксигидроксид марганца (III):



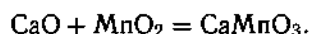
Марганец в степени окисления +3 образует устойчивые оксид, гидроксид, фторид и комплексные соединения. Среди соединений Mn^{+4} наиболее устойчив оксид MnO_2 (пиролюзит), который может быть получен окислением $Mn(OH)_2$ бромной водой или термическим разложением нитрата марганца (II):



Как и для других *d*-металлов, при увеличении степени окисления основные свойства оксидов и гидроксидов сменяются кислотными, а восстановительные — окислительными. MnO_2 — сильный окислитель, он окисляет концентрированную соляную кислоту до хлора:

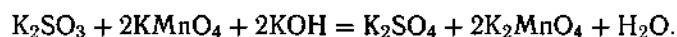


MnO_2 проявляет амфотерные свойства. При сплавлении со щелочами или основными оксидами образуются соответствующие манганиты:



Известны соли марганца (IV), в которых он является катионом; например, сульфат $Mn(SO_4)_2$. При взаимодействии с более сильными окислителями соединения марганца (IV) переходят в производные $Mn(VI)$ и $Mn(VII)$.

Соединения марганца (VI) немногочисленны и малоустойчивы, наиболее известное из них — манганат калия K_2MnO_4 , вещество темно-зеленого цвета, образующееся при восстановлении перманганата калия в щелочной среде:

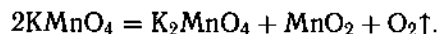


Высший оксид марганца Mn_2O_7 представляет собой очень неустойчивую вязкую зелено-фиолетовую жидкость, взаимодействующую с водой с образованием марганцовой кислоты $HMnO_4$, которая существует только в растворе. Марганцовый ангидрид — очень сильный окислитель, при соприкосновении с ним многие органические вещества (бумага, эфир, спирт) воспламеняются. Его получают взаимодействием твердого перманганата калия с концентрированной серной кислотой:



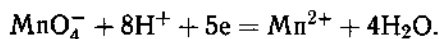
Из солей марганцовой кислоты — перманганатов — наиболее известен перманганат калия $KMnO_4$, обычно называемый в быту «марганцовкой». Он представляет собой темно-фиолетовые, почти черные кристаллы, при растворении в воде обра-

зующие ярко-окрашенный раствор малинового цвета. При небольшом нагревании он разлагается с выделением кислорода:

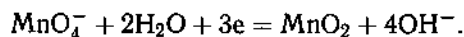


Это — пример внутримолекулярной окислительно-восстановительной реакции.

Перманганат калия — один из самых сильных окислителей. Наиболее ярко его окислительные свойства проявляются в кислой среде, где он восстанавливается до Mn^{2+} :



Обесцвечивание подкисленного раствора KMnO_4 — качественная реакция на многие вещества-восстановители. В щелочной среде перманганат восстанавливается до K_2MnO_4 , в нейтральной — до MnO_2



В лаборатории перманганат используется как окислитель для получения хлора и кислорода, в химическом анализе, в быту — как дезинфицирующее средство.

В промышленности марганец получают металлотермически — восстановлением оксидов алюминием, а также электролизом растворов солей. Значительные количества марганца используются при производстве стали в качестве восстановителя и легирующей добавки. Марганцевая сталь, содержащая от 7 до 20% Mn, отличается исключительной твердостью. Высокой прочностью и коррозионной стойкостью обладают марганцево-медные сплавы. Из них делают лопасти турбин и винты самолетов.

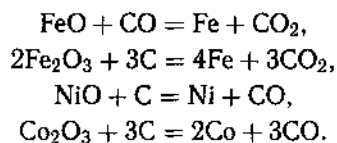
Семейство (триада) железа состоит из 3d-элементов 8–10 групп — железа Fe, кобальта Co, никеля Ni. Их свойства перечислены в табл. 7.7.

Таблица 7.7. Свойства элементов семейства железа

Название	Электронная конфигурация	Степени окисления	ρ , г/см ³	$t_{\text{пл}}$, °C	$t_{\text{кип}}$, °C
Железо Fe	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	+2, +3, +6	7,87	1536	3070
Кобальт Co	[Ar] 3d ⁷ 4s ²	+2, +3	8,84	1493	2880
Никель Ni	[Ar] 3d ⁸ 4s ²	+1, +2, +3, +4	8,91	1455	2800

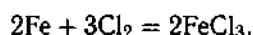
Железо — самый распространенный после алюминия металл в земной коре, а на Земле в целом, возможно — самый распространенный элемент вообще. Считают, что ядро Земли целиком состоит из железа с примесью никеля и серы. В земной коре железо присутствует в виде оксидов Fe_2O_3 (гематит, красный железняк) и Fe_3O_4 (магнетит, магнитный железняк), гидратированного оксида $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (лимонит, бурый железняк), карбоната FeCO_3 (сидерит), дисульфида FeS_2 (пирит). Именно эти минералы и являются сырьем для производства металла.

Железо представляет собой серебристо-белый, мягкий металл; кобальт — серый, очень вязкий металл; никель — серебристо-белый, прочный металл. Чистые металлы получают восстановлением оксидов углем или оксидом углерода (II):



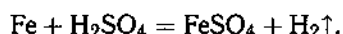
Соединения железа. Железо — металл средней активности. На влажном воздухе железо окисляется, покрываясь коричневой коркой гидратированного оксида $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ — ржавчины. В отличие от оксида алюминия, образующего на поверхности металла тонкий, но очень плотный слой, ржавчина имеет рыхлую структуру, которая не способна защитить металл от дальнейшего воздействия среды.

При нагревании железо реагирует почти со всеми неметаллами, чаще всего образуя производные Fe^{3+} :

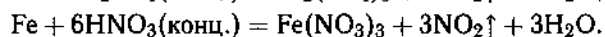


В кислороде железо сгорает с образованием черного порошка железной окалины — оксида железа (II, III) Fe_3O_4 , имеющего тот же состав, что и природный минерал магнитный железняк.

Железо в соединениях проявляет две степени окисления +2 и +3, из них последняя более устойчива. Соединения железа(II) образуются при взаимодействии металла с разбавленными кислотами — соляной и серной:

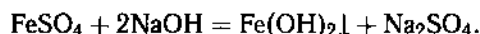


Холодными концентрированными азотной и серной кислотами железо пассивируется, а при нагревании растворяется с образованием солей железа (III):

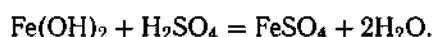


В обычных условиях железо не растворяется в растворах щелочей.

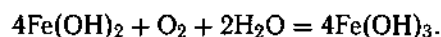
Гидроксид железа (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ образуется при действии растворов щелочей на соли железа (II) без доступа воздуха:



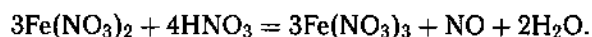
$\text{Fe}(\text{OH})_2$ — вещество белого цвета, проявляет свойства слабого основания, растворимо в сильных кислотах:



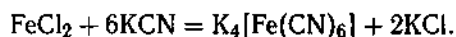
При стоянии на воздухе $\text{Fe}(\text{OH})_2$ быстро темнеет из-за образования бурого гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



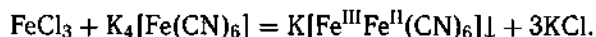
Соединения железа (II) — сильные восстановители, они легко превращаются в соединения железа (III) под действием окислителей:



Железо (II) образует очень устойчивые цианидные комплексы (цианоферраты (II)). Наиболее известный из них — гексацианоферрат (II) калия, или желтая кровяная соль $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Ее получают, действуя избытком KCN на соли двухвалентного железа:

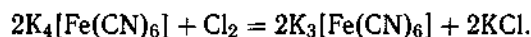


При добавлении желтой кровяной соли к растворам солей железа (III) образуется темно-синий осадок, называемый берлинской, или прусской лазурью:

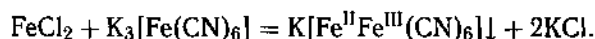


Это — качественная реакция на соли Fe^{3+} .

При действии на желтую кровяную соль сильных окислителей она превращается в комплекс трехвалентного железа — гексацианоферрат (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$, который окрашен в красный цвет и называется красной кровяной солью:

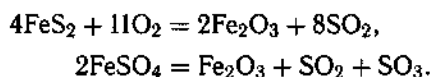


Красная кровяная соль менее устойчива, чем желтая. При взаимодействии растворов солей двухвалентного железа с красной кровяной солью образуется темно-синий осадок, называемый турбуллевой синью:

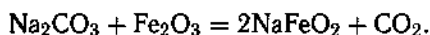


Это — качественная реакция на соли Fe^{2+} . При работе с цианидными комплексами железа следует помнить об их токсичности. При действии на желтую кровяную соль концентрированной серной кислоты выделяется ядовитый угарный газ CO, а разбавленной серной кислоты — еще более ядовитый циановодород HCN.

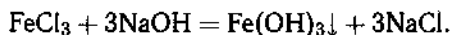
Оксид железа (III) Fe_2O_3 имеет цвет от темно-красного до черного цвета в зависимости от химической и термической предыстории. Он образуется при сжигании сульфидов железа и термическом разложении кислородсодержащих солей железа:



Fe_2O_3 обладает слабо амфотерными свойствами. Он растворяется в растворах кислот, а при сплавлении взаимодействует со щелочами и карбонатами с образованием ферритов:

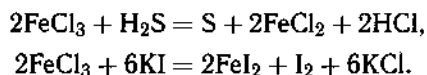


Гидроксид железа (III) $Fe(OH)_3$ выпадает в осадок при действии растворов щелочей на соли железа (III):



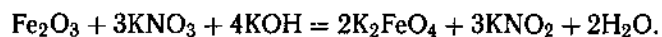
$Fe(OH)_3$ проявляет слабые амфотерные свойства. Он растворяется в кислотах с образованием солей железа (III), содержащих аквакомплекс $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, а свежеосажденный гидроксид взаимодействует с крепкими растворами щелочей, превращаясь в гексагидроксоферраты $[Fe(OH)_6]^{3-}$.

Соединения железа (III) — слабые окислители, они реагируют с сильными восстановителями, поэтому в растворе нельзя получить иодид и сульфид железа (III):



Растворы солей железа (II) и (III) имеют кислую среду из-за гидролиза катионов железа.

Известны немногочисленные соединения железа в степени окисления +6. При сплавлении оксида железа (III) с нитратом калия в щелочной среде образуется оксоферрат калия K_2FeO_4 :

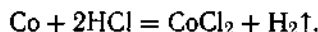


Железо — один из важнейших микроэлементов. В организме человека в среднем содержится около 4 г железа в виде соединений. Больше половины этого количества приходится на гемоглобин крови, состоящий из белка глобина и гема — комплексного соединения железа (II). Именно атом железа обуславливает красную окраску гемоглобина, а следовательно и крови.

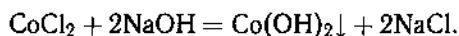
Кобальт и его соединения. Кобальт менее активен химически, чем железо. Он легко растворяется в кислотах-окислителях



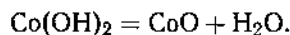
и медленно в обычных кислотах:



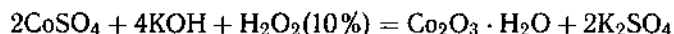
В отличие от железа, в простых соединениях у кобальта наиболее устойчива степень окисления +2, а в комплексных +3. Гидроксид кобальта (II) $\text{Co}(\text{OH})_2$ образуется при действии щелочей на соли кобальта (II):



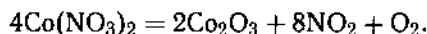
$\text{Co}(\text{OH})_2$ — слабое основание розового цвета, растворимое в сильных кислотах. Оксид кобальта (II) CoO получают прямым окислением металла или прокаливанием $\text{Co}(\text{OH})_2$:



Оксид кобальта (III) Co_2O_3 образуется при окислении соединений кобальта (II):

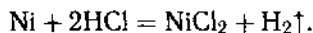


или прокаливании кислородсодержащих солей кобальта (II):



Соединения кобальта (III) нестабильны и являются довольно сильными окислителями.

Никель и его соединения. По химической активности никель уступает железу и кобальту. Он легко растворяется в разбавленной азотной кислоте и медленно — в соляной и серной кислотах с образованием солей $\text{Ni}(\text{II})$:



Для никеля наиболее устойчива степень окисления +2. Оксид и гидроксид никеля — вещества зеленого цвета, проявляющие типичные основные свойства.

Платиновые металлы — семейство из шести химических элементов 8–10 групп, включающее рутений Ru, родий Rh, палладий Pd, осмий Os, иридий Ir, платину Pt. Оно подразделяется на две триады: легкие 4d-металлы — триада палладия (Ru, Rh, Pd) и тяжелые 5d-металлы — триада платины (Os, Ir, Pt). Некоторые свойства платиновых металлов перечислены в табл. 7.8.

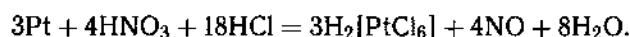
Все платиновые металлы представляют собой светло-серые, тугоплавкие металлы. Pt и Pd — пластичные металлы, Os и Ru — хрупкие, Ir — прочный металл.

Платиновые металлы проявляют высокую каталитическую активность в реакциях гидрирования, обусловленную хорошей растворимостью в них водорода. Палладий способен растворить до 800 объемов водорода, платина — до 100.

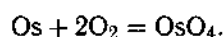
Таблица 7.8. Свойства платиновых металлов

Название	Электронная конфигурация	Степени окисления	ρ , г/см ³	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C
Рутений Ru	[Kr] 4d ⁷ 5s ¹	+2, +3, +4, +5, +6, +7, +8	12,5	2334	4077
Родий Rh	[Kr] 4d ⁸ 5s ¹	+1, +2, +3, +4, +6	12,4	1963	3727
Палладий Pd	[Kr] 4d ¹⁰	+2, +3, +4	12,0	1554	2937
Осмий Os	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²	+2, +3, +4, +5, +6, +8	22,6	3027	5027
Иридий Ir	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²	+1, +2, +3, +4, +5, +6	22,7	2447	4380
Платина Pt	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	+1, +2, +3, +4, +5, +6	21,4	1769	3800

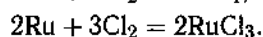
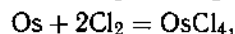
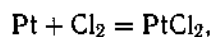
Все платиновые металлы довольно инертны химически, особенно Pt. Они хорошо растворимы лишь в царской водке с образованием соответствующих хлоридных комплексов:



Кислородом воздуха из них окисляется только осмий:



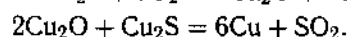
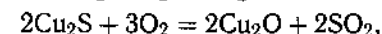
При нагревании все платиновые металлы реагируют с хлором и фтором:



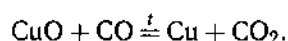
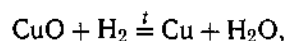
В растворах платиновые металлы существуют только в виде комплексных соединений. Некоторые соединения платины обладают противоопухолевой активностью и используются в онкологии.

Подгруппа меди (II (IB) группа) включает элементы медь Cu, серебро Ag и золото Au. Все элементы имеют заполненный d-подуровень и один электрон на внешнем s-подуровне $(n-1)d^{10}ns^1$. Наличие завершеного электронного уровня обуславливает химическую инертность простых веществ. Все элементы этой подгруппы — тяжелые тугоплавкие металлы, отличаются очень высокой тепло- и электропроводностью.

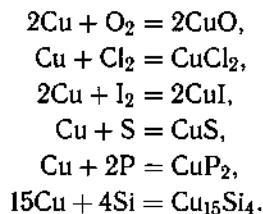
Медь ее соединения. Основные степени окисления меди в соединениях +1 и +2. В природе она содержится в виде сульфидных и карбонатных минералов — халькопирит, или медный колчедан CuFeS_2 , халькозин, или «медный блеск» Cu_2S , малахит $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. В промышленности медь получают преимущественно из халькопирита обжигом и последующим восстановлением оксида:



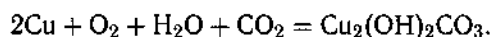
Образующуюся «черновую» медь, содержащую не более 95% Cu, очищают электролизом. В лаборатории медь получают восстановлением оксида меди (II) водородом или оксидом углерода (II) при нагревании:



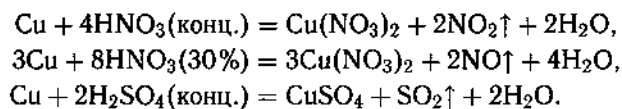
Медь Cu — наименее реакционноспособный 3d-металл. При нагревании она реагирует с неметаллами (кроме водорода):



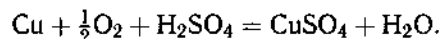
При длительном хранении на воздухе медные изделия покрываются зеленым налетом, представляющим собой основной карбонат меди (с примесью основного сульфата):



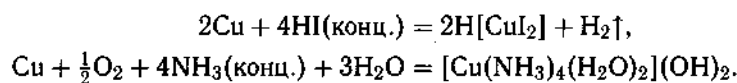
Медь расположена в ряду напряжений правее водорода (стандартный электродный потенциал меди положителен: $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ В}$), поэтому она не вытесняет водород из кислот, но легко растворяется в кислотах-окислителях:



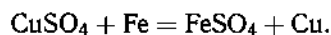
С разбавленной серной кислотой реакция идет очень медленно и только в присутствии кислорода:



Растворению меди в иодоводородной кислоте и растворе аммиака способствует образование комплексов:



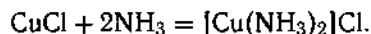
Более активные металлы вытесняют медь из ее солей:



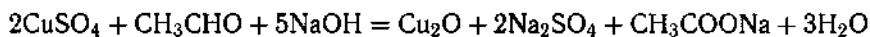
Соединения одновалентной меди в растворе неустойчивы, поскольку медь стремится перейти либо в Cu^{2+} , либо в Cu^0 . Стабильными являются только нерастворимые соединения (CuCl , CuCN , Cu_2S) и устойчивые комплексы типа $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$. Хлорид меди (I) CuCl получают при кипячении хлорида меди (II) с медью в концентрированной соляной кислоте:



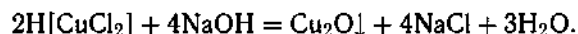
CuCl растворяется в концентрированном растворе аммиака:



Оксид меди (I) Cu_2O получают восстановлением солей меди (II) в щелочном растворе альдегидами:



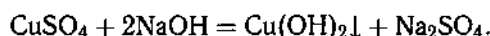
или осаждением щелочью из раствора $\text{H}[\text{CuCl}_2]$ (раствор CuCl в концентрированной HCl):



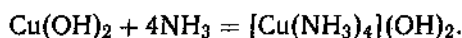
Из раствора выделяется мелкодисперсный порошок желтого цвета, при нагревании частицы становятся более крупными и осадок краснеет. Как и хлорид меди (I), оксид Cu_2O растворяется в растворе аммиака с образованием растворимого комплекса:



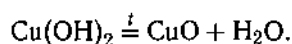
Гидроксид меди (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ образуется при действии щелочей на растворимые соли меди (II):



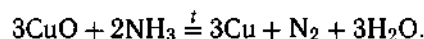
$\text{Cu}(\text{OH})_2$ растворяется во всех сильных кислотах, а также в аммиаке с образованием комплексного соединения:



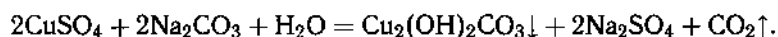
При сильном нагревании гидроксид меди разлагается с образованием оксида:



Оксид меди (II) CuO — вещество черного цвета, проявляет преимущественно основные свойства. Под действием газообразных восстановителей он превращается в медь:

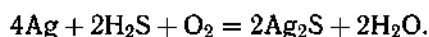


Растворы всех солей двухвалентной меди окрашены в голубой цвет из-за образования гидратированных ионов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. При действии на растворимые соли меди раствора Na_2CO_3 образуется основной карбонат меди:

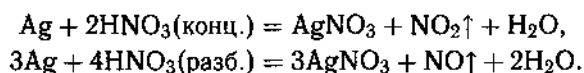


Медь используется преимущественно в виде металла благодаря своим физическим свойствам: высокой тепло- и электропроводности, а также коррозионной устойчивости. При этом она почти не выводится из промышленного оборота: по степени рециклизации и повторного использования медь занимает третье место после железа и алюминия.

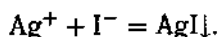
Соединения серебра. Серебро гораздо инертнее, чем медь, но при хранении на воздухе оно чернеет из-за образования сульфида серебра:



Серебро растворяется в кислотах-окислителях:



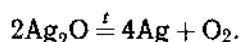
Наиболее устойчивая степень окисления серебра +1. В аналитической химии широкое применение находит растворимый нитрат серебра AgNO_3 , который используется как реактив для качественного определения ионов Cl^- , Br^- , I^- :



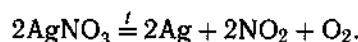
При добавлении к раствору AgNO_3 раствора щелочи образуется темно-коричневый осадок оксида серебра Ag_2O :



Оксид серебра при нагревании разлагается:

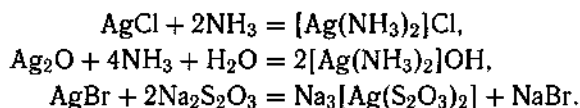


Именно поэтому при термическом разложении кислородсодержащих солей серебра образуется не оксид, а чистое серебро:



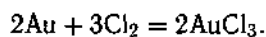
Оксид серебра (I) — основной, ему соответствует неустойчивый гидроксид AgOH , являющийся сильным основанием. Соли серебра, образованные сильными кислотами, в водных растворах практически не гидролизуются. Ионы Ag^+ даже при низком содержании их в растворе способны убивать болезнетворные бактерии. Именно с этим связано целебное действие воды, в которую были погружены серебряные предметы.

Многие малорастворимые в воде соединения серебра растворяются в аммиаке и тиосульфате натрия с образованием комплексных соединений:

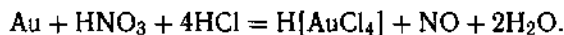


Серебро идет на производство зеркал, аккумуляторов, изготовление монет, столовой посуды, электрических контактов, серебрение медных проводов, используется при производстве транзисторов, микросхем и других радиоэлектронных компонентов.

Соединения золота. Золото представляет собой металл, сочетающий высокую химическую инертность и красивый внешний вид, что делает его незаменимым в производстве ювелирных украшений. В отличие от меди и серебра, золото крайне инертно по отношению к кислороду и сере, но реагирует с галогенами при нагревании:

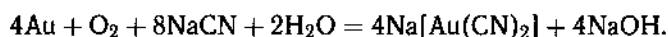


Золото растворимо в смеси концентрированных соляной и азотной кислот («царской водке»):

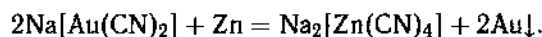


При охлаждении из раствора выделяются желтые кристаллы гидрата золотохлороводородной кислоты $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Действием на нее щелочью удается осадить гидроксид золота $\text{Au}(\text{OH})_3$. Он амфотерен, но кислотные свойства преобладают, поэтому это вещество часто называют золотой кислотой. Взаимодействуя с кислотами или щелочами, золотая кислота образует комплексы, например, $[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]^-$, $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$. Соли катиона Au^{3+} неустойчивы, многие из них до сих пор не получены.

Золото находится в природе преимущественно в виде простого вещества. Из золотосодержащих горных пород его извлекают водным раствором цианида натрия, в котором золото растворяется с образованием цианидного комплекса:



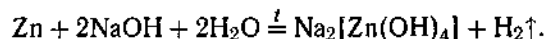
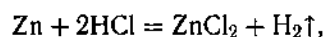
Для выделения золота полученный раствор обрабатывают цинковой пылью:



Золото используется не только для производства ювелирных изделий. В первую очередь это — основа банковской системы любой страны (золотой запас). Большое количество золота используют в электротехнике для изготовления коррозионно-стойких контактов.

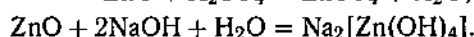
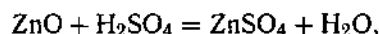
Подгруппа цинка (12 (IIB) группа) включает элементы цинк Zn, кадмий Cd, ртуть Hg. Все элементы имеют завершённый *d*-подуровень. Для них характерна степень окисления +2, соответствующая потере атомов валентных *s*-электронов. В металлическом состоянии Zn, Cd и Hg — серебристо-белые вещества, они довольно легкоплавки и летучи, ртуть — единственный жидкий при обычной температуре металл. Химическая активность металлов подгруппы цинка уменьшается с увеличением порядкового номера. Цинк и кадмий находятся в ряду напряжений до водорода, ртуть — после, поэтому большинство металлов вытесняет ртуть из растворов ее солей.

Соединения цинка. Цинк — амфотерный металл, он растворим как в кислотах, так и в щелочах (при нагревании):

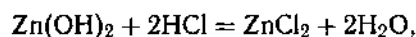


Кадмий и ртуть неспособны растворяться в растворах щелочей: кадмий — из-за слабой склонности к комплексообразованию, ртуть — из-за неустойчивости $\text{Hg}(\text{OH})_2$.

Оксид цинка ZnO — типичный амфотерный оксид, способный реагировать как с кислотами, так и с основаниями:

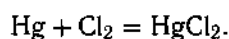


Гидроксид цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$, как и оксид, проявляет амфотерные свойства. Он нерастворим в воде, но растворяется в кислотах и щелочах:

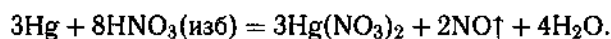


Цинк получают восстановлением оксида углем или электролизом раствора сульфата цинка. Цинк входит в состав латуни и некоторых других важных сплавов, из него изготавливают патроны электроламп и корпуса некоторых гальванических элементов. Тонким слоем цинка покрывают стальные листы с целью защиты их от коррозии (цинкованное железо).

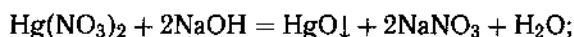
Соединения ртути. В отличие от цинка, ртуть в соединениях проявляет степени окисления +1 и +2. Ртуть — малоактивный металл, в ряду напряжений она расположена правее водорода. При нагревании на воздухе она превращается в оксид HgO , который при 600°C вновь разлагается на ртуть и кислород. При комнатной температуре ртуть вступает в реакцию с серой, образуя сульфид HgS , что иногда используется для сбора пролитой ртути. При реакции с галогенами ртуть превращается в галогениды:



Ртуть не вытесняет водород из разбавленных кислот, но с кислотами-окислителями образует соли. При избытке кислоты-окислителя образуются соли двухвалентной ртути:



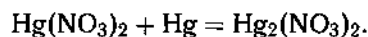
При действии на них щелочи выпадает ярко-желтый осадок оксида HgO («желтый оксид ртути»)



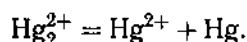
крупнокристаллическая форма этого соединения, образующаяся при нагревании ртути на воздухе, имеет оранжево-красный цвет («красный оксид ртути»).

Среди солей ртути наиболее известна сулема — хлорид ртути (II) HgCl_2 . Это бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. При нагревании они возгоняются. В отличие от большинства солей сулема — слабый электролит: степень ее диссоциации в 0,5 М растворе не превышает 1%.

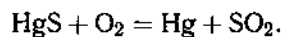
Соединения одновалентной ртути содержат ион Hg_2^{2+} . Получают их взаимодействием соединений двухвалентной ртути с избытком металла:



Число известных соединений одновалентной ртути невелико, так как они склонны к реакциям диспропорционирования:



Ртуть получают окислительным обжигом минерала киновари:



Большое количество ртути используют при электролизе раствора хлорида натрия. Ее также применяют в измерительных приборах — термометрах, барометрах и т. д.

§ 7.6. F-МЕТАЛЛЫ

В третью группу периодической системы помимо скандия, иттрия, лантана и актиния входят два семейства *f*-элементов. Элементы 6-го периода (4*f*-элементы) называют *лантаноидами* (т. е. подобные лантану), элементы 7-го периода (5*f*-элементы) — *актиноидами*. Каждое семейство содержит по 14 элементов, в периодической системе их обычно выносят в отдельные ряды в нижней части таблицы.

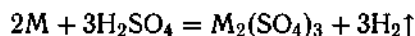
В группу лантаноидов входят элементы с атомными номерами 58–71, от церия Се до лютеция Lu. По мере увеличения заряда ядра у лантаноидов происходит заполнение электронами внутреннего 4*f*-подуровня. Все лантаноиды, а также иттрий Y и лантан La очень похожи по свойствам. В природе они встречаются в одних и тех же минералах, и их разделение представляет собой сложную задачу. Эти 16 элементов принято называть *редкоземельными* (РЗЭ).

С увеличением заряда ядра в ряду 4*f*-элементов монотонно уменьшаются орбитальные радиусы атомов и ионные радиусы M^{3+} . Это явление называют *лантаноидным сжатием*. Оно приводит к тому, что радиусы атомов 5*d*-металлов, следующих за лантаноидами, оказываются практически равными радиусам их аналогов

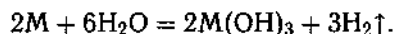
из 4d-ряда. Как следствие, химические свойства 4d- и 5d-металлов оказываются очень схожими, что мы уже отмечали выше.

Все лантаноиды — типичные металлы серебристо-белого цвета. Они пластичны, хорошо проводят электричество. Наиболее характерная степень окисления для всех без исключения редкоземельных элементов +3, известны также степени окисления +2 (Sm, Eu, Tm, Yb) и +4 (Ce, Pr, Nd, Tb, Dy). Степень окисления +3 реализуется путем перехода одного 4f-электрона на 5d-подуровень и потерей трех внешних электронов $5d^1 6s^2$. Остальные 4f-электроны экранированы внешним и предвнешним слоями и поэтому мало влияют на химические свойства элемента. Отсюда вытекает необычайное химическое сходство всех лантаноидов.

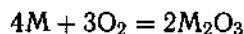
Благодаря тому, что f-электроны почти не участвуют в образовании химических связей, лантаноиды образуют соединения с преимущественно ионным типом связи аналогично щелочноземельным элементам. Все они — довольно активные металлы, по химической активности близки к магнию, но уступают кальцию. Практически все стандартные электродные потенциалы $E_{M^{3+}/M}^\circ$ имеют значение, меньшие $-2,0$ В, поэтому лантаноиды легко вытесняют водород из кислот



и даже из воды (при нагревании):



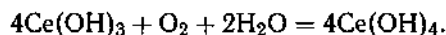
Для предотвращения окисления влагой воздуха многие лантаноиды хранят под слоем керосина (подобно щелочным металлам). При нагревании лантаноиды реагируют с кислородом



и галогенами. Реакция с водородом происходит при температуре выше 400°C , образующиеся гидриды часто представляют собой нестехиометрические соединения. Эту реакцию исследуют на предмет возможного использования для хранения водорода.

Гидроксиды $M(OH)_3$ нерастворимы в воде, они представляют собой основания средней силы, сравнимые с $Mg(OH)_2$. Соли сильных кислот хорошо растворимы в воде, в растворах образуются аквакомплексы M^{3+} с высокими координационными числами, например $[La(H_2O)_9]^{3+}$.

Степень окисления +4 наиболее устойчива у церия — первого элемента ряда. На воздухе в щелочной среде гидроксид церия (III) постепенно превращается гидроксид церия (IV):



Соединения Ce^{4+} по окислительной способности и кислотно-основным свойствам напоминают Fe^{3+} . Они способны окислять этанол, сернистый газ, иодиды:



Гидроксид $Ce(OH)_4$ проявляет слабые амфотерные свойства.

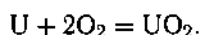
Лантаноиды нашли практическое применение в различных областях техники. Их используют в качестве легирующих добавок к чугунам и сталям, оксиды применяют как катализаторы крекинга нефти, из интерметаллидов неодима и самария изготавливают мощные постоянные магниты, кристаллы иттрий-алюминиевых гра-

натов (YAG), в которых часть атомов иттрия замещена на атомы неодима, служат активными элементами лазеров NdYAG.

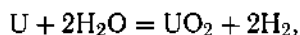
Актиноиды — это семейство из 14 радиоактивных элементов с атомными номерами от 90 до 103: оно начинается торием Th и заканчивается лоуренсием Lr. У атомов этих элементов по мере увеличения заряда ядра происходит заполнение 5f-подуровня. Элементы, следующие в периодической системе за ураном ($Z = 92$), называют трансурановыми — это касается не только актиноидов, но и следующих за ними 6d- и 7p-элементов. Изучению физических и химических свойств трансурановых элементов препятствуют их высокая радиоактивность и короткое время жизни.

Все актиноиды — тяжелые металлы серебристо-белого цвета. Простые вещества химически очень активны. На воздухе они постепенно окисляются кислородом и азотом, при нагревании взаимодействуют с галогенами. Для актиноидов характерно разнообразие степеней окисления — от +2 до +7 у разных элементов. Мы кратко рассмотрим только химию урана — самого распространенного в природе актиноида.

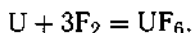
Уран проявляет в соединениях степени окисления +3, +4, +6, наиболее устойчива последняя. На воздухе уран окисляется кислородом и покрывается черной пленкой, а при небольшом нагревании сгорает:



При повышенной температуре уран реагирует с водяным паром:

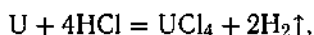


со фтором взаимодействует уже при комнатной температуре, превращаясь в высший фторид:

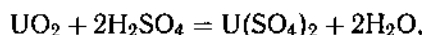


Именно в виде этого летучего соединения и производят разделение изотопов ^{235}U и ^{238}U методом газовой диффузии.

Уран легко растворим в соляной и азотной кислотах:



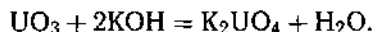
Оксид урана (IV) UO_2 проявляет преимущественно основные свойства:



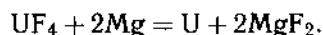
а высший оксид UO_3 — ярко выраженные амфотерные свойства. При растворении в кислотах он образует соли оксокатиона уранила UO_2^{2+} :



а при сплавлении со щелочами — соли уранаты:



Для получения урана руду предварительно обогащают, затем содержащиеся в ней соединения урана путем ряда превращений переводят в тетрафторид UF_4 , который восстанавливают магнием:



Наибольшее практическое значение среди актиноидов имеют уран и плутоний — изотоп ^{235}U используют в качестве топлива в ядерных реакторах, а ^{239}Pu — основной компонент ядерного оружия.

Коротко о главном

1. Общие свойства металлов: высокая тепло- и электропроводность, низкая электроотрицательность, простые вещества — восстановители, в соединениях — только положительные степени окисления. Химическая активность простых веществ — металлов характеризуется электрохимическим рядом напряжений: металлы, расположенные левее водорода, вытесняют его из кислот.
2. Для улучшения физических и механических свойств металлов используют их смеси — сплавы. Свойства сплава отличаются от свойств образующих его металлов.
3. Основные способы получения металлов: 1) восстановление оксидов; 2) электролиз расплавов и растворов.
4. *s*-Металлы — наиболее активные металлы и самые сильные восстановители. В соединениях они проявляют единственную степень окисления +1 или +2, их оксиды и гидроксиды имеют основной характер.
5. *p*-Металлы — более слабые восстановители, чем *s*-металлы. В соединениях проявляют степени окисления +*n* и +(*n* – 2), где *n* — номер группы. Соединения в высшей степени окисления имеют свойства окислителей.
6. У *d*-элементов происходит заполнение электронами предвнешнего *d*-подуровня. Физические и химические свойства *d*-металлов очень разнообразны и зависят от номера группы, однако есть общие свойства: разнообразие степеней окисления, склонность к образованию комплексных соединений. С увеличением степени окисления переходного металла уменьшается восстановительная и возрастает окислительная способность его соединений, а характер оксидов и гидроксидов меняется от основного к кислотному.
7. Все лантаноиды (4*f*-металлы) обладают очень сходными химическими свойствами.

§ 8.1. ПРЕДМЕТ И ЗНАЧЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Органическая химия — это химия соединений углерода, *органических соединений*.

Первоначально органическими называли только вещества, получаемые из живых организмов, однако затем к органическим стали причислять все соединения углерода, как природные, так и синтетические. Под это определение также попадают и соединения, которые традиционно относят к неорганическим, — оксиды углерода, соли угольной кислоты, синильная кислота. Абсолютно четкой границы между неорганическими и органическими соединениями провести нельзя¹.

Известно и другое определение органической химии.

Органическая химия — это химия углеводородов и их производных.

Органическая химия изучает строение органических веществ, способы их получения, химические свойства и способы практического применения. Органические вещества обладают рядом характерных свойств, которые отличают их от неорганических.

Главная особенность органических веществ состоит в том, что их очень много — более 60 млн — и они обладают колоссальным разнообразием. В состав большинства из них входят четыре элемента — углерод, водород, кислород и азот. Кроме них, органические вещества могут содержать атомы серы, фосфора, галогенов и других элементов, в том числе металлов. Почти все органические вещества имеют молекулярное строение. Для органических молекул характерны ковалентные неполярные или слабо полярные химические связи, поэтому органические вещества обычно нерастворимы в воде, а водные растворы остальных практически не проводят электрический ток. Органические вещества, как правило, горючи и при нагревании разлагаются.

Для определения состава органических веществ используют разнообразные методы, простейший из которых состоит в анализе продуктов сгорания вещества (рис. 8.1). Если органическое соединение содержит только углерод, водород, кислород и азот, то при его сгорании образуются углекислый газ, азот и вода. Из-

¹ Даже оксид углерода (II) CO можно считать органическим соединением, если формально рассматривать его как ангидрид муравьиной кислоты HCOOH, которая, безусловно, относится к органическим кислотам.

мерив количества этих веществ, можно найти соотношение элементов в исходном веществе и определить его брутто-формулу. Для того, чтобы узнать молекулярную формулу, надо определить молярную массу; это можно сделать, измерив давление пара вещества или температуру замерзания его раствора. Определение содержания химических элементов в органическом веществе называют *элементным анализом*.

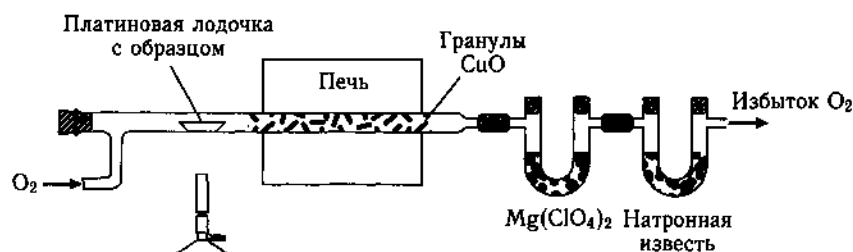


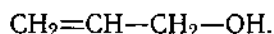
Рис. 8.1. Простейший прибор для определения состава органического вещества

Для идентификации вещества определяют его физические свойства: температуры плавления и кипения, плотность, показатель преломления, растворимость в различных растворителях и сравнивают полученные результаты со справочными данными. Структуру новых, неизвестных ранее веществ определяют с помощью физических методов, в основном спектроскопических.

Инфракрасная (ИК) спектроскопия позволяет измерить частоты колебаний ядер в молекуле. Для каждой группы атомов, например OH , $C=O$, CH_3 имеются свои (характеристические) частоты, которые почти не зависят от остальной части молекулы (табл. 8.1). Измерив весь набор частот, можно определить, из каких групп атомов состоит молекула. На рис. 8.2 приведен ИК-спектр соединения C_3H_6O . Частоты поглощения принято измерять в обратных сантиметрах — это следует из соотношения между частотой и длиной волны

$$\nu \sim \frac{1}{\lambda}. \quad (8.1)$$

Судя по числу атомов водорода, C_3H_6O может содержать двойную связь — $C=C$ или $C=O$. Характеристические частоты этих групп близки — около 1700 см^{-1} , однако интенсивность полосы в спектре невелика, что свидетельствует в пользу $C=C$ (табл. 8.1). Сильная полоса поглощения вблизи 3400 см^{-1} подтверждает присутствие в молекуле группы OH , участвующей в водородной связи с другой молекулой. Таким образом, структура данного соединения



Масс-спектрометрический метод определения строения основан на разложении молекулы на фрагменты с последующей ионизацией под действием пучка электронов высокой энергии. В масс-спектрометрах измеряется отношение массы к заряду, и находится молекулярная масса фрагментов. Зная состав фрагментов, можно восстановить структуру исходной молекулы. Рассмотрим пример (рис. 8.3). Вещество состава $C_{13}H_{10}O$ ($M_r = 182$) характеризуется масс-спектром, в котором есть интенсивные пики, соответствующие молекулярным массам 51, 77, 105 и 182 (более мелкие пики связаны с присутствием изотопов).

Таблица 8.1. Характеристические частоты некоторых групп атомов

Группа атомов	Класс соединений	Частота, см^{-1}	Интенсивность полосы
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{H} \\ \end{array}$	Алканы	2850–2960	Сильная
$\begin{array}{c} \\ =\text{C}-\text{H} \end{array}$	Алкены и арены	3010–3100	Средняя
$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	Алкены	1620–1680	Переменная
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{O}- \\ \end{array}$	Спирты, простые эфиры, карбоновые кислоты	1000–1300	Сильная
$\begin{array}{c} \\ \text{H}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	Альдегиды	1720–1740	Сильная
$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$	Кетоны	1705–1725	Сильная
$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{O}- \\ \\ \text{O} \end{array}$	Карбоновые кислоты, сложные эфиры	1700–1750	Сильная
$-\text{O}-\text{H}$	Спирты, фенолы	3590–3650	Переменная
$-\text{O}-\text{H} \cdots \text{O} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	Спирты, фенолы, с водородной связью	3200–3400	Сильная

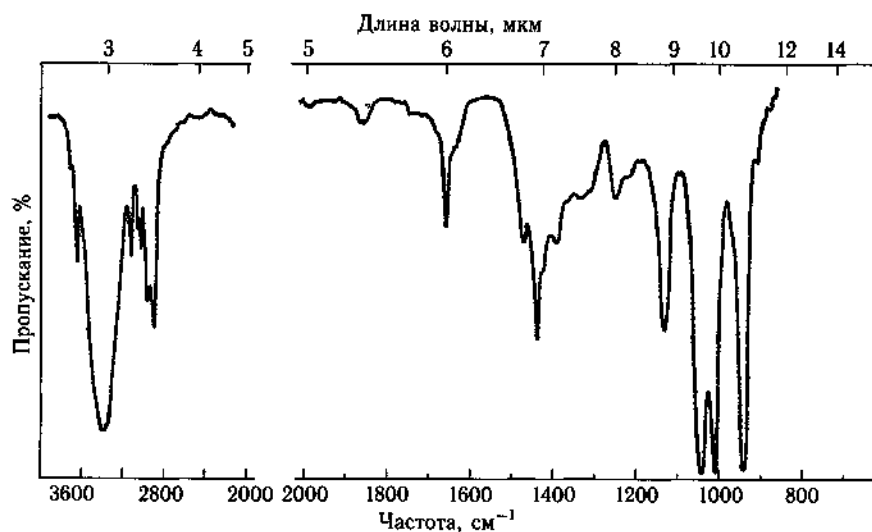


Рис. 8.2. ИК-спектр соединения $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

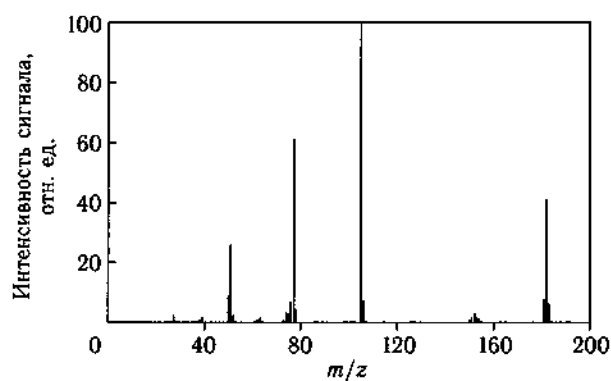
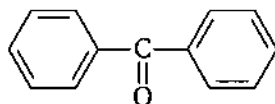


Рис. 8.3. Масс-спектр органического вещества состава $C_{13}H_{10}O$

Пики 51 и 77 характерны для ароматических соединений и соответствуют углеводородным фрагментам C_4H_3 и C_6H_5 . Пик 105 ($= 77 + 28$) — это фрагмент C_6H_5CO . Других интенсивных пиков в спектре нет. Отсюда можно сделать вывод, что в молекуле есть только бензольные кольца и карбонильная группа CO . Структурная формула вещества:



Это — дифенилкетон, или бензофенон.

Самый популярный метод установления структуры — спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Она основана на том, что в ядрах атомов, обладающих ненулевым спином (^1H , ^2D , ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O , ^{31}P и др.), под действием постоянного магнитного поля происходит расщепление ядерных уровней энергии, которое зависит не только от напряженности магнитного поля (рис. 8.4), но и от того, какие атомы окружают данное ядро. Величину этого расщепления определяют по частоте резонансного поглощения. Поместив образец вещества в магнитное поле и измерив сдвиг уровней энергии, можно определить окружение каждого магнитного ядра и тем самым установить строение молекулы. Чем выше напряженность постоянного магнитного поля, тем лучше разрешение метода и тем более тонкие детали структуры можно определить. В органической химии чаще всего используют ЯМР спектроскопию на ядрах ^1H и ^{13}C .

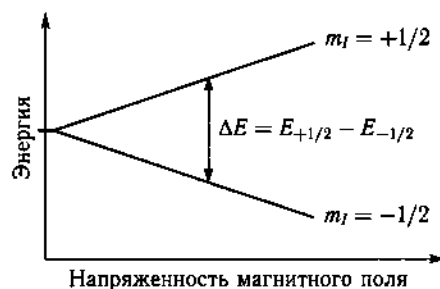


Рис. 8.4. Расщепление уровней энергии ядра со спином $I = 1/2$ в постоянном магнитном поле

Существуют и многие другие физические методы исследования органических веществ. Современное состояние этой области химии позволяет определять с хорошей точностью структуру любых, даже очень сложных органических веществ не только в газовой фазе, но и в конденсированном состоянии, а также в раство-

рах. Более того, используя спектроскопические методы с разрешением во времени, можно следить за протеканием многих органических реакций в реальном времени и тем самым устанавливать их механизмы.

Органическая химия — один из важнейших разделов химии, так как органические соединения входят в состав всех жизненно важных веществ: пищи, топлива, лекарств. Основные природные источники органических соединений — нефть, природный газ, каменный уголь и биомасса — живые организмы и продукты их жизнедеятельности.

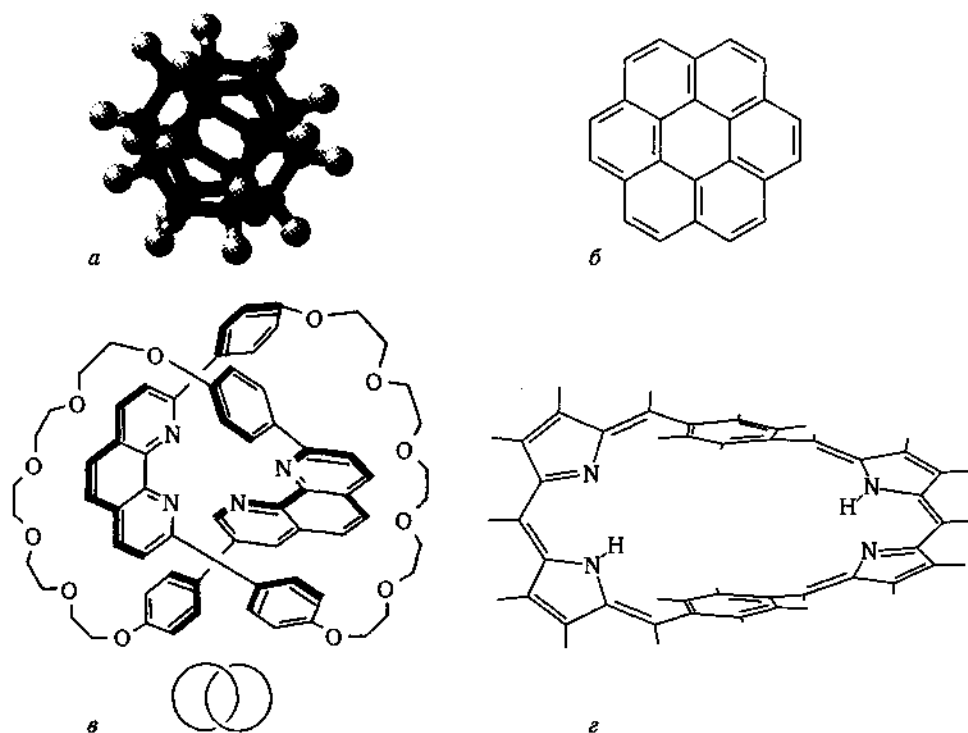


Рис. 8.5. Примеры необычных, не существующих в природе структур, синтезированных химиками-органиками: а) додекаэдран $C_{20}H_{20}$; б) коронен $C_{24}H_{12}$; в) катенан; г) аналог ленты Мебиуса

С научной точки зрения органическая химия представляет собой самостоятельную область знания, в основе которой лежат теория строения органических соединений, стереохимия, изучающая пространственное расположение атомов, и квантовая химия, объясняющая электронное строение молекул. Возможности синтетической органической химии огромны. Современные практические методы органического синтеза в сочетании с применением компьютеров для молекулярного дизайна и разработки стратегии синтеза позволяют синтезировать любые устойчивые вещества, в том числе и не существующие в природе. Химики-органики могут сконструировать из атомов углерода правильные многогранники, короны, сцепленные кольца, ленту Мебиуса, — словом, все, что угодно (рис. 8.5).

Несмотря на то, что многие подобные структуры выглядят привлекательно с эстетической точки зрения, далеко не все из них имеют практическое значение.

Поэтому несколько десятилетий назад химики задались вопросом: «Синтезировать можно все, что угодно, но что именно нужно синтезировать?» Основная задача современной органической химии — поиск и синтез полезных веществ, в том числе веществ с заранее заданными свойствами — лекарственных препаратов, катализаторов, материалов для электроники. В современной жизни научные аспекты органической химии диктуются практическими потребностями общества.

§ 8.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Причины многообразия органических соединений. Самая характерная черта органической химии — колоссальное многообразие органических соединений. Даже комбинация всего двух элементов — углерода и водорода дает огромное число углеводородов, среди которых такие разные по свойствам вещества, как метан, ацетилен, бензол, нафталин, полиэтилен. Добавление же других элементов, в первую очередь, азота и кислорода, делает число возможных соединений невероятно большим.

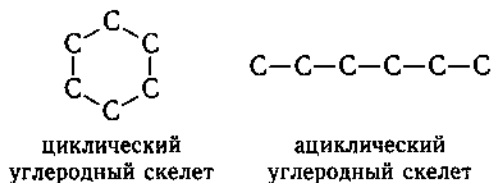
Во второй половине XIX в. великий немецкий химик А. Ф. Кекуле (1829–1896) установил, что в основе каждой органической молекулы лежит *углеродный скелет*, который представляет собой цепочку из химически связанных между собой атомов углерода. Длина углеродного скелета может быть очень большой — до сотен тысяч атомов. Атомы других элементов — серы, азота, кремния — тоже могут образовывать цепочки, однако их длина не превышает десятка атомов. Почему же углерод так резко отличается от остальных элементов? Для ответа на этот вопрос сравним прочность гомоядерных связей (т. е. связей между одинаковыми атомами) у различных элементов (табл. 8.2).

Таблица 8.2. Энергии гомоядерных связей (кДж/моль)²

Химическая связь	C—C	N—N	O—O	Si—Si	P—P	S—S
Энергия связи	348	163	146	226	201	264

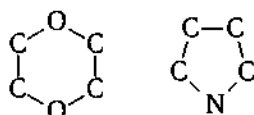
Из таблицы очевидно, что атомы углерода образуют между собой наиболее прочные связи по сравнению с другими элементами. Именно поэтому углеродные цепочки очень устойчивы, а цепочки, составленные из атомов других элементов, — нет. Благодаря особой прочности связей «углерод–углерод» углеродный скелет молекул остается неизменным во многих химических реакциях.

Углеродные скелеты бывают двух типов — замкнутые, или *циклические*, в которых углеродная цепь замкнута в цикл, и *открытые*, или *ациклические*, в которых углеродная цепь не замкнута и нет циклов:



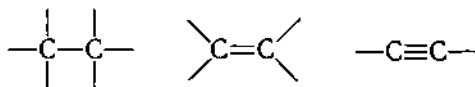
² В этой и последующих таблицах приведены значения, усредненные по большому числу органических соединений.

Кроме углерода, в циклический скелет могут входить атомы других элементов. Такие скелеты называют *гетероциклическими* в отличие от чисто углеродных скелетов, которые именуют карбоциклическими:



гетероциклические скелеты

Таким образом, главная причина многообразия органических молекул — способность атома углерода образовывать длинные цепочки благодаря высокой прочности химических связей «углерод–углерод». Другая причина состоит в том, что атомы углерода могут образовывать между собой и с другими атомами разные виды связей: одинарные, двойные и тройные³:



За счет этого в несколько раз увеличивается число возможных органических веществ с одним и тем же углеродным скелетом. Энергия связи между атомами заметно растет при увеличении кратности (табл. 8.3).

Таблица 8.3. Энергии связей «углерод–углерод» (кДж/моль)

Химическая связь	C—C	C=C	C≡C
Энергия связи	348	612	838

Наличие двойных или тройных связей во многом определяет химические свойства веществ, поэтому существует классификация органических соединений по кратности связи: соединения, содержащие только одинарные связи C—C, называют *насыщенными*, или *предельными*; соединения со связями C=C или C≡C называют *ненасыщенными*, или *непредельными*. Это название связано с тем, что соединения с одинарными связями содержат максимально возможное, предельное число атомов водорода.

Таблица 8.4. Энергии связей «углерод–неметалл» (кДж/моль)

Химическая связь	C—C	C—H	C—O	C—N	C—Cl	C—Br
Энергия связи	348	412	360	305	338	276

Наконец, последняя причина состоит в том, что атомы углерода образуют очень прочные связи не только между собой, но и с атомами других элементов — как неметаллов, так и металлов (табл. 8.4). Химические свойства органических веществ определяются не столько строением углеродного скелета, сколько видом

³ В ароматических соединениях реализуется особый тип связи — промежуточный между одинарной и двойной. Иногда эту связь так и называют «ароматической». Ее средняя энергия составляет 518 кДж/моль.

атомов, которые с ним связаны. Простейшие органические соединения — углеводороды — содержат, кроме углерода, только атомы водорода, а в более сложных молекулах скелет связан с атомами и других элементов или группами атомов.

Классы органических соединений. Среди огромного количества органических веществ многие очень похожи друг на друга по свойствам. Так, основные компоненты природного газа — метан, этан, пропан, бутан не растворяются в воде, сгорают в кислороде, реагируют с хлором на свету, но не реагируют с ним в темноте. Все низшие спирты — метиловый, этиловый и пропиловый — неограниченно смешиваются с водой, реагируют с натрием и карбоновыми кислотами, при нагревании с концентрированной серной кислотой отщепляют воду. Таких примеров в органической химии множество. Похожие по химическим свойствам вещества объединяют в классы и рассматривают свойства класса в целом вместо того, чтобы изучать свойства отдельных веществ.

Молекулы органических веществ, как правило, достаточно большие, поэтому в химические реакции вступает обычно не вся молекула, а лишь некоторый ее фрагмент, или активный центр. Для того, чтобы выделить те части молекул, которые вступают в реакции, и те, которые остаются неизменными, ввели понятия «углеродный скелет» и «функциональная группа». Функциональная группа — это атом или группа атомов, которая определяет характерные химические свойства (функции) вещества и его принадлежность к определенному классу органических соединений. Функциональные группы — это активные центры органических молекул. Именно они чаще всего испытывают химические превращения. Функциональных групп в органической химии очень много, поэтому мы перечислим только те из них, которые будем изучать в нашем курсе (табл. 8.5).

Таблица 8.5. Классификация органических соединений по функциональным группам

Класс	Функциональная группа	Название группы	Примеры соединений
Непредельные углеводороды: алкены алкины	$>C=C<$ $-C\equiv C-$	двойная связь тройная связь	$CH_2=CH_2$, $CH_3CH=CH_2$ $HC\equiv CH$, $CH_3C\equiv CH$
Галогенпроизводные	$-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$	галоген	CH_3Br , C_2H_5Cl
Спирты	$-OH$	гидроксил	CH_3OH , C_2H_5OH
Альдегиды, кетоны	$>C=O$	карбонил	CH_3CHO , CH_3COCH_3
Карбоновые кислоты	$-COOH$	карбоксил	$HCOOH$, CH_3COOH
Амины	$-NH_2$	аминогруппа	CH_3NH_2 , $C_2H_5NH_2$

В первой строчке приведены два класса непредельных углеводородов, т. е. углеводородов, молекулы которых содержат двойную или тройную связь. Химические свойства непредельных углеводородов сильно отличаются от свойств предельных углеводородов, поэтому двойную и тройную связь рассматривают как функциональные группы.

В предпоследней строчке приведена карбоксильная группа $COOH$, входящая в молекулы карбоновых кислот. Формально она представляет собой сумму двух других групп — карбоксильной CO и гидроксильной OH , но на самом деле ее свойства

не складываются из свойств этих двух групп. Здесь проявляется взаимное влияние атомов в молекуле, которое связано с электронными эффектами (см. § 8.4).

Функциональные группы определяют не только принадлежность к определенному классу, но и названия органических веществ. Каждая функциональная группа входит в название вещества в виде приставки или суффикса (табл. 8.6), а корень определяется углеродным скелетом.

Таблица 8.6. Приставки и суффиксы, отвечающие функциональным группам

Функциональная группа	Приставка или суффикс
$>C=C<$	суффикс «-ен»
$-C\equiv C-$	суффикс «-ин»
$-Cl$, $-Br$	приставки «хлор-», «бром-»
$-OH$	приставка «гидроксн-» («окси-») или суффикс «-ол»
$-CH=O$	суффикс «-аль»
$>C=O$	суффикс «-он»
$-COOH$	суффикс «-овая» кислота
$-NH_2$	приставка «амино-»

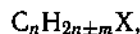
Большинство сложных органических веществ содержат несколько функциональных групп. Такие соединения называют полифункциональными — они характеризуются очень разнообразными химическими свойствами.

Гомологические ряды. Классы органических соединений по-другому называют *гомологическими рядами*. Разные члены одного ряда имеют одинаковые функциональные группы, но отличаются друг от друга углеродным скелетом. Если они содержат одинаковое число атомов углерода, то их называют изомерами, если разное, то — гомологами. *Гомологи* — это соединения, принадлежащие одному классу и имеющие схожие химические свойства, но отличающиеся друг от друга по составу на одну или несколько групп CH_2 . Этот термин ввел французский химик Ш. Жерар (1816–1856) в 1844 г., т. е. задолго до появления теории строения органических соединений. Ближайшие гомологи отличаются по составу молекулы на одну группу CH_2 . Группу атомов CH_2 называют *гомологической разностью*. Происхождение этой формулы легко понять, рассмотрев процесс удлинения углеродной цепи: при увеличении цепи на один атом углерода происходит замена атома H на группу CH_3 , поэтому молекулярная формула увеличивается на CH_2 .

В свое время именно гомологические ряды привлекли внимание Д. И. Менделеева к органической химии. В 1861 г. он даже написал учебник «Органическая химия» и получил за него Демидовскую премию. В этом учебнике Менделеев совсем не использовал понятие «валентности» и не рассматривал строение органических веществ (он вообще не был поклонником структурной теории), его привлекла возможность обобщений и классификации гомологических рядов, свойства которых он и рассматривал в книге.

Состав гомологического ряда можно выразить одной общей формулой. Например, предельные углеводороды алканы имеют общую формулу C_nH_{2n+2} , где n —

натуральное число. Общую формулу любого гомологического ряда можно записать в виде



где число m и гетероатомы X — постоянные для данного ряда. Общие формулы некоторых распространенных гомологических рядов приведены в табл. 8.7. Происхождение этих формул легко понять, анализируя степень ненасыщенности молекул. Насыщенные соединения — алканы и предельные спирты — содержат максимально возможное при данном углеродном скелете число атомов водорода. Каждая двойная связь ($C=C$ или $C=O$) уменьшает число атомов H на 2, цикл любого размера и состава — тоже на 2, и тройная связь $C \equiv C$ — на 4 атома H по сравнению с насыщенным соединением (табл. 8.8). Например, циклоалкены содержат один цикл и одну двойную связь, следовательно в их молекулах число атомов H на 4 меньше, чем в алканах при таком же числе атомов углерода: $C_n H_{2n-2}$ против $C_n H_{2n+2}$.

Таблица 8.7. Формулы некоторых гомологических рядов

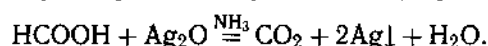
Формула ряда	Название	Функциональная группа
$C_n H_{2n+2}$	алканы	—
$C_n H_{2n}$	алкены циклоалканы	двойная связь $C=C$ цикл любого размера ⁴
$C_n H_{2n-2}$	диены алкины циклоалкены	две двойные связи $>C=C<$ тройная связь $-C \equiv C-$ цикл и двойная связь $>C=C<$
$C_n H_{2n-6}$	арены (ряд бензола)	бензольное кольцо 
$C_n H_{2n+2}O$	предельные спирты простые эфиры	$-OH$ $-O-$
$C_n H_{2n}O$	альдегиды кетоны ненасыщенные спирты	двойная связь $-CH=O$ двойная связь $>C=O$ двойная связь $>C=C<$ и $-OH$
$C_n H_{2n}O_2$	одноосновные карбоновые кислоты сложные эфиры	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-OH \end{array}$ $\begin{array}{c} O \\ \\ -C-O- \end{array}$
$C_n H_{2n-6}O$	фенолы ароматические спирты	бензольное кольцо  и группа $-OH$
$C_n H_{2n+3}N$	предельные амины	$-NH_2$

⁴ Строго говоря, цикл не является функциональной группой

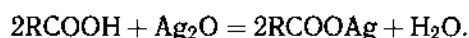
Таблица 8.8. Степень ненасыщенности некоторых групп атомов

Группа атомов	Уменьшение числа атомов Н по сравнению с предельным соединением
Двойная связь C=C, C=O, C=N	-2H
Карбоцикл  , гетероцикл  или 	-2H
Тройная связь C≡C, C≡N	-4H
Бензольное кольцо	-8H

В гомологических рядах физические свойства веществ, как правило, меняются закономерно: по мере увеличения числа атомов углерода растут температуры плавления и кипения веществ и уменьшается их растворимость в воде. Последнее связано с тем, что углеводородная цепь имеет гидрофобный характер. Длина углеводного скелета влияет и на химические свойства веществ: при увеличении длины скелета они все больше и больше напоминают свойства высших предельных углеводородов с тем же числом атомов углерода. Это происходит потому, что функциональная группа, определяющая специфические свойства гомологического ряда, «теряется» на фоне большой углеводородной части молекулы. Например, стеариновая кислота $C_{17}H_{35}COOH$ по свойствам гораздо больше похожа на предельный углеводород октадекан $C_{18}H_{38}$, чем на своего гомолога уксусную кислоту CH_3COOH . Химические свойства гомологических рядов наиболее ярко выражены у первых членов ряда, при этом родоначальник ряда обычно имеет особые, характерные только для него свойства. Например, муравьиная кислота $HCOOH$ — родоначальник ряда одноосновных карбоновых кислот — единственная в своем ряду окисляется аммиачным раствором Ag_2O и дает реакцию «серебряного зеркала»:



Остальные кислоты также реагируют с Ag_2O , но уже как с основным оксидом, а не окислителем:



§ 8.3. СТРУКТУРНАЯ ТЕОРИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ИЗОМЕРИЯ

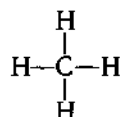
Основные положения органической химии были сформулированы во второй половине XIX в. на основании опытных данных о свойствах органических веществ. Основой органической химии является *структурная теория*, или теория химического строения органических соединений, основоположниками которой считают выдающихся ученых — А. Ф. Кекуле и А. М. Бутлерова.

Главное положение теории состоит в том, что

атомы в органических молекулах соединены между собой в определенном порядке химическими связями в соответствии с их валентностью.

(табл. 8.9). Углерод во всех органических соединениях четырехвалентен. А. М. Бутлеров назвал порядок соединения атомов химическим строением. Он ввел это понятие «химическое строение» задолго до того, как стало возможным определять пространственное расположение атомов в молекуле физическими методами.

Химическое строение можно выразить *структурной формулой*, в которой химические связи между атомами изображаются черточками. Разные варианты записи структурных формул мы рассмотрели в § 1.3. Напомним, что структурная формула показывает только порядок соединения атомов, но не всегда правильно отражает пространственное строение молекулы, в частности, длины связей и углы между связями. Например, молекула метан CH_4 описывается плоской структурной формулой



но на самом деле имеет форму тетраэдра:

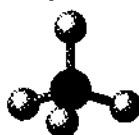
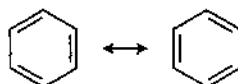


Таблица 8.9. Валентности элементов в органических соединениях

Элемент	Валентность
C	IV
H	I
O	II
N	III, IV
F, Cl, Br, I	I
P	III, V
S	II, IV, VI

А. М. Бутлеров считал, что каждое вещество описывается единственной структурной формулой. После того, как методы квантовой механики стали использоваться в химии, выяснилось, что некоторые вещества удобно описывать несколькими структурными формулами (резонансными структурами). Например, для бензола можно предложить две резонансные структуры



которые можно изобразить в усредненном виде с полуторными связями углерод-углерод:

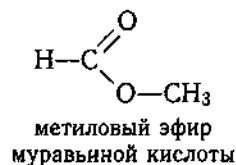
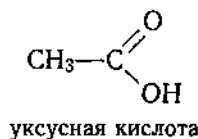


Понятие «резонансная структура» ввел американский химик Л. Полинг. Он использовал его для качественного описания электронных эффектов (см. § 8.4). Позднее эту идею применили в квантовой химии для расчетов органических и неорганических молекул методом валентных связей.

Второе важнейшее положение структурной теории заключается в том, что

физические и химические свойства веществ зависят не только от их качественного и количественного состава, но и от строения молекул.

Это означает, что вещества, имеющие одинаковую молекулярную формулу, могут иметь разные физические и химические свойства. Такие вещества называют *изомерами*. Например, состав $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ имеют несколько веществ, среди которых уксусная кислота и метиловый эфир муравьиной кислоты:



Сравним физические и химические свойства этих веществ (табл. 8.10).

Таблица 8.10. Сравнение свойств уксусной кислоты и метилформиата

	Уксусная кислота CH_3COOH	Метилловый эфир муравьиной кислоты (метилформиат) HCOOCH_3
Физические свойства		
Растворимость в воде	неограниченная	ограниченная (30,5 г/100 г воды)
Плотность, г/мл	1,05	0,98
Температура кипения, °C	118	31,5
Химические свойства		
Реакция с Na	+	+
	(с выделением H_2)	(без выделения H_2)
Реакция с NaOH	+	+
Реакция с NaHCO_3	+	—

Как видим, свойства этих двух веществ довольно сильно отличаются друг от друга. Уксусная кислота — высококипящая жидкость, тяжелее воды, смешивается с ней в любых количествах; метилформиат, напротив, — летучая жидкость, легче воды и ограниченно в ней растворима. Химическая активность этих веществ также различна. Все это — следствие разного строения молекул, т. е. в данном случае разного порядка соединения атомов в молекулах.

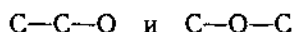
Изомеры — это вещества, которые описываются одинаковой молекулярной формулой, но имеют разное строение.

Явление изомерии было открыто в первой четверти XIX в. Два немецких химика — Ф. Велер (1800–1882) и Ю. Либих (1803–1873) исследовали разные вещества — циановую и гремучую кислоты, и обнаружили, что, несмотря на различие в свойствах, они имеют одинаковый состав. Эти ученые несколько лет обвиняли друг друга в неточности анализа состава до тех пор, пока Я. Берцелиус в результате тщательно проведенных экспериментов не убедился, что оба эти вещества описываются одной и той же молекулярной формулой — HCNO :



Берцелиус и предложил термин «изомерия». Полное объяснение явление изомерии получило в теории строения органических веществ.

Различают два основных типа изомерии — *структурную* и *пространственную*. Структурная изомерия вызвана разным порядком соединения атомов в молекуле. Например, два атома углерода и один атом кислорода можно соединить друг с другом двумя способами:



Соответствующие вещества — этиловый спирт $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ и диметилловый эфир $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ обладают совершенно разными физическими и химическими свойствами. Другой пример структурной изомерии — циановая и гремучая кислоты.

В пространственных изомерах порядок соединения атомов один и тот же, однако атомы отличаются положением в пространстве относительно других атомов. Различают несколько видов структурной изомерии (рис. 8.6).

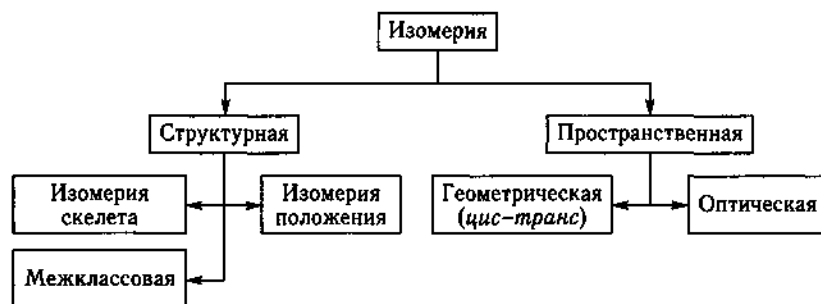
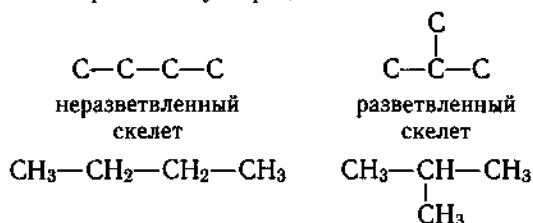


Рис. 8.6. Виды структурной изомерии

1. Основной вид, который характерен для всех без исключения классов органических соединений, — изомерия углеродного скелета. Углеродные скелеты, содержащие от одного до трех атомов углерода, представлены в единственном числе:



В этих скелетах каждый атом углерода связан только с одним или двумя соседними атомами. Такие скелеты называют *неразветвленными*, или *нормальными*. Неразветвленные скелеты могут содержать любое число атомов углерода. Если же хотя бы один атом углерода связан с тремя или четырьмя соседними атомами углерода, скелет именуют *разветвленным*. Простейший разветвленный скелет содержит четыре атома углерода:



Этим скелетам соответствуют углеводороды состава C_4H_{10} — бутан и изобутан (2-метилпропан). Последний из них впервые был синтезирован А. М. Бутлеровым. В свое время этот синтез послужил доказательством правильности теории строения.

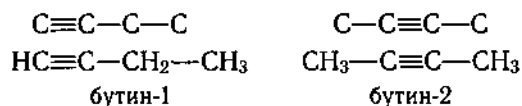
По мере увеличения числа атомов углерода, число изомерных углеродных скелетов быстро растет (табл. 8.11).

Для скелетов, содержащих более сотни атомов, число возможных углеродных скелетов исчисляется астрономическими числами. Например, для $\text{C}_{167}\text{H}_{336}$ это число превышает 10^{80} — число атомов в наблюдаемой части Вселенной.

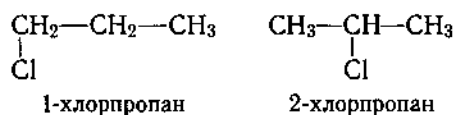
Таблица 8.11. Число изомерных углеродных скелетов

Число атомов углерода	Число углеродных скелетов
4	2
5	3
6	5
7	9
8	18
9	35
10	75
...	...
15	4 347
...	...
20	366 319

2. Другой вид структурной изомерии называют изомерией положения. В одном и том же углеродном скелете возможны разные положения кратной связи

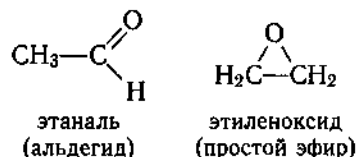


или любого атома, кроме углерода и водорода:



Этот вид изомерии имеется у всех классов органических соединений, кроме предельных углеводородов, у которых нет ни кратных связей, ни функциональных групп.

3. Структурные изомеры могут иметь совершенно разное строение и относиться к разным классам органических соединений (межклассовые изомеры), например:



Межклассовых изомеров не имеют предельные углеводороды алканы $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ и некоторые их производные, например алкилгалогениды $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Hal}$ и др.

Приведенная классификация видов структурной изомерии оказывается особенно полезной тогда, когда надо определить общее число изомеров, соответствующих заданной молекулярной формуле. Стратегия решения такова: сначала определяют все возможные при данной формуле классы соединений, затем отдельно для каждого класса выписывают все возможные углеродные скелеты и для каждого скелета отдельно рассматривают возможные положения кратных связей или атомов кислорода, азота и т. д. Некоторые из предложенных структур могут оказаться неустойчивыми: реальное число изомеров может быть меньше теоретического. Например, теоретическое число изомеров состава $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ равно 9, однако два из них неустойчивы, поэтому реально существует 7 веществ такого состава.

Структурная теория, созданная в XIX в., позволила объяснить большинство известных в то время случаев изомерии. Однако, существовали и такие явления, которые не находили своего объяснения в рамках этой теории. Так, были найдены пары веществ, которые обладали одинаковым химическим строением, но различались некоторыми физическими и химическими свойствами. Такие вещества позднее стали называть пространственными изомерами.

К их числу относятся так называемые оптические активные вещества, которые при прохождении через них плоскополяризованного света поворачивают плоскость поляризации — создают оптическое вращение. У всех оптически активных веществ есть оптические антиподы — изомерные им вещества, вращающие плоскость поляризации на такой же угол (при одинаковых условиях), но в противоположную сторону. Оптические антиподы были известны еще в XIX в. у молочной и вин-

ной кислот. Угол оптического вращения считается положительным (+), а вещество называют правовращающим, если для наблюдателя, смотрящего навстречу лучу, плоскость поляризации поворачивается по часовой стрелке. У левовращающих антиподов угол вращения отрицательный (-). Угол вращения зависит от длины волны света, толщины оптического слоя и, если вещество находится в растворе, от его концентрации.

Обязательное условие оптической активности состоит в том, что молекула не должна совпадать со своим зеркальным отражением. Симметричные молекулы, например пропан C_3H_8 (рис. 8.7), не проявляют оптической активности.

Однако, существует много молекул, у которых нет плоскости симметрии. Такие молекулы не совпадают со своим зеркальным отражением. Это свойство именуют *хиральностью* (от греч. *chier* — рука), а сами молекулы — хиральными. Молекулы, имеющие плоскость или центр симметрии и являющиеся зеркально симметричными, называют ахиральными. Хиральность — это понятие геометрическое, а не химическое. Хиральные объекты встречаются не только в химии, но и в окружающем нас мире. Например, левая и правая рука хиральны, они являются зеркальным отображением друг друга, но не совпадают между собой.

Для того, чтобы молекула была хиральна, достаточно, чтобы в ее составе был хотя бы один атом углерода, связанный с четырьмя разными заместителями — такой атом называют асимметрическим (рис. 8.8). Если среди заместителей есть одинаковые, или их число меньше четырех (за счет кратных связей), то молекула окажется ахиральной (рис. 8.9).

В качестве примера хиральной молекулы рассмотрим аминокислоту аланин, $^+H_3N-CH(CH_3)-COO^-$. Центральный атом углерода связан с четырьмя разными заместителями — атомом Н и группами атомов CH_3 , NH_3^+ и COO^- . Структурная

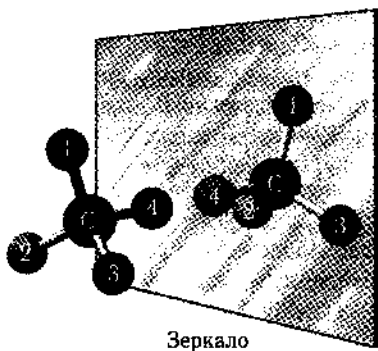


Рис. 8.8. Молекула с асимметрическим атомом углерода хиральна

формула представляет молекулу в плоском виде, но на самом деле молекула имеет объемную форму — каждый атом углерода находится в тетраэдрическом окружении. Четыре заместителя могут быть расположены вокруг этого атома двумя разными способами (рис. 8.10).

Никаким вращением или поворотом в пространстве не удастся совместить одну из этих структур с другой. Они представляют две разные молекулы: каждая из них является зеркальным отражением другой. Такие молекулы называют *энантиомерами*. Они и есть оптические антиподы. Соответственно, данный вид пространственной изомерии назвали *оптической изомерией*. Энантиомеры обладают многими одинаковыми физическими свойствами, например, имеют одну и ту же плотность и плавятся при одинаковой температуре. В то же время, некоторые химические свойства у них могут различаться, особенно в реакциях с другими оптически активными веществами.

Плоскость симметрии

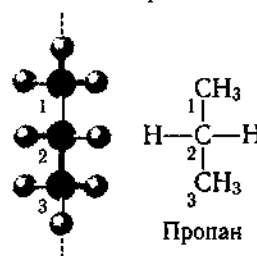


Рис. 8.7. Молекула пропана имеет плоскость симметрии

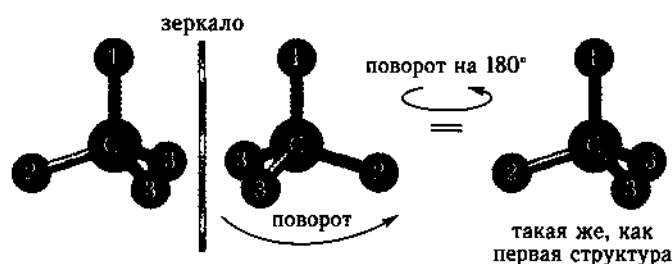


Рис. 8.9. Пример ахиральной молекулы. Молекула может быть совмещена со своим зеркальным отражением путем вращения

При получении оптически активных веществ из оптически неактивных соединений, например бутанола-2 из бутанона:



может образоваться смесь равных количеств энантиомеров — она не обладает оптической активностью. Такую смесь называют *рацемической*, или *рацематом*. Интересно, что физические свойства рацемата, например, температура плавления, могут отличаться от свойств чистых энантиомеров — это говорит о том, что рацемат имеет иную кристаллическую структуру. Разделение рацемата на чистые энантиомеры называют *расщеплением*.

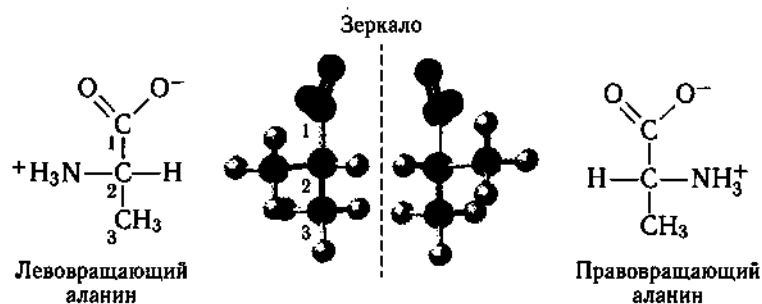
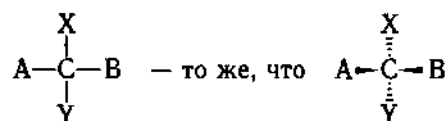


Рис. 8.10. Оптические изомеры аланина

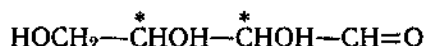
Пространственную структуру оптически активных веществ нередко изображают, используя так называемую проекцию Фишера, где цепь углеродных атомов располагают вертикально (рис. 8.10). Заместители, расположенные слева и справа от асимметричного атома углерода считаются направленными вперед к наблюдателю от плоскости бумаги, а расположенные сверху и снизу — вдаль от него, за плоскость бумаги:



Часто в проекциях Фишера атомы углерода в вертикальной цепи вообще не указывают. Для того, чтобы из молекулы получить ее энантиомер, в проекции Фишера

меняют местами левый и правый заместители у асимметрического атома углерода (рис. 8.10).

Молекула, в которой есть n асимметрических атомов углерода, может существовать в виде 2^n оптических изомеров. Например, углевод $C_4H_8O_4$ (тетроза)



имеет два асимметрических атома углерода (указаны звездочкой), каждый из которых дает пару энантиомеров (эритрозы и треозы) — всего четыре оптических изомера (рис. 8.11).

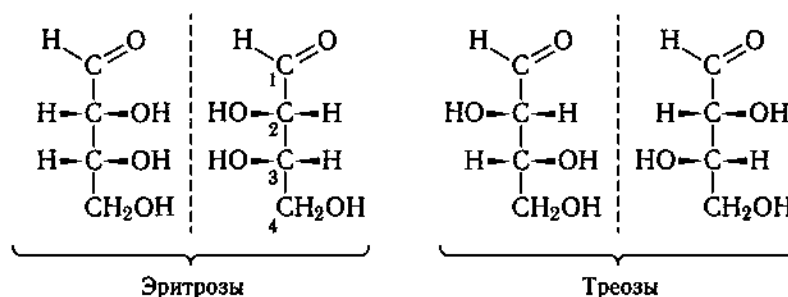
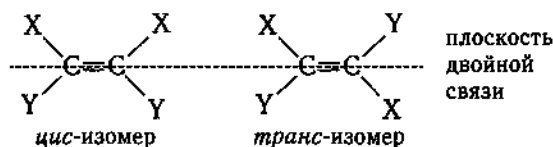


Рис. 8.11. Оптические изомеры углевода тетроза

Если из каждой пары энантиомеров выбрать по одному веществу, то друг для друга они будут оптическими изомерами, но не зеркальными отражениями. Такие молекулы называют *диастереомерами*.

Некоторые молекулы, содержащие два или более асимметрических атома углерода, могут иметь плоскость симметрии и, следовательно, не проявлять оптической активности — такие структуры называют *мезо-формами* (рис. 8.12).

Пространственные изомеры встречаются и среди оптически неактивных веществ. *Геометрическая*, или *цис-транс*-изомерия характерна для соединений, содержащих двойную связь или цикл. Существование изомеров в таких молекулах голландский физико-химик Я. Вант-Гофф объяснил тем, что в них отсутствует свободное вращение атомов вокруг связи $C=C$ или $C-C$ (в циклах) и заместители у двух соседних атомов углерода могут оказаться по одну сторону (*цис*-) или по разные стороны (*транс*-) от плоскости, проходящей через эту связь:



(X и Y — любые атомы или группы атомов). Если бы вокруг связи $C=C$ было возможно свободное вращение атомов, то эти два изомера легко переходили бы друг в друга и представляли собой одно и то же вещество; но поскольку вращения нет, эти молекулы — разные. Примеры *цис-транс*-изомеров для алкенов и циклоалка-

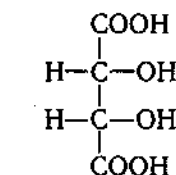


Рис. 8.12. Проекция Фишера мезовинной кислоты

нов приведены на рис. 8.13. *Цис*- и *транс*-изомеры могут заметно отличаться друг от друга как по физическим, так и по химическим свойствам.

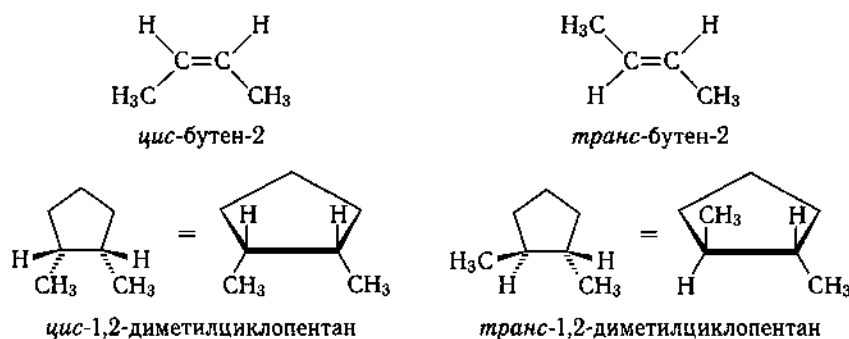
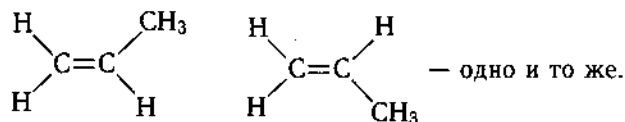


Рис. 8.13. Примеры *цис-транс*-изомерии для алкенов и циклоалканов

Не все соединения, содержащие двойную связь или цикл, могут существовать в форме *цис-транс*-изомеров. Если хотя бы один из атомов углерода при двойной связи соединен с двумя одинаковыми заместителями, то *цис*- и *транс*-изомеры совпадают друг с другом и, следовательно, представляют одно и то же вещество, например:



Для существования геометрических изомеров, помимо отсутствия свободного вращения вокруг углерод-углеродной связи, необходимо, чтобы у каждого атома углерода при этой связи было два разных заместителя: $A \neq B$, $X \neq Y$.

Со времени формирования структурной теории прошло очень много лет, и органическая химия ушла далеко вперед. Однако, несмотря на это, все положения структурной теории сохранили свое теоретическое и практическое значение до настоящего времени и вместе с современными представлениями о пространственной форме молекул и электронной природе химических связей по-прежнему составляют фундамент органической химии.

§ 8.4. ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АТОМОВ В МОЛЕКУЛЕ

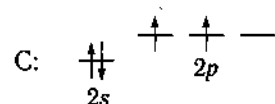
Важную часть структурной теории составляет идея о том, что атомы и группы атомов в молекуле оказывают друг на друга взаимное влияние. Свойства каждого атома зависят не только от его собственной природы, но и от его окружения: в первую очередь, тех атомов, с которыми он связан непосредственно, но возможно влияние и более удаленных атомов, расположенных с ним в одной цепи. Так, в молекуле уксусной кислоты CH_3COOH атом водорода в группе COOH обладает кислотными свойствами и может отщепляться в водном растворе в виде иона H^+ , а атом водорода в группе CH_3 прочно связан с атомом углерода и не обладает кислотными свойствами.

Взаимное влияние атомов в молекуле объясняется двумя основными причинами: электронными и пространственными эффектами. Влияние электронных эффектов основано на том, что прочность химической связи зависит от электронной плотности между ядрами атомов: чем она больше, тем прочнее связь. Поэтому соседние атомы, притягивающие электронную плотность к себе и уменьшающие ее между данными ядрами, ослабляют химическую связь и увеличивают вероятность ее разрыва. Атомы или группы атомов, отталкивающие электронную плотность от себя, оказывают на соседние химические связи противоположное действие.

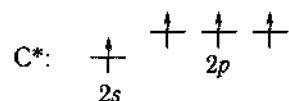
Пространственные эффекты в органической химии вызваны обычно тем, что крупные, объемные атомы и группы атомов, например, атом иода I или *трет*-бутильная группа $C(CH_3)_3$ могут загораживать соседние атомы от воздействия других молекул и тем самым делать данные участки молекулы инертными в химическом отношении.

Рассмотрим более подробно электронные эффекты. Для этого предварительно понадобятся некоторые представления об образовании химических связей в молекулах органических соединений. В атоме углерода на внешнем уровне находятся четыре валентных электрона, т. е. уровень заполнен электронами ровно наполовину. Поэтому атому углерода очень трудно образовать ионные соединения — ведь для этого необходимо потерять или приобрести целых четыре электрона. В подавляющем большинстве органических соединений углерод образует только ковалентные связи за счет обобществления валентных электронов с другими атомами.

Из четырех валентных электронов углерода два образуют пару, а два являются неспаренными:



В таком состоянии атом углерода может образовать не более трех химических связей: две по обменному механизму за счет неспаренных электронов и одну по донорно-акцепторному механизму, выступая в роли донора электронов. Однако, при небольшом возбуждении один из спаренных электронов переходит на свободную орбиталь:



В возбужденном состоянии у атома углерода все четыре электрона на внешнем уровне — неспаренные, и он может образовать четыре ковалентные связи, отдавая для каждой связи по одному электрону в общее пользование. Почти во всех органических соединениях углерод четырехвалентен.

Это было известно и в XIX в., задолго до открытия электрона и электронной теории валентности. Интересно, что и после открытия квантовой механики химики-органики долгое время скептически относились к этой теории. Так, один из ведущих российских химиков академик А. Е. Чичибабин писал в своем учебнике по органической химии: «Электронная теория ничего не предсказывает того, чего нельзя предположить и без этой гипотезы... Пока эта гипотеза все еще пересказ

фактов органической химии на язык электронных представлений». Это было сказано в 1932 г. За прошедшие с тех пор годы электронные представления позволили предсказать многие факты в органической химии и стали неотъемлемой частью ее теоретического фундамента.

Образование одинарных, двойных и тройных связей с участием атомов углерода можно выразить с помощью структур Льюиса, в которых каждая химическая связь обозначена парой электронов или черточкой, и указаны неподеленные пары электронов всех атомов. Примеры структур Льюиса приведены на рис. 8.14.

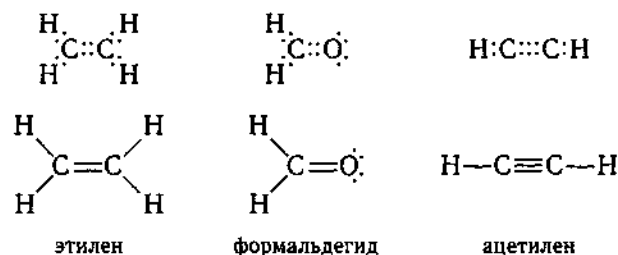


Рис. 8.14. Структуры Льюиса некоторых органических соединений

Простейшие электронные представления позволяют объяснить четырехвалентность углерода и его способность образовывать кратные связи, а также предсказывать полярность ковалентных связей, однако их недостаточно для того, чтобы определить пространственную форму молекул органических веществ. Для того, чтобы теоретически объяснить эти результаты, необходимо рассматривать отдельные атомные орбитали. В атоме углерода четыре неспаренных электрона находятся на разных орбиталях — одной s - и трех p -. Исходя из этого, можно было бы ожидать, что химические связи, образованные этими электронами, тоже будут отличаться друг от друга. На самом деле, это не так. Например, в молекуле метана CH_4 все четыре связи $\text{C}-\text{H}$ — одинаковые. Для того, чтобы объяснить это противоречие, американский химик Л. Полинг (1901–1994) предложил теорию *гибридизации орбиталей*. Подробно она будет рассмотрена в § 13.3, а здесь мы ограничимся только самым кратким изложением.

Согласно этой теории, в образовании химических связей атома углерода участвуют не атомные s - и p -орбитали, а их линейная комбинация — так называемые гибридные орбитали. В формировании гибридных орбиталей участвуют $2s$ -орбиталь и от одной до трех $2p$ -орбиталей атома углерода. Число гибридных орбиталей равно числу атомных, из которых они образуются. Химические связи образуются при перекрывании гибридных орбиталей с орбиталями других атомов. Углы между связями определяются из условия, чтобы гибридные орбитали были расположены на максимальном удалении друг от друга. Это и позволяет качественно объяснить пространственное строение многих молекул.

Для предельных органических соединений, в молекулах которых все химические связи — одинарные, характерна sp^3 -гибридизация атома углерода. В этом случае одна $2s$ - и три $2p$ -орбитали образуют четыре одинаковые sp^3 -гибридные орбитали. Максимальное удаление орбиталей друг от друга достигается, если они расположены под углом $109,5^\circ$ друг к другу и направлены к вершинам тетраэдра, в центре которого находится атом углерода. Образовавшиеся гибридные орбитали

могут перекрываться с $1s$ -орбиталями атомов водорода (рис. 8.15) или с гибридными орбиталями других атомов. В обоих случаях химические связи образуются за счет перекрывания орбиталей вдоль линии, соединяющей ядра атомов. Такие связи в органической химии называют σ -связями.

sp^2 -Гибридизация характерна для органических соединений, содержащих двойную связь. В этом случае одна $2s$ - и две $2p$ -орбитали атома углерода образуют три одинаковые sp^2 -гибридные орбитали, которые расположены под углом 120° друг к другу. Три sp^2 -гибридные орбитали атома углерода образуют три σ -связи при перекрывании с $1s$ -орбиталями атомов водорода или с гибридными орбиталями других атомов. Единственная негибридная $2p$ -орбиталь тоже может участвовать в образовании химической связи, так как может перекрываться с негибридной $2p$ -орбиталью другого атома углерода, причем перекрывание происходит вне линии, соединяющей ядра атомов. Такие связи называют π -связями (рис. 8.16).

Двойная связь $C=C$ включает одну σ -связь и одну π -связь, а тройная связь $C\equiv C$ — одну σ -связь и две π -связи. В последнем случае σ -связь образована sp -гибридными орбиталями, расположенными под углом 180° друг к другу.

π -Связи менее прочны, чем σ -связи, но электронное облако π -связи более подвижно, чем у σ -связи, и может легко смещаться в ту или иную сторону под действием заместителей у атома углерода. Это приводит к электронным эффектам, к рассмотрению которых мы и переходим.

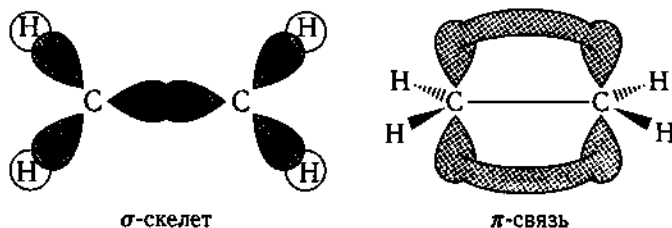


Рис. 8.16. Образование σ - и π -связей в молекуле C_2H_4

Реакционная способность органических соединений во многом зависит от того, как распределена в молекуле электронная плотность. Участки молекулы, в которых она имеет повышенное или пониженное значение, могут в первую очередь реагировать с другими молекулами: именно эти участки представляют собой реакционные центры молекулы. Среди электронных эффектов наиболее типичны индуктивный и мезомерный эффекты.

Индуктивным эффектом называют смещение электронной плотности по цепи σ -связей, его обозначают буквой I . Электронная плотность σ -связей смещается в сторону более электроотрицательных атомов. Направление смещения электронной плотности σ -связей обозначают прямыми стрелками.

Самый электроотрицательный из химических элементов — фтор. Другие неметаллы располагаются в ряду электроотрицательностей следующим образом:

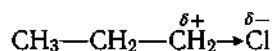


Рис. 8.15. Образование σ -связей в молекуле CH_4

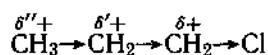
Индуктивный эффект называют отрицательным ($-I$), если атом или группа атомов уменьшают электронную плотность на соседних атомах. В этом случае говорят, что атом или группа атомов обладают *электроноакцепторными* свойствами. Отрицательный индуктивный эффект проявляют группы, содержащие более электроотрицательные атомы, чем атом углерода: F, Cl, Br, OH, NH₂, NO₂.

Индуктивный эффект называют положительным ($+I$), если атом или группа атомов увеличивают электронную плотность на атоме углерода, т. е. обладают *электронодонорными* свойствами. Положительный индуктивный эффект проявляют алифатические углеводородные радикалы (CH₃, C₂H₅ и т. д.).

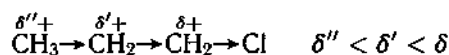
В качестве примера рассмотрим молекулу 1-хлорпропана:



Более электроотрицательный атом хлора оттягивает на себя электронную плотность σ -связи C—Cl и приобретает частичный отрицательный заряд δ^- (именно поэтому индуктивный эффект атома хлора — отрицательный). Соседний атом углерода теряет часть электронной плотности и приобретает частичный положительный заряд δ^+ . Для компенсации этого заряда электронная плотность связей C—C и C—H частично смещается к этому атому углерода, однако это смещение намного меньше, чем смещение к атому хлора. Индуктивное влияние атома хлора на более удаленные атомы оказывается гораздо меньшим, чем на соседний атом:



Это означает, что индуктивный эффект передается по цепи σ -связей с затуханием:



Яркое проявление индуктивного эффекта — влияние атомов галогенов на силу карбоновых кислот (рис. 8.17). Атом хлора имеет высокую электроотрицательность, поэтому он проявляет отрицательный индуктивный эффект и тем самым уменьшает электронную плотность в карбоксильной группе COOH, что приводит к ослаблению связи O—H и увеличению силы кислоты. С увеличением числа атомов хлора сила кислот увеличивается. Так, уксусная кислота CH₃COOH — слабая ($pK_a = 4,74$), а трихлоруксусная CCl₃COOH — сильная.

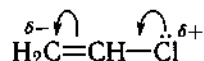
Такое влияние атом хлора оказывает только в непосредственной близости от группы COOH — в том случае, когда он связан с соседним для нее атомом углерода (α -атомом). По мере удаления атома хлора от группы COOH его влияние на кислотность уменьшается, так как индуктивный эффект затухает с увеличением длины углеродной цепи.

Влияние заместителя на распределение электронной плотности, передаваемое по π -связям, называют *мезомерным эффектом (M)*. В структурных формулах его изображают изогнутой стрелкой. Знак мезомерного эффекта определяется аналогично знаку индуктивного эффекта. $+M$ -эффект характерен для групп, содержащих атомы с неподеленными электронными парами: F, Cl, Br, OH и NH₂, $-M$ -эффект — для групп, содержащих двойную связь C=O или N=O: CH=O, COOH и NO₂.

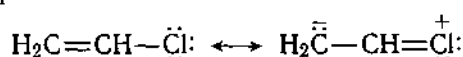
В качестве примера мезомерного эффекта рассмотрим молекулу винилхлорида H₂C=CHCl. Одна из неподеленных электронных пар атома хлора взаимодействует



с электронной плотностью π -связи $C=C$ и частично смещается в ее сторону. В результате атом хлора приобретает частичный положительный заряд, а подвижное электронное облако π -связи под влиянием пары электронов смещается в сторону дальнего атома углерода, который и приобретает частичный отрицательный заряд:



Смещение электронной плотности по цепи π -связей можно представить с помощью резонансных структур:



Эти структуры показывают не только распределение зарядов, которое играет важную роль в реакциях присоединения к двойной связи, но и демонстрируют увеличение прочности связи $C-Cl$ за счет мезомерного эффекта. Атом хлора при двойной связи или бензольном кольце иногда называют «мертвым хлором», имея в виду его низкую реакционную способность из-за прочной связи с атомом углерода.

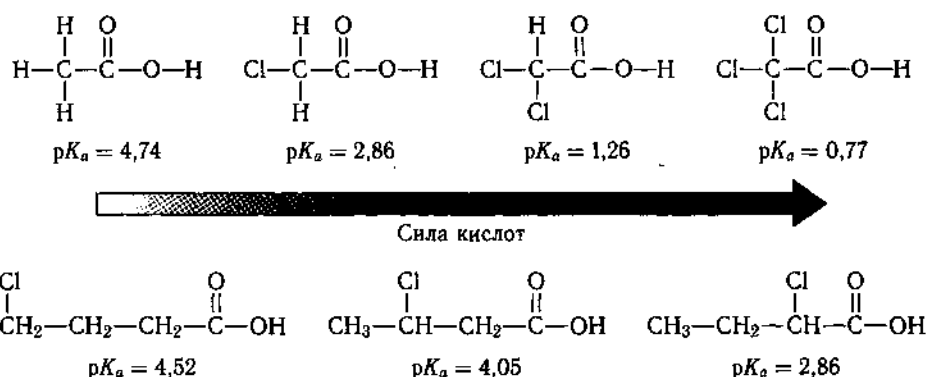


Рис. 8.17. Влияние атомов хлора на силу карбоновых кислот

Если в молекуле двойные и одинарные связи чередуются, то говорят о том, что молекула содержит сопряженную цепь π -связей. В этом случае мезомерный эффект передается по цепи π -связей без затухания, например:



При отсутствии сопряжения мезомерный эффект не наблюдается. Другие примеры мезомерного эффекта будут рассмотрены в последующих главах, посвященных конкретным классам органических соединений.

§ 8.5. КЛАССИФИКАЦИЯ И МЕХАНИЗМЫ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Реакции органических соединений подчиняются, в принципе, тем же законам, что и неорганические реакции, хотя и имеют некоторые особенности.

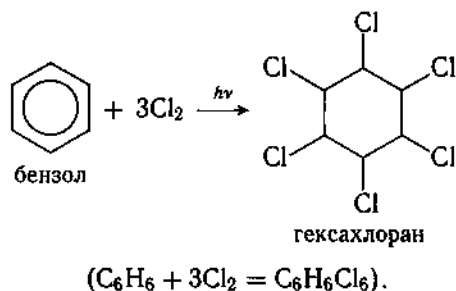
Во многих неорганических реакциях участвуют ионы; эти реакции протекают очень быстро даже при комнатной температуре. В реакциях органических соедине-

ний обычно участвуют молекулы, при этом разрываются одни ковалентные связи и образуются новые. Эти реакции протекают намного медленнее реакций ионного обмена, а для их успешного осуществления во многих случаях необходимо применять повышенную температуру, давление и катализаторы. Ионы, если и образуются, то на промежуточных стадиях реакции.

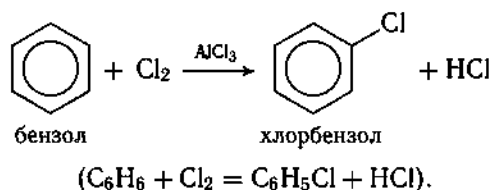
Органические реакции, в отличие от неорганических, редко протекают с высоким выходом продукта. Обычно основная реакция сопровождается несколькими побочными, поэтому выход основного продукта в таких реакциях не достигает 100%. Нередко выход составляет менее 50%. Многие органические реакции обратимы, т. е. могут протекать как в прямом, так и в обратном направлении.

Для записи органических веществ в схемах и уравнениях реакций используют преимущественно структурные, а не молекулярные формулы. Это связано с тем, что первые наглядно показывают, какая именно часть органической молекулы подверглась превращению.

В органической химии огромную роль играют условия проведения реакций. В зависимости от условий реакция может протекать в разных направлениях, т. е. из одних и тех же исходных веществ при изменении условий могут получаться совершенно разные продукты. Поэтому даже в схемах органических реакций указывают условия их проведения. Например, хлор при освещении присоединяется к бензолу с образованием твердого продукта — гексахлорана:

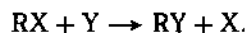


(буквы $h\nu$ обозначают квант света). Если реакцию между этими же веществами проводить без освещения, но в присутствии катализатора, хлорида алюминия, то образуются жидкость (хлорбензол) и газ (хлороводород):

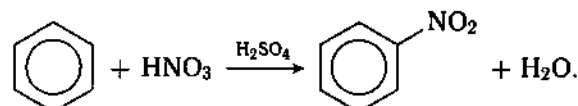


Число возможных реакций между органическими веществами очень велико, поэтому возникает необходимость в их классификации. Органические реакции можно классифицировать по структурному признаку, т. е. по тому, как изменяется структура органического вещества, участвующего в реакции. Наиболее часто встречаются следующие типы превращений.

1. **Замещение**, при котором один атом (или функциональная группа) X замещается на другой атом (или функциональную группу) Y:

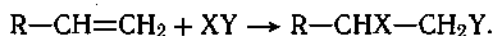


Пример — реакция нитрования бензола:

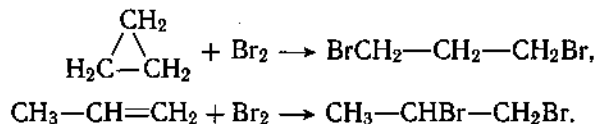


В этой реакции атом H в молекуле бензола замещается на группу NO₂. Все вещества, участвующие в этой реакции, сложные. Для сравнения, в неорганической химии реакциями замещения называют только реакции между простым и сложным веществом. Механизмы реакций замещения в органической химии обозначаются буквой S (от *англ.* substitution).

2. **Присоединение** групп атомов происходит к двойным или тройным связям и циклам, содержащим небольшое число атомов углерода:

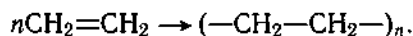


Цикл при этом раскрывается, а кратность связи уменьшается:

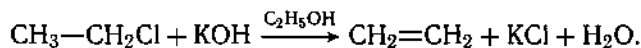


Механизмы реакций присоединения обозначают буквой A (addition).

Особый класс реакций присоединения составляет *полимеризация* — соединение большого числа молекул с образованием высокомолекулярного соединения — полимера:

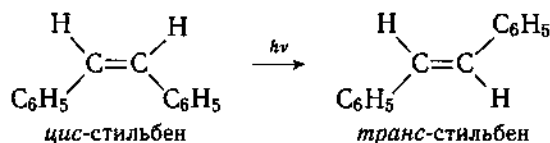


3. **Отщепление** (элиминирование)

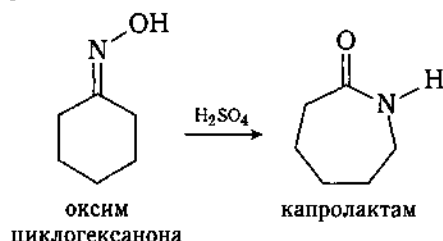


Многие реакции отщепления протекают в присутствии специальных реагентов, обладающих повышенным сродством к отщепляемому фрагменту. Так, H₂O отщепляется при нагревании вещества с концентрированной H₂SO₄, Cl₂ — при нагревании с магнием или цинком, HCl — под действием спиртового раствора KOH. Механизмы реакций отщепления обозначают буквой E (elimination).

4. **Изомеризация** — превращение молекулы в ее структурный или пространственный изомер. Изомеризация может происходить при нагревании или освещении:

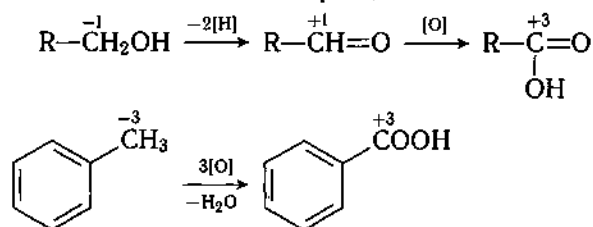


а также под действием катализаторов. Во многих случаях изомеризация включает перегруппировку — перемещение фрагмента молекулы относительно остальной ее части с изменением порядка соединения атомов:

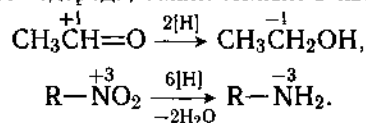


Перегруппировки играют важную роль в реакциях синтеза сложных органических веществ.

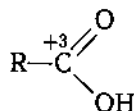
5. *Окислительно-восстановительные реакции.* В органической химии *окислением* называют реакцию, в которой под действием окислителя органическое вещество приобретает атомы кислорода или теряет атомы водорода. В схеме окисления сам окислитель обозначают символом кислорода, заключенным в квадратные скобки:



(над атомами углерода указаны их степени окисления). *Восстановление* — реакция, противоположная окислению. Под действием восстановителя органическое соединение принимает атомы водорода или теряет атомы кислорода. Восстановитель обозначают символом водорода, заключенным в квадратные скобки:

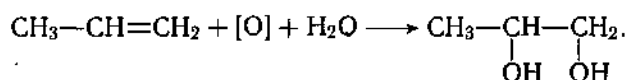


Для нахождения коэффициентов в уравнениях органических окислительно-восстановительных реакций можно пользоваться обычным методом электронного баланса. Как правило, степень окисления в органической молекуле меняет небольшое число атомов углерода, часто единственный атом. Его степень окисления рассчитывают с помощью следующего правила. Рассматривают все четыре связи, в которых участвует данный атом: связи C—C не влияют на степень окисления, каждая связь C—H дает вклад -1 , так как электронная плотность смещена к атому C, а связи с более электроотрицательными, чем углерод, атомами C—O, C—Hal, C—N дают вклад $+1$ в степень окисления, при этом кратная связь рассматривается как несколько связей. Например, атом углерода в карбоксильной группе



образует одну связь с атомом углерода в радикале R и три связи с атомами кислорода, поэтому его степень окисления равна +3. Кислоты — это сильно окисленные органические соединения, более высокая степень окисления углерода — только в CO₂.

Разумеется, описанная процедура — чисто формальная, как и само понятие степени окисления, и профессиональные химики к ней обычно не прибегают, так как коэффициенты в уравнениях органических реакций нужны бывают редко. Для оценки того, насколько жестким является окисление и как глубоко оно проходит, достаточно посчитать число атомов кислорода, получаемых от окислителя. Например, пропен при взаимодействии с перманганатом калия в слабощелочной среде превращается в двухатомный спирт:



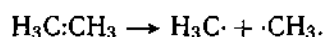
Это — мягкое окисление, для него требуется лишь один атом кислорода. А под действием того же окислителя, но в кислой среде и при нагревании происходит разрыв углеродного скелета:



Это — жесткое (глубокое) окисление, в нем участвуют целых 5 атомов кислорода.

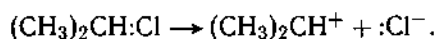
Классификация органических реакций по структурному признаку имеет, в первую очередь, исторический характер. В современной органической химии реакции классифицируют по их механизмам, т. е. по тому, как именно происходит разрыв старых и образование новых химических связей. Существуют два основных способа разрыва ковалентных связей в органических соединениях — *гомолитический* и *гетеролитический*.

При гомолитическом (радикальном) разрыве связи электронная пара делится между продуктами разрыва, при этом каждая из образующихся частиц содержит один неспаренный электрон и представляет собой свободный радикал:



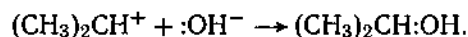
Свободные радикалы — довольно активные частицы, которые быстро вступают в дальнейшие превращения. Гомолитическому разрыву обычно подвергаются неполярные и малополярные связи (C—C и C—H). Поскольку ковалентные связи с участием углерода — очень прочные, для их разрыва приходится прилагать значительную энергию: гомолитический разрыв происходит при сильном нагревании или облучении светом.

При гетеролитическом разрыве связи электронная пара полностью переходит к одному из фрагментов. В результате такого разрыва образуются два иона: та частица, к которой перешли два электрона, приобретает отрицательный заряд, а оставшаяся частица — положительный:



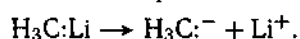
Гетеролитический разрыв связи называют также ионным. Частицу с положительным зарядом на атоме углерода называют *карбокатионом*. Карбокатионы — активные

частицы и легко реагируют с молекулами или отрицательными ионами, обладающими избытком электронной плотности:



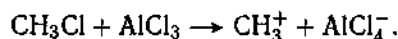
Отрицательные ионы, а также частицы, имеющие неподеленные электронные пары, называют *нуклеофилами*, так как они легко притягиваются к положительным зарядам. К нуклеофилам относятся вода H_2O , гидроксид-ион OH^- , аммиак NH_3 , кислотные остатки Hal^- , CN^- .

Гетеролитический разрыв ковалентной связи может приводить и к образованию отрицательных органических ионов — карбанионов:



Карбанионы легко взаимодействуют с *электрофилами* — положительными ионами или частицами, в которых есть области с пониженной электронной плотностью. Электрофилами являются ион водорода H^+ , катионы металлов, карбокатионы CH_3^+ , другие катионы NO_2^+ , Cl^+ , а также акцепторы электронов (кислоты Льюиса) AlCl_3 .

Гетеролитический разрыв характерен для полярных ковалентных связей, у которых электронная пара уже смещена к одному из атомов. Ему способствуют полярные растворители. Катализаторы облегчают разрыв связи по любому из двух перечисленных механизмов — как радикальному, так и ионному. Например, образованию карбокатионов способствуют катализаторы — акцепторы электронов:



Свободные радикалы, карбокатионы и карбанионы — это активные промежуточные частицы (интермедиаты) во многих органических реакциях (рис. 8.18).

В зависимости от способа разрыва связи и от характера интермедиатов, различают радикальные, электрофильные и нуклеофильные механизмы реакций.

Механизм реакции — это самая суть органической химии. Под механизмом, как и в других разделах химии, здесь понимают последовательность элементарных стадий — реакций, в которых старые связи разрушаются, а новые образуются. Описать механизм — значит определить число элементарных стадий, структуру всех

интермедиатов и относительную скорость отдельных стадий. Для определения механизма реакции привлекают физические методы исследования структуры молекул, квантово-химические расчеты, но в первую очередь — химическую логику, связанную с учетом условий реакции, пространственных и электронных эффектов, прочности отдельных связей, свойств растворителя и катализатора и т. д. Выяснение механизма помимо научной ценности имеет и практическое значение, так как позволяет подобрать оптимальные условия для синтеза необходимых веществ.

В качестве примера рассмотрим один из простейших механизмов — электрофильное замещение в молекуле бензола. В этой реакции происходит замещение атома Н на группу атомов в составе электрофила (Е):

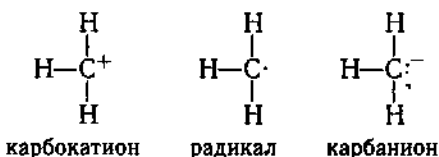
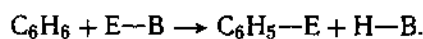
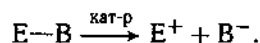
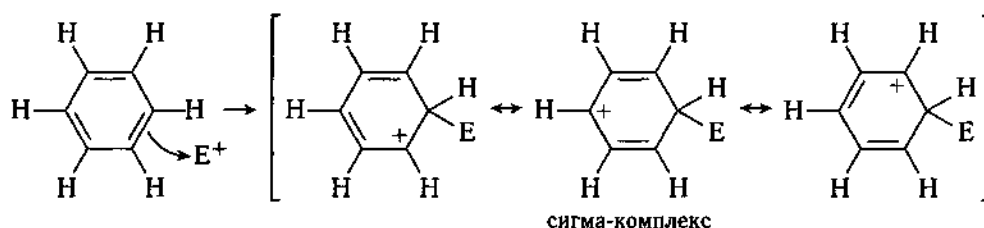


Рис. 8.18. Активные интермедиаты состава CH_3

Реакция требует присутствия катализатора. В ходе реакции происходит разрыв связей $E-V$ и $C-H$ и образование новых связей $C-E$ и $H-V$. Понятно, что все эти события вряд ли происходят одновременно, скорее — последовательно. Все начинается с гетеролитического разрыва связи $E-V$ при взаимодействии $E-V$ с катализатором и образования электрофильной частицы — карбокатиона E^+ :

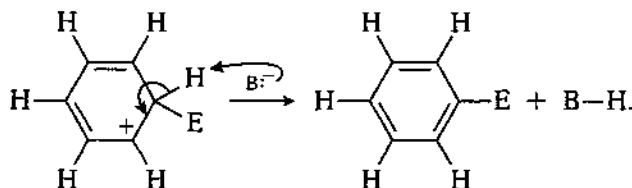


Электрофил атакует бензольное кольцо и забирает из его π -электронной системы два электрона для образования σ -связи $C-E$:



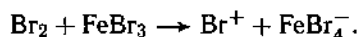
Стадия 1. Атака электрофила с образованием сигма-комплекса

Образующийся σ -комплекс обладает повышенной энергией, так как ароматическая система в бензольном кольце разрушена. Для ее восстановления σ -комплекс выбрасывает ион H^+ , а освободившиеся два электрона связи $C-H$ идут на восстановление π -электронной системы в C_6H_5E . Выделившийся ион H^+ взаимодействует с анионом V^- и образует второй продукт реакции — HV :



Стадия 2. Потеря протона с образованием продукта замещения

Например, в реакции бромирования бензола EB — это Br_2 ($E = V = Br$), катализатором служит акцептор электронов $FeBr_3$, который способствует поляризации связи $Br-Br$:



Этот двухстадийный механизм (взаимодействие с катализатором не входит в число стадий) можно представить в виде энергетической кривой реакции (рис. 8.19), изображающей зависимость энергии системы от координаты реакции (подробно об энергетических кривых см. в § 28.1).

На энергетической кривой видны два барьера, отвечающие двум стадиям, и один локальный минимум, соответствующий образованию относительно устойчивого интермедиата (σ -комплекса).

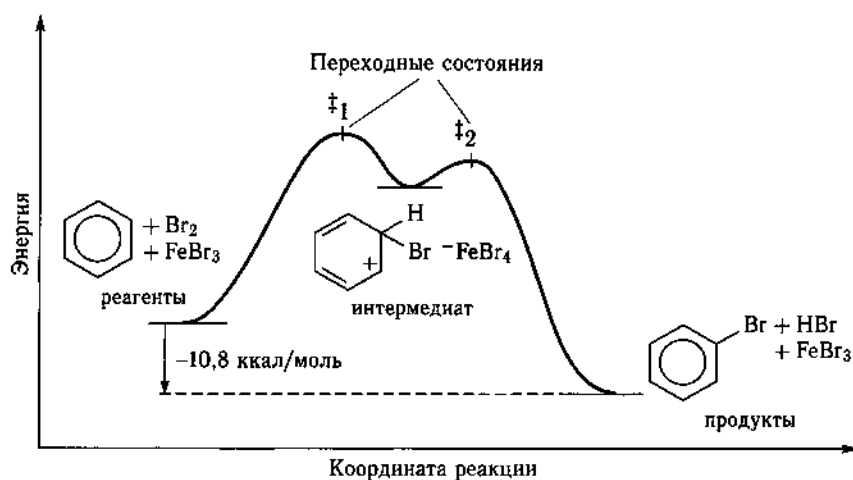


Рис. 8.19. Энергетическая кривая бромирования бензола

Большинство реакций, используемых в современном органическом синтезе, отличаются значительно более сложными механизмами.

Коротко о главном

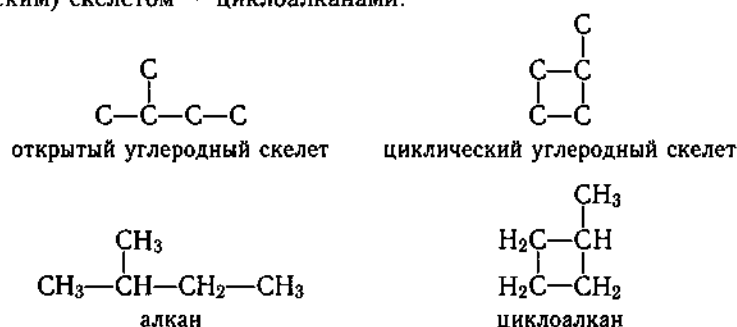
1. Органическая химия изучает строение органических веществ, способы их получения, химические свойства и способы практического применения. Основная задача современной органической химии — поиск и синтез полезных веществ.
2. Основные понятия органической химии: углеродный скелет, функциональная группа, изомер, гомолог, радикал, электрофил, нуклеофил, механизм реакции.
3. Известно более 60 млн органических соединений. Главная причина многообразия органических молекул — высокая прочность химических связей «углерод–углерод», благодаря чему атомы углерода способны соединяться в цепочки. Основу любой органической молекулы составляет углеродный скелет.
4. С целью систематизации органические вещества разбивают на классы. Принадлежность вещества к определенному классу определяется функциональной группой. Функциональные группы — это активные центры органических молекул.
5. Гомологи — это соединения, принадлежащие одному классу и обладающие схожими химическими свойствами, но отличающиеся друг от друга по составу на целое число групп CH_2 .
6. Основой органической химии является структурная теория в сочетании с квантовой химией, которая описывает электронное строение органических соединений.
7. Изомеры — вещества, которые описываются одинаковой молекулярной формулой, но имеют разное строение и отличаются по физическим и химическим свойствам. Различают структурную и пространственную изомерию. Структурная изомерия вызвана разным порядком соединения атомов в молекуле. В пространственных изомерах порядок соединения атомов один и тот же, однако атомы отличаются положением в пространстве относительно других атомов.

8. Химические свойства органических веществ определяются:
 - а) зарядами на атомах в активных центрах молекулы;
 - б) энергиями связей в молекуле;
 - в) пространственными эффектами.
9. Положительный электронный эффект проявляют электронодонорные группы, отрицательный — электроноакцепторные. Индуктивным эффектом называют смещение электронной плотности по цепи σ -связей. Этот эффект затухает при увеличении длины цепи. Мезомерный эффект передается по цепи π -связей без существенного затухания.
10. Реакции органических соединений во многом отличаются от неорганических. Как правило, они происходят достаточно медленно, при повышенной температуре и с участием катализаторов. Органические реакции редко протекают с высоким выходом продукта. Обычно основная реакция сопровождается несколькими побочными, многие реакции обратимы. В органической химии огромную роль играют условия проведения реакций. В зависимости от условий, из одних и тех же исходных веществ могут получаться совершенно разные продукты.
11. По структурному признаку различают следующие типы органических реакций: присоединение, замещение, отщепление, изомеризация. Окисление и восстановление в органической химии связано с потерей или приобретением атомов кислорода и водорода.
12. В современной органической химии реакции классифицируют по их механизмам. В зависимости от типа активных промежуточных частиц (интермедиатов), механизмы подразделяют на радикальные, электрофильные и нуклеофильные.

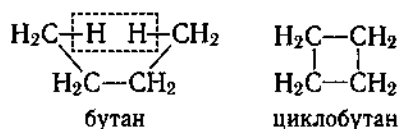
Углеводороды — органические соединения, которые содержат только два элемента — углерод и водород. Общая формула всех углеводородов — C_xH_y . Простейший углеводород — метан CH_4 — содержит один атом углерода, остальные имеют в своем составе два или больше атомов, соединенных ковалентными связями в единую углеродную цепь. Для любого органического вещества имеется углеводород с таким же углеродным скелетом, поэтому углеводороды можно рассматривать как родоначальники всех органических соединений.

§ 9.1. ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ — АЛКАНЫ И ЦИКЛОАЛКАНЫ

Простейший класс органических соединений — предельные углеводороды. Это название связано с тем, что их молекулы содержат максимально возможное при данном углеродном скелете число атомов водорода. Молекулы предельных углеводородов содержат только одинарные связи $C-C$ и $C-H$. В зависимости от строения углеродного скелета, предельные углеводороды бывают двух типов: углеводороды с открытым скелетом называют алканами, а углеводороды с замкнутым (циклическим) скелетом — циклоалканами:



Все алканы можно описать общей формулой: C_nH_{2n+2} . Общая формула циклоалканов — C_nH_{2n} . Каждый циклоалкан содержит на два атома водорода меньше, чем алкан с тем же числом атомов углерода. Это связано с тем, что на замыкание цикла должны расходоваться две свободные валентности атомов углерода:



Таким образом, вместо двух связей C—H в алкане, в циклоалкане появляется дополнительная связь C—C.

Каждый атом углерода в алканах находится в состоянии sp^3 -гибридизации и образует четыре σ -связи C—C и C—H, углы между которыми равны $109,5^\circ$. Такие атомы в органической химии называют тетраэдрическими. Длина связи C—C в алканах равна 0,154 нм.

Основу молекул алканов составляет углеродный скелет, который может принимать разные геометрические формы. Например, углеродная цепь бутана C_4H_{10} может выглядеть следующим образом (рис. 9.1).

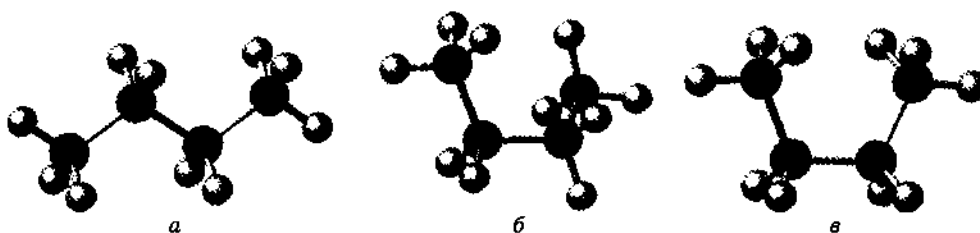
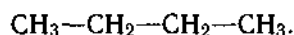
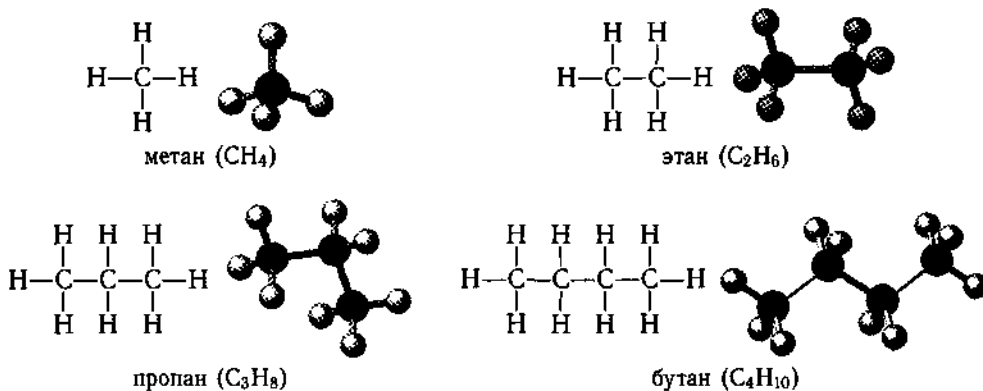


Рис. 9.1. Конформации бутана C_4H_{10}

Различные пространственные формы молекулы, переходящие друг в друга путем вращения их фрагментов вокруг одинарных связей C—C, называют *конформациями*. Энергия конформаций неодинакова — она определяется взаимным расположением атомов относительно друг друга. Но различие в энергии конформаций намного меньше энергии теплового движения молекул, поэтому конформации в большинстве молекул углеводородов (за исключением тех, которые содержат особо объемные группы) практически свободно переходят друг в друга. Все структуры, изображенные на рис. 9.1, соответствуют одному и тому же веществу и описываются единственной структурной формулой:

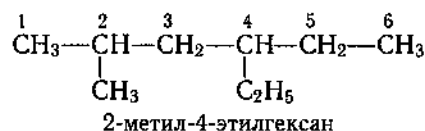


Простейшие алканы

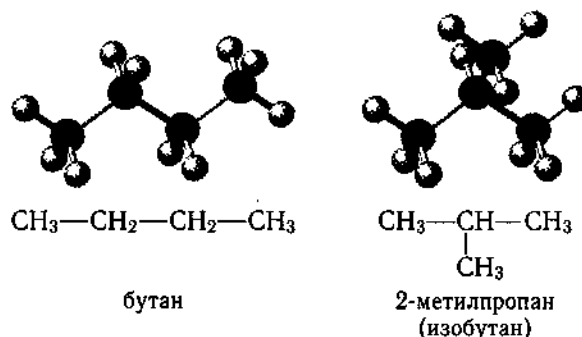


имеют тривиальные, исторически сложившиеся названия. Далее названия углеводородов образуют из греческих и латинских числительных с добавлением суффикса

«-ан»: пентан, гексан, гептан и т. д. Алканы с разветвленной цепью рассматривают как производные нормального алкана, в котором один или несколько атомов водорода замещены на углеводородные радикалы. Названия строят по названию самой длинной цепи с указанием заместителей и их места в углеродной цепи. Главную цепь нумеруют с того конца, ближе к которому находится заместитель. Перед основной названию указывают номер атома углерода, при котором находится заместитель, и название этого заместителя, например:

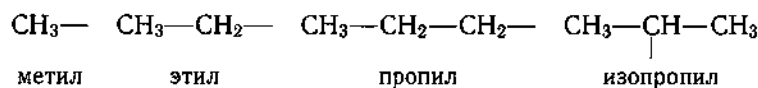


Изомерия алканов. Основной вид изомерии алканов — изомерия углеродного скелета. Начиная с C_4H_{10} , одной и той же молекулярной формуле отвечают несколько алканов, различающихся строением углеродного скелета (т. е. числом атомов углерода в главной цепи и/или положением заместителей):



Число возможных изомеров $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ резко увеличивается с ростом n . У алканов, как и у любых других классов органических соединений, возможна оптическая изомерия (начиная с C_7H_{16}).

Если у молекулы алкана отнять один атом водорода, то получаются предельные углеводородные радикалы с одной свободной валентностью. Их общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$. Простейшие радикалы:



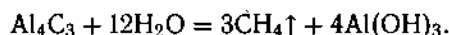
Начиная с C_3H_7- , для радикалов возможна структурная изомерия, связанная со строением углеродного скелета или с положением свободной валентности. Так, два радикала C_3H_7- (пропил и изопропил) имеют одинаковый углеродный скелет, однако в пропиле свободная валентность находится у первичного атома углерода, а в изопропиле — у вторичного.

Атом углерода, образующий одну связь $\text{C}-\text{C}$, называют *первичным*, две связи $\text{C}-\text{C}$ — *вторичным*, три связи $\text{C}-\text{C}$ — *третичным* и четыре связи $\text{C}-\text{C}$ — *четвертичным*. Третичные и четвертичные атомы содержатся только в алканах с разветвленной цепью.

Физические свойства. В обычных условиях первые четыре члена гомологического ряда алканов (C_1 – C_4) — газы. Нормальные алканы от пентана до гептадекана (C_5 – C_{17}) — жидкости, начиная с C_{18} и выше — твердые вещества. По мере увеличения числа атомов углерода в цепи монотонно возрастают температуры кипения и плавления алканов. При одинаковом числе атомов углерода в молекуле алканы с разветвленным строением имеют более низкие температуры кипения, чем нормальные алканы. Алканы — малополярные соединения, они практически нерастворимы в воде, хорошо растворяются в неполярных органических растворителях, таких как бензол, тетрахлорметан и др. Жидкие алканы легко смешиваются друг с другом.

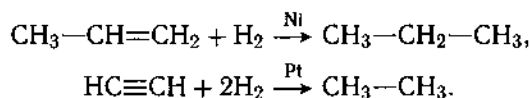
Получение алканов. Основные природные источники алканов — нефть и природный газ. Различные фракции нефти содержат алканы от C_5H_{12} до $C_{30}H_{62}$. Природный газ состоит в основном из метана. Его содержание в зависимости от месторождения составляет от 80 до 99%. Кроме того, в состав природного газа входят этан, пропан, бутан и изобутан. Газообразные алканы (C_1 – C_4) встречаются в местах нефтяных отложений (попутный газ). Содержание метана в попутном газе достигает 80%. Метан, выделяющийся в угольных шахтах, называется рудничным газом. В результате гниения остатков растительных организмов и животных без доступа воздуха на дне водоемов образуется метан (болотный газ).

Известно много синтетических методов получения предельных углеводородов. Метан образуется при действии воды на карбид алюминия:

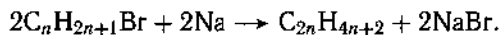


Эта реакция может быть использована для получения метана в лаборатории.

С сохранением углеродного скелета протекает гидрирование (присоединение водорода) непредельных углеводородов в присутствии катализаторов на основе платины, палладия, никеля. Присоединение водорода к кратной связи алкенов и алкинов в присутствии таких катализаторов может протекать даже при комнатной температуре:



Удвоение углеродного скелета происходит при действии металлического натрия на галогенпроизводные алканов (*реакция Вюрца*):

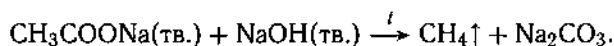


Эта реакция пригодна только для получения симметричных алканов, молекулы которых состоят из двух одинаковых частей, и только из первичных галогенидов RCH_2NaI .

При электролизе водных растворов солей карбоновых кислот (*синтез Кольбе*) на аноде выделяется углеводород. Таким способом из ацетата натрия может быть получен этан:

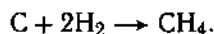


Сплавление ацетата натрия с избытком щелочи — удобный лабораторный способ получения метана:

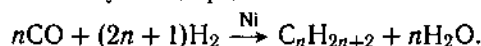


При сплавлении солей карбоновых кислот со щелочью образуются углеводороды, содержащие на один атом углерода меньше, чем исходная соль, — этот атом переходит в состав карбоната натрия.

Метан может быть получен прямым синтезом из элементов. Он образуется в вольтовой дуге между угольными электродами в присутствии водорода:



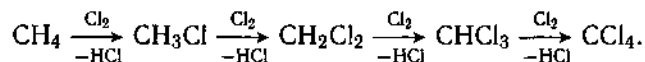
При пропускании смеси оксида углерода (II) с водородом при температуре 200–400 °С и атмосферном давлении над катализаторами на основе железа, кобальта или никеля (*синтез Фишера–Тропша*) образуется смесь алканов, состоящая главным образом из нормальных углеводородов:



Таким способом можно получать синтетический бензин.

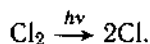
Химические свойства. Алканы — достаточно инертные соединения, что объясняется высокой прочностью связей С—С и С—Н. Связи С—С расщепляются только при значительном нагревании, а связи С—Н — под действием активных свободных радикалов. Поэтому для алканов характерны радикальные реакции, в которых атомы водорода замещаются на другие атомы или группы атомов. В этих реакциях легче всего замещаются атомы водорода у третичных, затем у вторичных и первичных атомов углерода. Это объясняется тем, что легче всего гомолитически разрывается связь третичного атома углерода с водородом (энергия связи 376 кДж/моль), затем — вторичного (390 кДж/моль) и только потом — первичного (415 кДж/моль).

При взаимодействии алканов с галогенами (хлором и бромом) под действием УФ-излучения или высокой температуры образуется смесь продуктов от моно- до полигалогензамещенных алканов. Общая схема этой реакции показана на примере метана:

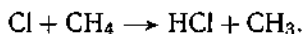


Реакция образования хлорметана протекает по цепному механизму, который характеризуется следующими стадиями.

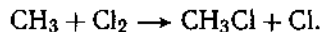
а) Образование цепи:



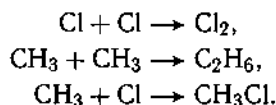
б) Рост цепи. Радикал хлора, отнимает у молекулы алкана атом водорода:



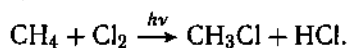
При этом образуется алкильный радикал, который отнимает атом хлора у молекулы хлора:



Эти реакции повторяются до тех пор, пока не произойдет обрыв цепи по одной из реакций:

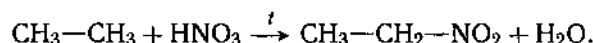


Суммарное уравнение реакции:



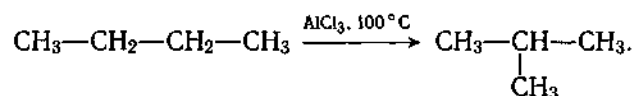
Реакция алканов с фтором идет с полным разрушением углеродного скелета и образованием CF_4 , а с иодом реакция замещения термодинамически невыгодна. Для мягкого фторирования можно использовать 1% раствор фтора в инертном газе, но реакция неселективна, т. е. в результате образуется смесь различных фторпроизводных.

При действии разбавленной азотной кислоты на алканы при 140°C и небольшом давлении протекает радикальная реакция:

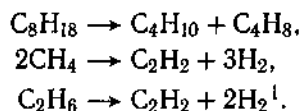


Реакцию замещения водорода на нитрогруппу NO_2 называют *нитрованием*. Нитрование алканов носит название *реакции Коновалова*. В промышленности ее проводят в газовой фазе при 450°C .

Нормальные алканы при определенных условиях могут превращаться в алканы с разветвленной цепью:

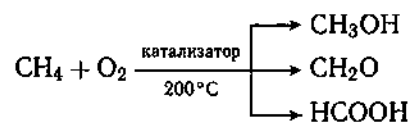


Крекинг — это гомолитический разрыв связей $\text{C}-\text{C}$, который протекает при нагревании и под действием катализаторов. При крекинге высших алканов образуются алкены и низшие алканы, при крекинге метана и этана образуется ацетилен:

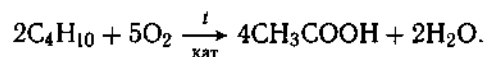


Эти реакции имеют большое промышленное значение. Таким путем высококипящие фракции нефти (мазут) превращают в бензин, керосин и другие ценные продукты.

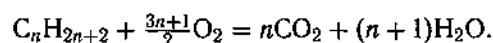
При мягком окислении метана кислородом воздуха в присутствии различных катализаторов могут быть получены метиловый спирт, формальдегид, муравьиная кислота:



Мягкое каталитическое окисление бутана кислородом воздуха — один из промышленных способов получения уксусной кислоты:

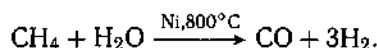


На воздухе алканы сгорают до CO_2 и H_2O :

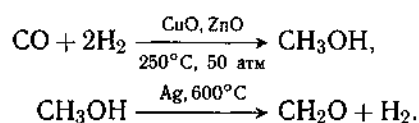


¹ В последних двух реакциях не происходит разрыва связей $\text{C}-\text{C}$, однако эти процессы также называют крекингом.

Применение алканов. Алканы, в первую очередь метан, находят очень широкое применение в промышленности. Метан — это не только самое дешевое топливо, используемое и в быту и в промышленности, но и ценнейшее химическое сырье. Пиролизом метана получают сажу, применяемую для производства автопокрышек. Метан служит сырьем для получения ацетилена C_2H_2 , хлорметанов CH_3Cl_{4-x} , нитрометана CH_3NO_2 , сероуглерода CS_2 , синильной кислоты HCN . При пропускании метана с водяным паром (конверсия метана) над никелевым катализатором при $800^\circ C$ образуется смесь оксида углерода (II) и водорода, применяемая в качестве *синтез-газа*:



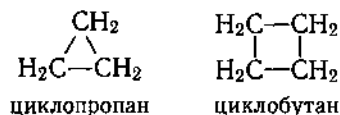
Полученный при конверсии метана водород применяется для синтеза аммиака и удобрений на его основе. Синтез-газ используется для получения по реакции Фишера-Тропша синтетического бензина. Из синтез-газа в огромных количествах производят метанол и формальдегид:



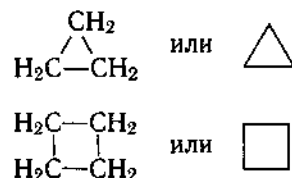
Этан и пропан — это исходные соединения для получения этилена и пропена, из которых в свою очередь производят в огромных количествах полимеры: полиэтилен и полипропилен. Пропан-бутановую смесь в виде сжиженного газа используют в быту в баллонах (баллонный газ). Бутан является сырьем для производства уксусной кислоты. Дегидрированием бутана и изопентана (2-метилбутана) получают бутадиен и изопрен, служащие сырьем для получения синтетического каучука.

Жидкие предельные углеводороды, получаемые при переработке нефти используются как горючее (бензин, керосин, дизельное топливо, соляровое масло и др.).

Циклоалканы — это предельные циклические углеводороды. Простейшие представители этого ряда:

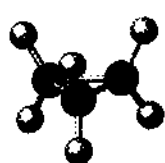


Структурные формулы циклоалканов обычно записывают в сокращенном виде, используя геометрическую форму цикла и опуская символы атомов углерода и водорода:



Как и в алканах, каждый атом углерода в циклоалканах находится в sp^3 -гибридном состоянии и образует четыре σ -связи $C-C$ и $C-H$. Углы между связями зависят от размера цикла. В малых циклах C_3 и C_4 углы между связями $C-C$ сильно

отличаются от тетраэдрического угла $109,5^\circ$, что создает в молекулах напряжение и обеспечивает их высокую реакционную способность.

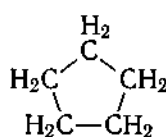


циклопропан

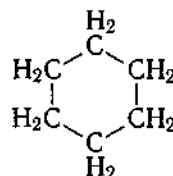


циклобутан

В циклах большего размера углы между связями С—С близки к нормальному значению $109,5^\circ$, поэтому напряжение в них значительно меньше, чем в малых циклах. Углеродный скелет всех циклоалканов, кроме циклопропана, — неплоский:

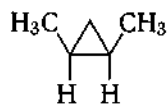


циклопентан

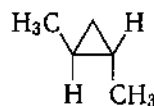


циклогексан

Свободное вращение вокруг связей С—С, образующих цикл, невозможно. Это создает возможность существования пространственных изомеров у некоторых замещенных циклоалканов. Например, в молекуле 1,2-диметилциклопропана две группы CH_3 могут находиться по одну сторону от плоскости цикла (*цис*-изомер) или по разные стороны (*транс*-изомер):

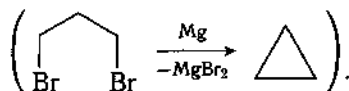
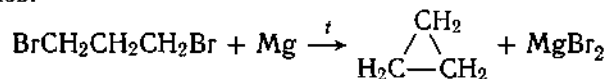


цис-изомер



транс-изомер

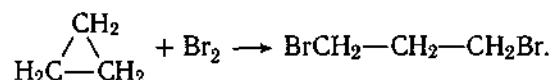
Основной способ получения циклоалканов — отщепление двух атомов галогена от дигалогеналканов:



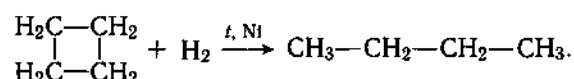
По химическим свойствам малые ($n = 3, 4$) и обычные ($n \geq 5$) циклы существенно различаются между собой. Циклопропан и циклобутан склонны к реакци-

ям присоединения, т. е. сходны в этом отношении с алкенами. Циклопентан и циклогексан по своему химическому поведению близки к алканам, т. е. вступают в реакции радикального замещения.

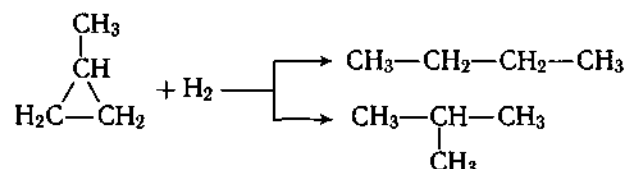
Так, например, циклопропан и циклобутан присоединяют бром:



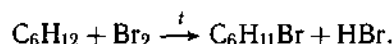
Циклопропан, циклобутан и даже циклопентан могут присоединять водород, превращаясь в соответствующие алканы. Присоединение происходит при нагревании в присутствии никелевого катализатора:



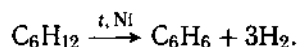
Из метилциклопропана в этой реакции получается смесь изомерных бутанов:



Реакции замещения. Нормальные циклы (C_5 и выше) вступают в реакции радикального замещения подобно алканам:



Дегидрирование циклогексана в присутствии никелевого катализатора приводит к образованию бензола:



Эта реакция используется для промышленного получения бензола.

§9.2. ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ

Важнейший природный источник углеводородов — нефть. Ее потенциальные мировые запасы составляют 550–600 млрд. тонн. При этом ежегодная добыча нефти достигла в настоящее время 3 млрд. тонн. Сырая природная нефть — вязкая жидкость темно-коричневого или черного цвета. В состав нефти входят углеводороды трех классов: алканы, циклоалканы и ароматические углеводороды. Состав сырой нефти зависит от месторождения. Основными компонентами нефти являются неразветвленные и разветвленные углеводороды с числом атомов углерода от одного до сорока. Циклоалканы нефти, которые часто называют нафтенами, — это, в основном, метил- и этилзамещенные цикlopентаны и циклогексаны. Ароматические углеводороды (бензол и его ближайшие гомологи) содержатся в нефтях в меньших количествах, чем алканы и нафтены. Нефть содержит также органические соединения серы, азота и кислорода. Более 90% добываемой нефти расходуется как топливо, и только около 10% идет на химическую переработку.

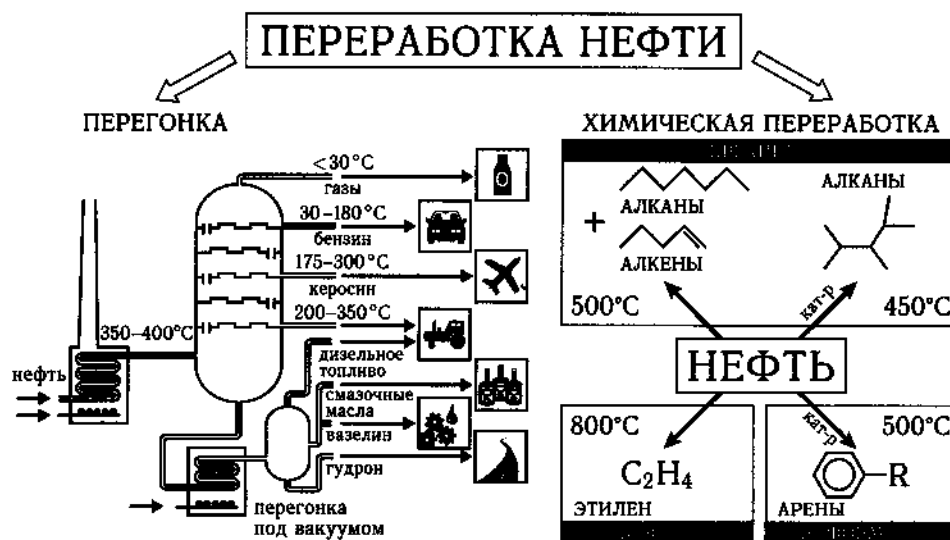


Рис. 9.2. Основные процессы при переработке нефти

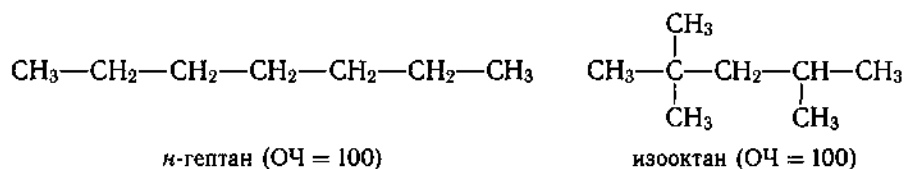
Сырая нефть не используется без переработки ни в качестве топлива, ни в качестве химического сырья. Современная переработка нефти подразделяется на первичную — атмосферно-вакуумную перегонку, и вторичную — пиролиз, различные виды крекинга, риформинг (рис. 9.2). Перегонка позволяет разделить нефть на фракции (более простые смеси), пользуясь различием в температурах кипения углеводородов с разным числом углеродных атомов. Перегонка происходит в ректификационной колонне при сильном нагревании. Самые тяжелые фракции, которые при сильном нагревании разлагаются, перегоняют при пониженном давлении. Деление нефти на фракции в нефтяной и нефтехимической промышленности несколько различается. В табл. 9.1 приведены данные по приблизительным температурам кипения различных фракций, полученных при перегонке нефти.

Таблица 9.1. Фракции, образующиеся при перегонке нефти

Фракция	Температура кипения, °C	Применение
Газ	< 40	Топливо
Бензин	40–200	Автомобильное топливо
Керосин	200–250	Авиационное топливо
Газойль	250–350	Дизельное топливо
Мазут	> 350	Котельное топливо

Многие продукты перегонки нефти можно применять сразу, без дальнейшей переработки. Пропан-бутановую фракцию получаемого газа часто отделяют охлаждением от более летучих метана и этана и используют в виде сжиженного газа в баллонах (баллонный газ). Наибольшую ценность представляют легкие фракции перегонки — бензин и керосин, выход которых при простой перегонке невелик (до 15%). Кроме того, бензин после перегонки получается низкого качества, так как нефть в основном содержит углеводороды с неразветвленным углеродным ске-

летом, которые непригодны как горючее для современных бензиновых двигателей. Очень важно, чтобы бензин в двигателе сгорал гладко, без детонации. Детонация вызвана тем, что реакция сгорания приобретает взрывной характер цепных реакций. Вероятность взрывного характера горения выше для неразветвленных, чем для разветвленных углеводородов. Способность бензина к детонации выражают через «октановое число» (табл. 9.2). Октановое число *n*-гептана принято за 0, а октановое число 2,2,4-триметилпентана (изооктана) считается равным 100:



Бензин с октановым числом 95 имеет такую же способность к детонации, как смесь 95% изооктана и 5% гептана. Требования, предъявляемые к качеству бензина, постоянно повышаются. Так, по нормам «Евро-4» содержание бензола не должно превышать 1%. Поэтому для повышения качества бензина и увеличения его выхода выделяемые фракции нефти подвергают дальнейшей химической переработке.

Таблица 9.2. Октановые числа углеводородов

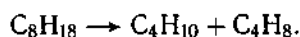
Углеводород	Октановое число	Углеводород	Октановое число
Пентан	62	Циклогексан	77
2-Метилбутан	90	Гептан	0
Циклопентан	85	Октан	0
Гексан	26	2,2,4-Триметилпентан	100
2-Метилпентан	73	1,2-Диметилциклогексан	79
2,2-Диметилбутан	93	Этилбензол	98
Бензол	> 100	Ксилолы	> 110

Остаток атмосферной перегонки нефти — мазут — применяют в качестве котельного топлива или перегоняют под вакуумом для получения различных смазочных масел (соляровое, веретенное, трансформаторное). Наконец, гудрон — остаток вакуумной перегонки мазута — используют для производства битума, асфальта.

Природные горючие газы — это собственно природный газ, попутный газ, выделяемый при добыче нефти, и газ газоконденсатных месторождений. Основным компонентом природных газов является метан, содержание которого может составлять от 70 до 99%. Помимо метана природные газы содержат этан, пропан и бутаны, а также небольшие количества азота, углекислого газа, сероводорода и инертных газов — гелия и аргона.

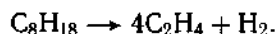
Переработка нефти в нефтяной и нефтехимической промышленности преследует различные цели. Главная задача нефтеперерабатывающей промышленности — получение высококачественного моторного топлива. В нефтехимической промышленности нефть и газ служат сырьем для получения самых разнообразных органических соединений. И в нефтяной, и в нефтеперерабатывающей промышленности продукты первичной перегонки нефти подвергают последующей переработке с использованием таких процессов, как термический и каталитический крекинг, пиролиз, каталитический риформинг.

При нагревании углеводородов выше 400°C происходит разрыв углерод-углеродных связей и образуется смесь более простых предельных и непредельных углеводородов, например:



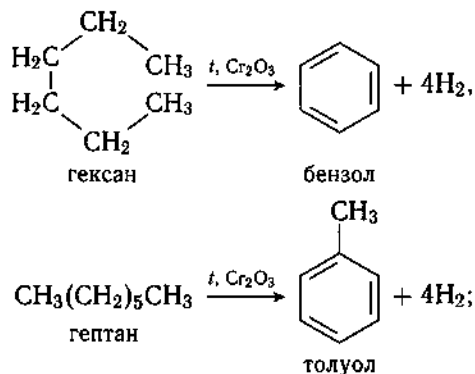
Такой процесс расщепления молекулы углеводорода на более простые молекулы называют *термическим крекингом*. Обычно термическому крекингу подвергают высококипящие фракции перегонки нефти при температуре $400\text{--}700^{\circ}\text{C}$. Термический крекинг — это свободнорадикальный процесс, он протекает с гомолитическим разрывом связи C—C . Его основной недостаток в том, что продукты содержат большое количество неразветвленных алканов. Поэтому с его помощью нельзя получить высокооктановый бензин.

При *пиролизе* углеводородные фракции нагревают до более высокой температуры $700\text{--}900^{\circ}\text{C}$. Пиролиз используется для получения низших алкенов, в первую очередь этилена, пропена, бутенов, а также ароматических углеводородов, которые выделяют из смолы пиролиза:

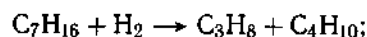


Основные процессы вторичной переработки нефти протекают с участием катализаторов: каталитический крекинг и каталитический риформинг. В настоящее время одна треть добываемой в мире нефти перерабатывается на установках каталитического крекинга. Каталитический крекинг проводят при температуре $450\text{--}550^{\circ}\text{C}$, в качестве катализаторов используют синтетические алюмосиликаты — цеолиты. Они способствуют гетеролитическому разрыву углерод-углеродной связи, поэтому каталитический крекинг, в отличие от термического, имеет ионный характер. Разрыв углеродного скелета при каталитическом крекинге сопровождается изомеризацией *n*-алканов в разветвленные алканы, циклизацией и дегидрированием углеводородов. Бензин, который получается в результате каталитического крекинга, имеет высокое октановое число, так как содержит много разветвленных алканов и ароматических углеводородов.

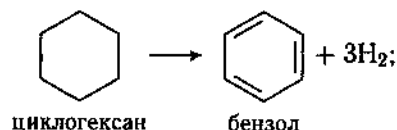
Каталитический риформинг (от англ. *reform* — переделывать, улучшать) — процесс переработки бензиновых фракций под давлением водорода при температуре около 500°C . В качестве катализатора чаще всего используется платина, нанесенная на оксид алюминия (поэтому этот процесс еще называют «платформингом»). Основные реакции, которые происходят при риформинге — дегидроциклизация («ароматизация») алканов в ароматические углеводороды:



крекинг, сопровождающийся гидрированием алкенов в алканы:



ароматизация (дегидрирование) циклогексана в бензол:

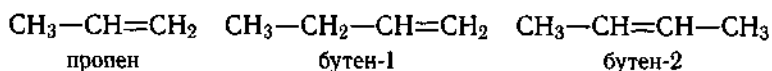


изомеризация *n*-алканов в изоалканы. В процессе каталитического риформинга образуются ароматические и разветвленные насыщенные углеводороды. Каталитический риформинг занимает ведущее место в производстве ароматических углеводородов (бензола, толуола и ксилолов), являющихся важнейшим сырьем нефтехимической промышленности.

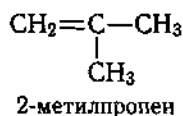
Всего из нефти получают несколько сотен ценных органических веществ.

§ 9.3. НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ С ДВОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ

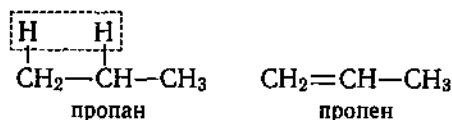
Углеводороды с двойными связями $\text{C}=\text{C}$ — простейшие непредельные (ненасыщенные) соединения. Слово «непредельные» означает, что они содержат меньше атомов водорода, чем предельные углеводороды с тем же углеродным скелетом. Наличие двойной связи в молекуле отражается окончанием «ен» в названии. Углеводороды с одной двойной связью называют *алкенами*, с двумя двойными связями — *алкадиенами* (или просто диенами). Первый представитель алкенов — этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, в связи с чем алкены также называют этиленовыми углеводородами. Ближайшие гомологи этилена:



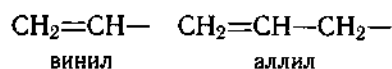
Простейший алкен с разветвленным углеродным скелетом:



Общая формула алкенов — C_nH_{2n} . Каждый алкен содержит на два атома водорода меньше, чем алкан с тем же числом атомов углерода. Это связано с тем, что образование второй связи между атомами углерода требует дополнительных свободных валентностей углерода:



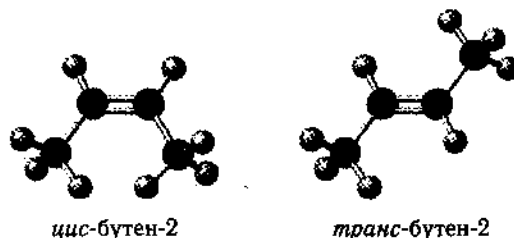
При отщеплении атома водорода от молекул алкенов образуются непредельные радикалы общей формулы $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$, простейшие из которых — *винил* (этинил) и *аллил* (пропенил):



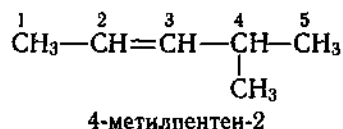
Строение. Атомы углерода при двойной связи находятся в sp^2 -гибридном состоянии. Три σ -связи, образованные гибридными орбиталями, располагаются в одной плоскости под углом 120° друг к другу, π -связь образована при перекрывании негибридных $2p$ -орбиталей соседних атомов углерода (рис. 8.16). Фрагмент молекулы, содержащий двойную связь, имеет плоское строение.

Дополнительное π -связывание двух атомов углерода приводит к тому, что уменьшается расстояние между ядрами. Средняя длина двойной связи $C=C$ составляет 0,133 нм, что существенно меньше длины одинарной связи $C-C$ (0,154 нм). Энергия двойной связи (606 кДж/моль) меньше удвоенного значения энергии одинарной связи ($347 \cdot 2 = 694$ кДж/моль) — это свидетельствует о том, что π -связь — менее прочная, чем σ -связь.

Для алкенов, как и для алканов, характерна изомерия углеродного скелета. Кроме того, у алкенов есть изомерия положения двойной связи (например, бутен-1 и бутен-2) и *цис-транс*-изомерия (см. § 8.3). Простейший алкен, у которого проявляется *цис-транс*-изомерия — бутен-2:

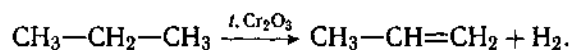


В алкенах с неразветвленной углеродной цепью нумерацию начинают с того конца, ближе к которому находится двойная связь. В названии соответствующего алкана окончание «-ан» заменяется на «-ен». В разветвленных алкенах главную цепь выбирают так, чтобы она содержала двойную связь, даже если она при этом и не будет самой длинной. Перед названием главной цепи указывают номер атома углерода, при котором находится заместитель, и название этого заместителя. Номер после названия главной цепи обозначает положение двойной связи, например:



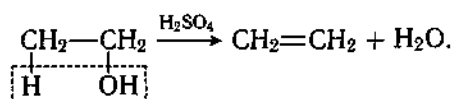
Физические свойства алкенов очень похожи на свойства алканов, хотя все они имеют несколько более низкие температуры плавления и кипения, чем соответствующие алканы. Температуры плавления *транс*-изомеров, как правило, выше, чем *цис*-изомеров. Жидкие алкены имеют специфический неприятный запах.

Получение. В природе углеводороды ряда этилена встречаются редко, основным промышленным способом получения алкенов служит переработка нефти и попутного нефтяного газа (см. § 9.2), включающая крекинг и пиролиз. Другой промышленный способ получения — дегидрирование алканов:

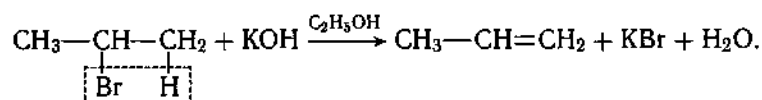


В лабораторных условиях алкены получают с помощью реакций элиминирования, при которых от соседних атомов углерода отщепляются два атома или две группы атомов и между этими атомами углерода образуется дополнительная связь. Обычно отщепляют молекулы воды H_2O , галогеноводорода HHal или галогена Hal_2 ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$).

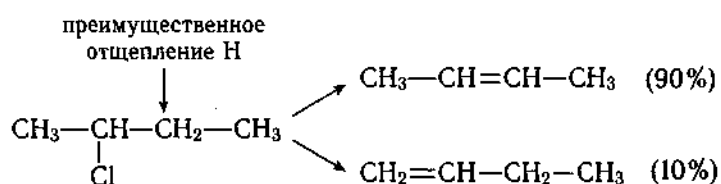
1. Отщепление воды от спиртов (дегидратация) происходит при их нагревании с концентрированной серной кислотой при температуре выше 150°C :



2. Отщепление галогеноводородов проводят при действии спиртовых растворов щелочей на моногалогеналканы:

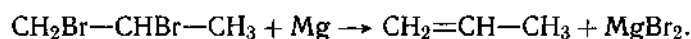


При отщеплении H_2O , HBr и HCl от несимметричных алкенов выполняется *правило Зайцева*: атом водорода преимущественно отщепляется от того из соседних атомов углерода, который связан с наименьшим числом атомов водорода. Например, при отщеплении HCl от 2-хлорбутана атом водорода может отщепиться от группы CH_3 или от группы CH_2 :



По правилу Зайцева, преимущественно водород отщепляется от группы CH_2 в 2-хлорбутане, и образуется бутен-2.

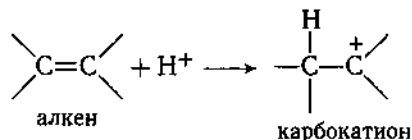
3. Отщепление молекулы галогена (дегалогенирование) происходит при нагревании дигалогенидов, имеющих атомы галогена у соседних атомов углерода, с активными металлами (Mg , Zn):



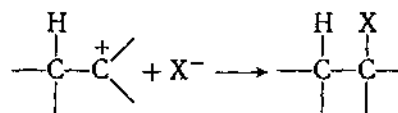
Химические свойства алкенов определяются наличием в молекулах двойной связи. Электронная плотность π -связи достаточно подвижна, поэтому последняя легко вступает в реакции с электрофильными частицами. Многие реакции алкенов протекают по механизму электрофильного присоединения A_E (addition electrophilic). В результате этих реакций к каждому атому углерода при двойной связи присоединяется атом или группа атомов, и двойная связь $\text{C}=\text{C}$ превращается в одинарную $\text{C}-\text{C}$. Ненасыщенность исчезает, и образуется предельное соединение.

Реакции электрофильного присоединения — это ионные процессы, протекающие в несколько стадий. На первой стадии электрофильная частица (чаще всего

это бывает протон H^+) взаимодействует с π -электронами двойной связи и за их счет образует σ -связь с одним атомом углерода, давая карбокатион:

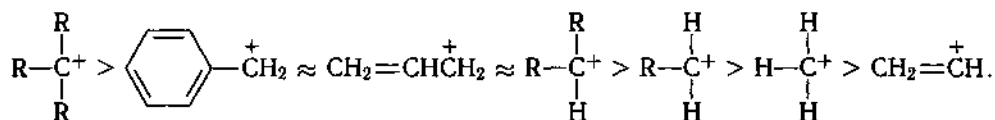


На второй стадии карбокатион реагирует с анионом X^- , образуя вторую σ -связь за счет электронной пары аниона:



Ион водорода может присоединиться к любому из двух атомов углерода при двойной связи. Если эти атомы углерода — разные, то ион водорода преимущественно присоединяется к тому из двух атомов углерода, при котором больше атомов водорода и меньше углеводородных заместителей. В этом — суть *правила Марковникова*, описывающего присоединение к алкенам несимметричных молекул — H_2O , $HNaI$ и др.

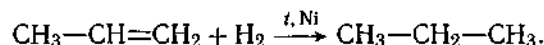
Правило Марковникова имеет различные объяснения. Одно из них связано с устойчивостью образующегося карбокатиона. Чем стабильнее карбокатион, тем больше вероятность получения соответствующего ему продукта присоединения. На основе опытных данных получен следующий ряд устойчивости карбокатионов:



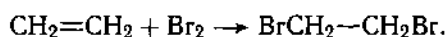
Расположение частиц в этом ряду объясняется электронными эффектами. При анализе ряда видно, что сильно замещенные карбокатионы с третичным (R_3C^+) или вторичным (R_2CH^+) атомом углерода более устойчивы, чем незамещенные (CH_3^+) или замещенные с первичным атомом (RCH_2^+). Именно третичные и вторичные карбокатионы образуются как интермедиаты при протекании реакции по правилу Марковникова.

Рассмотрим конкретные реакции присоединения.

1. Присоединение водорода к алкенам (гидрирование) происходит в присутствии металлических катализаторов и дает алканы:

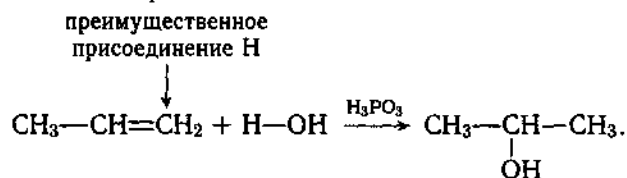


2. Галогенирование. Алкены присоединяют хлор и бром, находящиеся в чистом виде или в составе растворов:



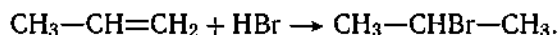
В результате таких реакций растворы брома обесцвечиваются: это — качественная реакция на двойную связь.

3. Алкены практически нерастворимы в воде, однако в присутствии разбавленных минеральных кислот (серной, фосфорной) они присоединяют воду (реакция гидратации) с образованием спиртов:

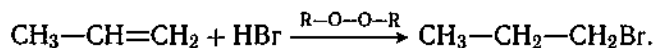


Присоединение воды подчиняется правилу Марковникова. Гидратация этилена — основной промышленный метод синтеза этилового спирта.

4. При взаимодействии алкенов с галогеноводородами (HCl, HBr) образуются моногалогеналканы:

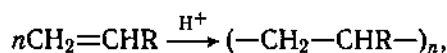


Продукты реакции определяются правилом Марковникова. В присутствии органических пероксидов полярные молекулы HX реагируют с алкенами не по правилу Марковникова:



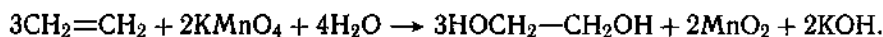
Это связано с тем, что присутствие перекиси обуславливает радикальный, а не ионный механизм реакции.

5. Полимеризация алкенов и их производных в присутствии кислот протекает как реакция многократного присоединения в присутствии катализаторов:

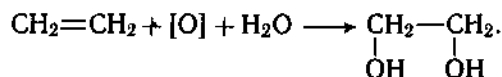


где R = H, CH₃, Cl, C₆H₅ и т. д. Подробнее см. § 9.6.

Кроме присоединения, для алкенов характерны также реакции окисления. При мягком окислении алкенов водным раствором перманганата калия (*реакция Вагнера*) двойная связь C=C превращается в одинарную, и образуются двухатомные спирты:

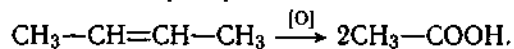


Схематично эта реакция выглядит как присоединение двух групп OH к двойной связи. Лишний атом кислорода берется из окислителя:



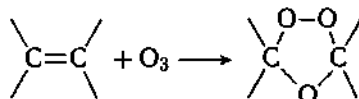
Водный раствор KMnO₄ при этом обесцвечивается. Это — еще одна качественная реакция на двойную связь.

При жестком окислении алкенов кипящим раствором перманганата калия в кислой среде происходит полный разрыв двойной связи с образованием кетонов, карбоновых кислот или CO₂, например:

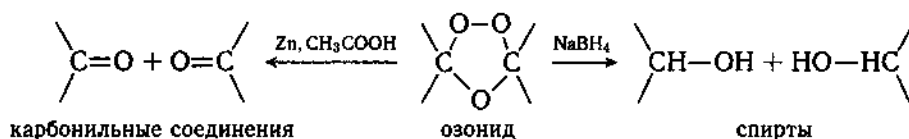


Анализируя продукты жесткого окисления, можно установить положение двойной связи в исходном алкене.

Существует еще одна, промежуточная возможность — окисление с разрывом двойной связи, но более мягкое, чем с подкисленным KMnO_4 . Это — реакция *озонирования*. При пропускании газообразного озона через раствор алкена в CCl_4 происходит реакция присоединения и образуется озонид (циклический пероксид):

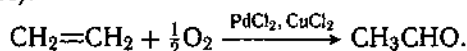


В зависимости от условий, озониды могут быть восстановлены в смесь карбонильных соединений — альдегидов или кетонов (мягкое восстановление) или в смесь спиртов (более полное восстановление):

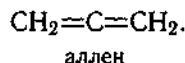


Таким образом, деструктивное окисление алкенов с разрушением скелета можно использовать для получения кислородсодержащих соединений различных классов — от спиртов до кислот.

Применение. Алкены широко используют для синтеза пластмасс, получения спиртов и других органических веществ. Из этилена получают этанол, уксусный альдегид и уксусную кислоту. Уксусный альдегид образуется при окислении этилена кислородом воздуха в присутствии катализаторов на основе хлоридов палладия и меди (Вакер-процесс):

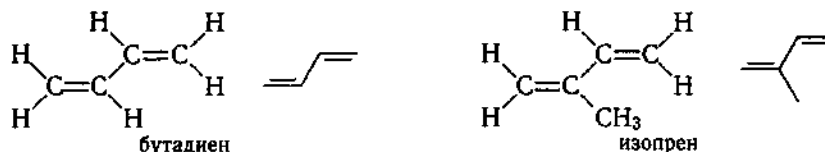


Алкадиены $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ — непредельные углеводороды, содержащие две двойные связи. Их свойства зависят от взаимного расположения двойных связей. Если двойные связи разделены в углеродной цепи двумя или более одинарными связями (например, пентадиен-1,4), то их называют *изолированными*. Свойства таких диенов не отличаются от свойств алкенов с той разницей, что в реакции могут вступать не одна, а две двойные связи независимо друг от друга. В *кумулированных* диенах, или в 1,2-диенах, двойные связи находятся при одном и том же атоме углерода. Простейший кумулированный диен — пропadiен-1,2 имеет тривиальное название «аллен»:



Это соединение не очень устойчиво и легко изомеризуется в пропин $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$.

Наибольшее практическое применение имеют сопряженные диены, в молекулах которых двойные связи разделены ровно одной σ -связью. Важнейшие представители сопряженных диенов — бутadiен-1,3 (дивинил, или просто бутadiен) и 2-метилбутadiен-1,3 (изопрен):



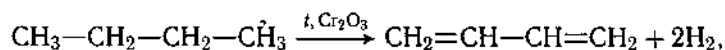
В сопряженных диенах π -электронные системы двойных связей перекрываются между собой и образуют единую π -электронную систему, где электронная плотность уже не принадлежит определенным связям, а делокализована по всем атомам (рис. 9.3).



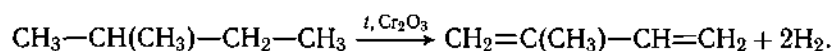
Рис. 9.3. Образование π -электронной системы в бутадиене и других сопряженных полиенах

Делокализация приводит к нескольким эффектам. Во-первых, электронная энергия понижается — система с сопряженными двойными связями более устойчива, чем система с двумя изолированными связями. Выигрыш в энергии называется *энергией сопряжения*, или энергией резонанса. Во-вторых, сопряжение меняет характер связей: σ -связь между вторым и третьим атомами углерода становится прочнее и приобретает частично двойной характер: ее длина составляет 0,147 нм, что короче длины одинарной связи C—C 0,154 нм. Наконец, делокализация сказывается на химических свойствах и приводит к тому, что у сопряженных диенов они отличаются от свойств алкенов (см. далее).

Современные промышленные способы синтеза бутадиена и изопрена основаны на каталитическом дегидрировании углеводородов, получаемых при переработке нефти. Для производства бутадиена сырьем служит бутан-бутеновая фракция, в состав которой входят бутан, бутен-1 и бутен-2:

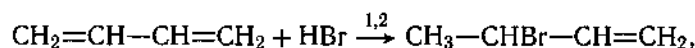


Изопрен получают дегидрированием углеводородной смеси, содержащей изопентан и изомерные изопентены:

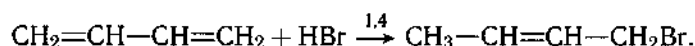


Для диенов характерны обычные реакции электрофильного присоединения A_E , свойственные соединениям с двойной связью. Благодаря сопряжению двойных связей в единую систему реакции присоединения могут протекать в двух параллельных направлениях: к одной из двойных связей (1,2-присоединение) или в крайние положения сопряженной системы с образованием новой двойной связи в центре

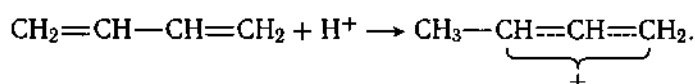
системы (1,4-присоединение). Так, присоединение бромоводорода к бутадиену может привести одновременно к двум продуктам:



или



На первой стадии этих реакций ион H^+ присоединяется к первичному атому углерода (по правилу Марковникова):



Положительный заряд в карбокатионе делокализован между тремя атомами углерода, и анион Br^- может присоединиться ко второму или четвертому атомам углерода. Продукт 1,4-присоединения имеет меньшую энергию и более устойчив, чем 1,2-продукт, зато последний образуется быстрее, так как соответствующий энергетический барьер между интермедиатом и продуктом меньше, чем для 1,4-присоединения (рис. 9.4). Это означает, что 1,2-присоединение преимущественно происходит в условиях кинетического контроля, т. е. при низких температурах (см. § 29.4). Более высокие температуры способствуют 1,4-присоединению в условиях термодинамического контроля.

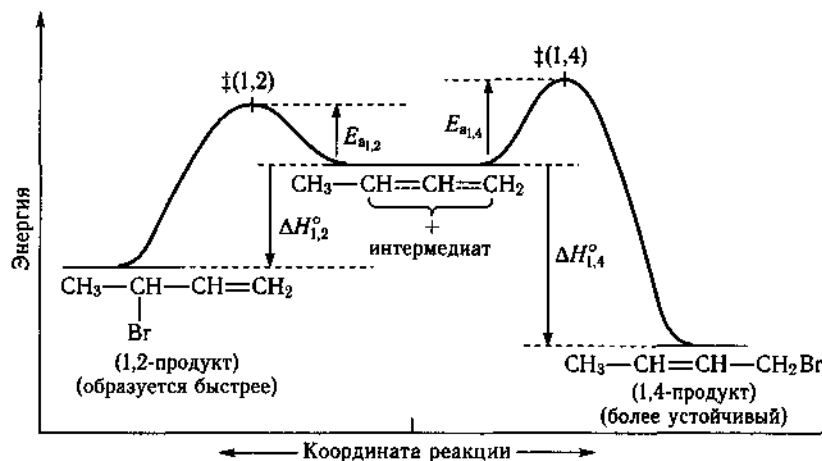
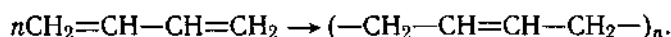


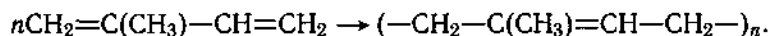
Рис. 9.4. Энергетическая кривая 1,2- и 1,4-присоединения HBr к бутадиену

Важнейшее свойство диенов — их способность к полимеризации, которую используют для получения синтетических каучуков. При полимеризации бутадиена, которая протекает как 1,4-присоединение, получают бутадиеновый каучук:



Использование металлоорганических катализаторов в этой реакции позволяет получить каучук с регулярным строением, в котором все звенья цепи имеют *цис*-

конфигурацию. Аналогичная реакция с изопреном дает синтетический изопреновый каучук, который по строению и свойствам близок к природному каучуку:



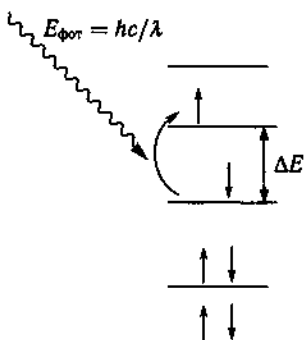
Более подробно полимеры рассмотрены в § 9.6.

Линейные полиены. В линейных полиенах цепь сопряжения может включать больше двух двойных связей при условии, что двойные связи чередуются с одинарными. Чем длиннее цепь сопряжения, тем больше область делокализации π -электронов (рис. 9.3), выше энергия сопряжения и устойчивее молекула.

Для качественной оценки влияния длины сопряжения на электронные свойства молекул полиенов используем простейшую квантовомеханическую модель — «частица в одномерном ящике». В рамках этой модели считается, что π -электроны двигаются свободно в потенциальной яме шириной l с бесконечно высокими стенками. В такой системе уровни энергии электронов дискретны:

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8ml^2}, \quad (9.1)$$

где h — постоянная Планка, $n = 1, 2, \dots, \infty$ — номер уровня, m — масса электрона. Пусть полиен содержит k сопряженных двойных связей, тогда π -электронная система включает $2k$ электронов, которые занимают первые k энергетических уровней. Размер ящика растет пропорционально k : $l = ak + b$, где a и b — постоянные для всех полиенов:



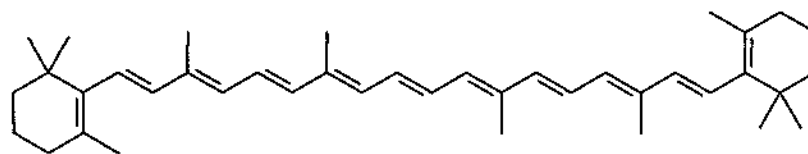
Разница между нижним вакантным и высшим занятым уровнями энергии составляет:

$$\Delta E = E_{k+1} - E_k = \frac{h^2}{8ml^2} (2k+1) = \frac{h^2}{8m} \frac{(2k+1)}{(ak+b)^2} \sim \frac{1}{k}. \quad (9.2)$$

Рис. 9.5. Электронный переход в полиене при поглощении света

При поглощении света с длиной волны $\lambda = hc/\Delta E$ (c — скорость света) происходит переход валентного электрона на нижший незаполненный уровень (рис. 9.5).

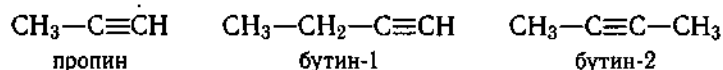
Эта длина волны соответствует максимуму в спектре поглощения вещества. С увеличением числа сопряженных двойных связей длина волны увеличивается и максимум в спектре поглощения смещается из УФ-области в область видимого света. Именно поэтому многие соединения, молекулы которых содержат длинную цепь сопряженных связей, например β -каротин, интенсивно окрашены:



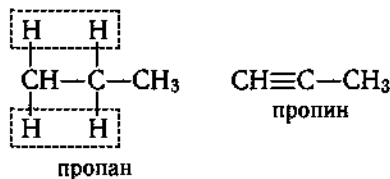
β -каротин

§ 9.4. АЦЕТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКИНЫ)

Ацетиленовые углеводороды (их также называют алкинами) — это непредельные углеводороды, молекулы которых содержат тройную связь $C\equiv C$. Этот гомологический ряд назван по своему первому представителю — ацетилену, $HC\equiv CH$. Ближайшие гомологи ацетилена:



Общая формула ацетиленовых углеводородов — C_nH_{2n-2} . Каждый из них содержит на четыре атома водорода меньше, чем алкан, и на два атома водорода меньше, чем алкен с тем же числом атомов углерода. Это связано с тем, что образование третьей связи между атомами углерода требует дополнительных свободных валентностей углерода:



Для алкинов, как и для алкенов, характерны изомерия углеродного скелета и изомерия положения кратной связи. *Цис-транс*-изомерии у них нет, так как каждый атом углерода при тройной связи соединен только с одним заместителем.

Названия алкинов строят точно так же, как и для алкенов, с той разницей, что название оканчивается на «-ин». Если в молекуле имеются и двойная, и тройная связь, то цепь нумеруют таким образом, чтобы кратная связь имела наименьший номер. При равных условиях меньший номер получает двойная связь $C=C$.

Строение. Атомы углерода при тройной связи находятся в состоянии sp -гибридизации. Две σ -связи, образованные гибридными орбиталями, располагаются по одной линии под углом 180° друг к другу. Две π -связи образованы при перекрывании двух пар негибридных $2p$ -орбиталей соседних атомов углерода (рис. 9.6). Дополнительное связывание двух атомов углерода приводит к тому, что расстояние между ядрами уменьшается, поскольку тройная связь является сочетанием одной σ - и двух π -связей. Длина тройной связи $C\equiv C$ равна 0,120 нм, что меньше длины как одинарной, так и двойной связи. Энергия тройной связи составляет 828 кДж/моль.

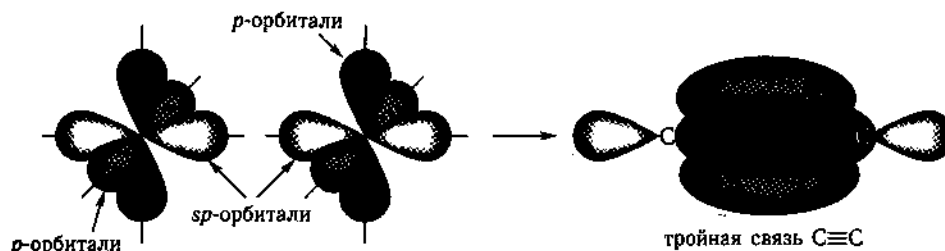


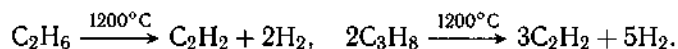
Рис. 9.6. Образование тройной связи $C\equiv C$ в ацетилене

Физические свойства. Свойства алкинов похожи на свойства алканов и алкенов. При обычных условиях (C_2-C_4) — газы, (C_5-C_{16}) — жидкости, начиная с C_{17} — твердые вещества. Температуры кипения алкинов выше, чем у соответствующих алкенов. Растворимость низших алкинов в воде несколько выше, чем алкенов и алканов, однако она все же очень мала. Алкины хорошо растворимы в неполярных органических растворителях.

Получение. Алкины — сильно ненасыщенные соединения, поэтому их получают с помощью реакций отщепления. Простейший из алкинов — ацетилен, C_2H_2 , — в промышленности получают высокотемпературным крекингом метана

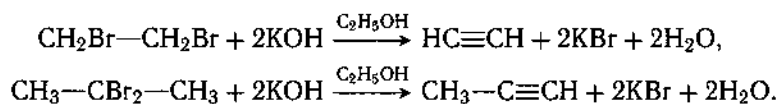


или его ближайших гомологов — этана и пропана, причем в этом случае ацетилен образуется при более низких температурах:



Сырьем служит природный газ или попутный газ нефти.

Общий лабораторный способ получения алкинов — отщепление двух молекул галогеноводорода от дигалогеналканов, которые содержат два атома галогена либо у соседних, либо у одного атома углерода, под действием спиртового раствора щелочи:



Гомологи ацетилена можно получать, действуя галогеналканами на соли ацетиленовых углеводородов (ацетилениды):

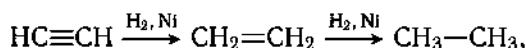


Ацетилен в лабораторных условиях получают гидролизом карбида кальция:

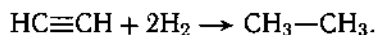


Химические свойства алкинов обусловлены наличием в их молекулах тройной связи. Типичными для ацетилена и его гомологов являются реакции электрофильного присоединения A_E . Отличие алкинов от алкенов заключается в том, что реакции присоединения могут протекать в две стадии. На первой стадии идет присоединение к тройной связи с образованием двойной связи, а на второй стадии — присоединение к двойной связи.

Алкины реагируют с водородом подобно алкенам. Присоединение водорода к молекуле алкина в присутствии катализатора протекает в две стадии:



суммарно:



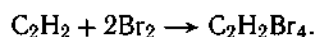
В качестве катализаторов, как и при гидрировании алкенов, используют такие металлы, как никель, платина, палладий. Тройная связь гидрируется легче, чем двой-

ная, поэтому реакцию можно остановить на стадии образования алкена, если использовать неактивные, специально «отравленные» катализаторы. Примером такого «отравленного» катализатора является палладий, обработанный ацетатом свинца и нанесенный на карбонат кальция — катализатор Линдлара.

Галогены присоединяются к алкинам в две стадии. Например, присоединение брома к ацетилену приводит к образованию транс-дибромэтена, который, в свою очередь, реагирует с избытком брома с образованием тетрабромэтана:

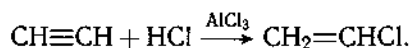


суммарно:

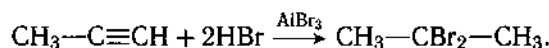


Хотя обесцвечивание бромной воды под действием ацетиленового углеводорода протекает значительно медленнее, чем с алкенами, эта реакция может использоваться как качественная на тройную связь.

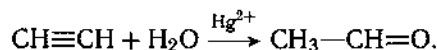
Галогеноводороды присоединяются к тройной связи труднее, чем к двойной. Для активации галогеноводорода используют AlCl_3 — сильную кислоту Льюиса. Из ацетилена при этом можно получить винилхлорид (хлорэтен), который используют для получения важного полимера — поливинилхлорида:



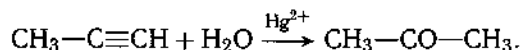
В случае избытка галогеноводорода происходит полное гидрогалогенирование, причем для несимметричных алкинов на каждой стадии присоединение идет по правилу Марковникова, например:



Присоединение воды к алкинам (*реакция Кучерова*) происходит только в одну стадию в присутствии солей ртути (II). К одному из атомов углерода при двойной связи присоединяются два атома водорода из молекулы H_2O , а к другому — атом кислорода с образованием двойной связи $\text{C}=\text{O}$:

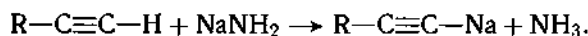


Если алкин — несимметричный, то присоединение воды происходит по правилу Марковникова: два атома водорода присоединяются к тому из атомов углерода при тройной связи, который уже связан с водородом:

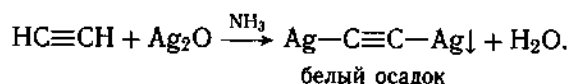


В результате реакции Кучерова ацетилен превращается в ацетальдегид, а его гомологи — в кетоны.

Особенностью алкинов, имеющих концевую тройную связь, является их способность отщеплять протон под действием сильных оснований, т. е. проявлять слабые кислотные свойства. Алкины, в отличие от алкенов и алканов, способны образовывать соли, называемые ацетиленидами:

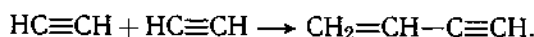


Ацетилениды серебра и меди (I) легко образуются и выпадают в осадок при пропускании ацетилена через аммиачный раствор оксида серебра или хлорида меди (I):

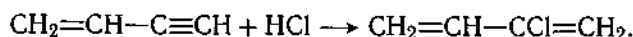


Эти реакции служат для обнаружения алкинов с тройной связью на конце цепи.

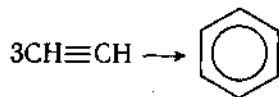
Полимеризация. В присутствии катализаторов алкины могут реагировать друг с другом, причем в зависимости от условий образуются различные продукты. Так, под действием водного раствора CuCl и NH_4Cl ацетилен димеризуется в винил-ацетилен:



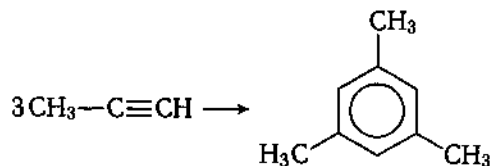
Винилацетилен обладает большой реакционной способностью; присоединяя хлороводород, он образует хлоропрен, используемый для получения искусственного каучука:



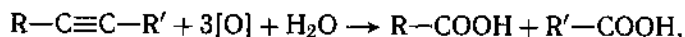
При пропускании ацетилена над активированным углем при 600°C он превращается в бензол:



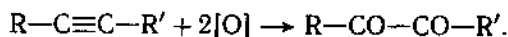
В аналогичные реакции тримеризации могут вступать также и ближайшие гомологи ацетилена, например:



Окисление алкинов протекает труднее, чем окисление алкенов. Под действием раствора перманганата калия в кислой среде происходит разрыв тройной связи (аналогично двойной связи), приводящий к карбоновым кислотам:



а при $\text{pH} = 7$ образуется 1,2-дикетон:

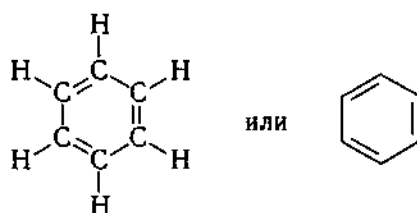


Применение. Ацетилен используется в промышленном производстве многих органических соединений — уксусного альдегида, уксусной кислоты, винилхлорида, акрилонитрила, виниловых эфиров, эфиров акриловой кислоты, хлоропрена и продуктов их полимеризации. Ежегодное мировое производство ацетилена составляет несколько миллионов тонн. В настоящее время в большинстве промышленных процессов ацетилен заменяется более дешевым и безопасным этиленом.

§ 9.5. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

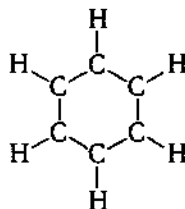
Ароматическими углеводородами называют вещества, в молекулах которых содержатся одно или несколько бензольных колец — циклических групп атомов углерода с особым характером связей. Это название сложилось исторически, так как первые ароматические вещества, структура которых была твердо установлена, были производными бензола. Родоначальником ароматических углеводородов является соединение с молекулярной формулой C_6H_6 — бензол.

Строение бензола. Понятие ароматичности. Молекула бензола представляет собой правильный шестиугольник, образованный шестью атомами углерода, каждый из которых связан с одним атомом водорода. Для описания связей между атомами углерода в бензольном кольце иногда используют структурную формулу Кекуле, в которой чередуются одинарные и двойные связи:

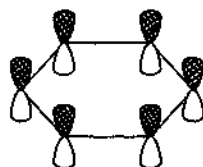


Эта формула не совсем правильно описывает строение бензола. Она противоречит его химическим свойствам. Углеводороды с двойными связями реагируют с бромной водой, а бензол не реагирует, следовательно, в его молекуле нет двойных связей.

На самом деле, в бензоле реализуется особый тип связи между атомами углерода, который иногда называют «ароматической связью». Каждый атом углерода в шестичленном цикле находится в sp^2 -гибридном состоянии и образует три σ -связи — с двумя другими атомами углерода и одним атомом водорода, лежащие в одной плоскости. Валентные углы между σ -связями равны 120° . Таким образом, все шесть атомов углерода лежат в одной плоскости, образуя правильный шестиугольник (его называют « σ -скелет»):



Кроме того, у каждого атома углерода есть еще по одному $2p$ -электрону.



Все шесть электронов взаимодействуют между собой, образуя единую π -электронную систему, свойства которой отличаются от свойств изолированных π -связей. Таким образом, в молекуле бензола осуществляется круговое сопряжение.

Образование ароматической системы в бензоле наглядно и качественно правильно описывается теорией молекулярных орбиталей Хюккеля (см. § 13.5). Из 6 атомных $2p$ -орбиталей образуется 6 молекулярных орбиталей — три связывающих и три разрыхляющих (рис. 9.7). Из трех связывающих орбиталей две вырождены по энергии. π -Электроны полностью занимают все связывающие орбитали. Разница в энергии между высшей заполненной молекулярной орбиталью (ВЗМО) и низшей свободной (НСМО) составляет 460 кДж/моль (4,8 эВ), что соответствует длине волны 260 нм; самая интенсивная полоса в спектре поглощения бензола находится в УФ-области.

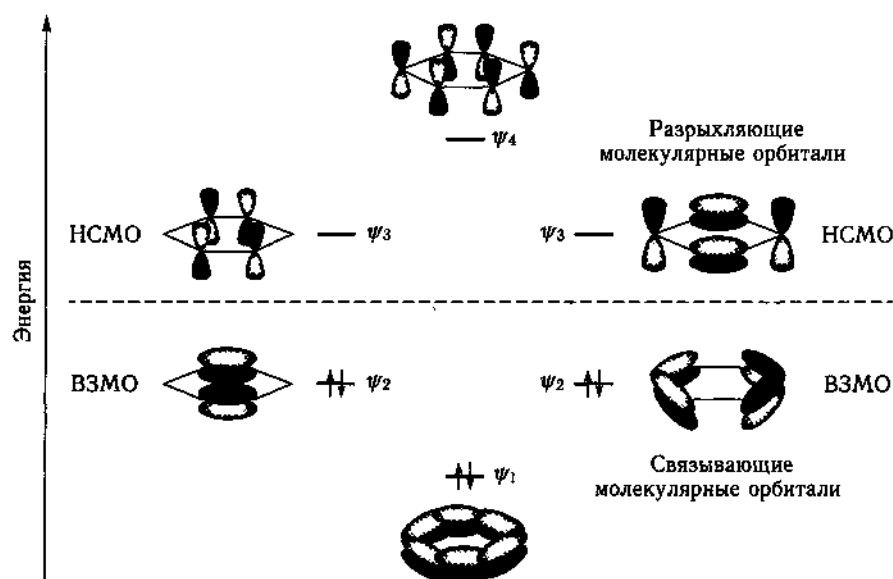


Рис. 9.7. π -Электронные уровни энергии и молекулярные орбитали бензола

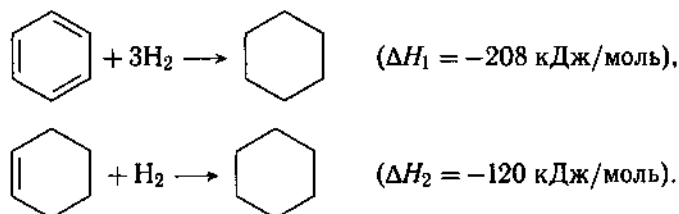
В результате сопряжения все связи между атомами углерода в бензоле одинаковы, их длина составляет 0,140 нм — меньше длины одинарной С—С связи (0,154 нм), но больше длины двойной связи С=С (0,133 нм). π -Электронную систему иногда изображают кружком внутри цикла:



однако такое представление не принято использовать для полициклических углеводов.

Круговое сопряжение дает очень большой выигрыш в энергии и приводит к тому, что ароматическая система исключительно устойчива. Для оценки энергии сопряжения сравним тепловые эффекты гидрирования бензола и гипотетической моле-

кулы с изолированными двойными связями — циклогексатриена. Последняя молекула неустойчива, так как сразу изомеризуется в значительно более устойчивый бензол. Вместо нее рассмотрим циклическую молекулу с одной двойной связью — циклогексен:



При гидрировании бензола выделяется 208 кДж/моль, а при гидрировании трех изолированных двойных связей — $3 \cdot 120 = 360$ кДж/моль. Разница $360 - 208 = 152$ кДж/моль и есть энергия сопряжения в бензоле (рис. 9.8). Для сравнения, энергия сопряжения в бутadiене равна всего 12 кДж/моль.

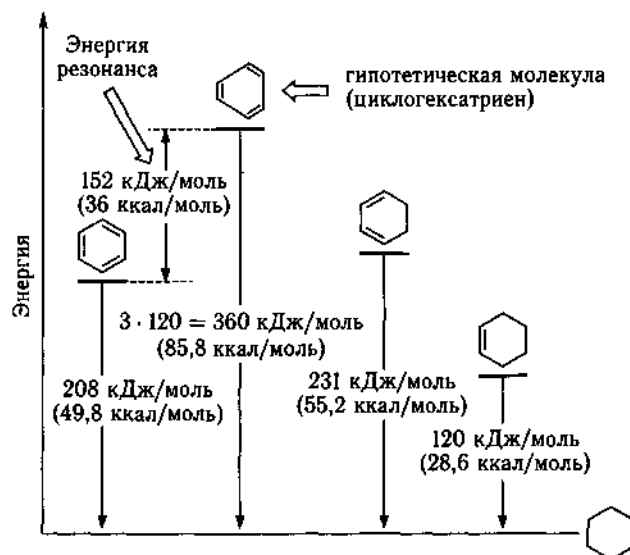


Рис. 9.8. Сравнение энергий бензола и других циклических углеводородов с гексагональным углеродным скелетом

Высокая устойчивость циклической системы с сопряженной π -электронной системой — главный признак ароматичности. Поскольку ароматичность сильно влияет на химические свойства соединений, ее, подобно кратным связям, можно рассматривать как функциональную группу.

Изучение свойств ароматических соединений позволило сформулировать общие критерии ароматичности.

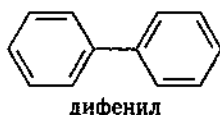
1. Система должна содержать *сопряженные* кратные связи — для этого каждый атом должен отдавать в систему по одному p -электрону, т. е. находиться в sp^2 - или sp -гибридном состоянии.

2. Система должна быть циклической — линейные системы не являются ароматическими.

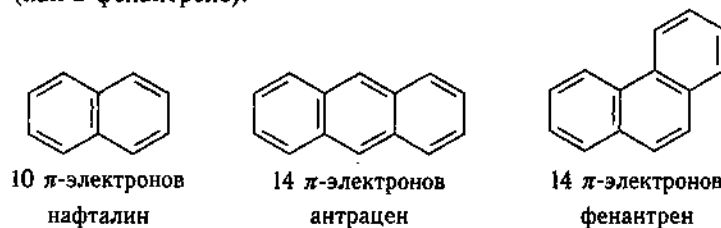
3. Циклический скелет должен быть плоским — это способствует лучшему перекрыванию атомных p -орбиталей и увеличению энергии сопряжения по сравнению с неплоскими структурами.

4. Согласно *правилу Хюккеля*, циклическая сопряженная π -электронная система является ароматической, если она содержит $(4n + 2)$ π -электронов ($n = 0, 1, 2, \dots$).

В ароматических соединениях бензольные кольца могут быть изолированными, как в дифениле

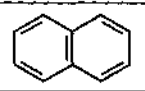
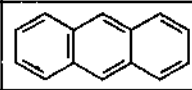
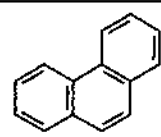


или соединенными вдоль общих ребер — такие циклы и содержащие их вещества называют конденсированными. Примерами конденсированных углеводородов служат выделяемые из каменноугольной смолы нафталин, антрацен, фенантрен. В них бензольные кольца соединены друг с другом линейно (как в антраcene) или нелинейно (как в фенантрене):



Эти вещества проявляют большую химическую активность, чем бензол — это связано с тем, что удельная энергия сопряжения в расчете на одно кольцо у них меньше, чем у бензола (табл. 9.3), поэтому ароматическая система не так стабильна.

Таблица 9.3. Энергии сопряжения ароматических углеводородов

Название	Структура	Энергия сопряжения, кДж/моль	Энергия сопряжения на одно кольцо, кДж/моль
Бензол		152	152
Нафталин		255	123
Антрацен		347	116
Фенантрен		381	127

Ароматическими могут быть не только молекулы, но также и ионы — например, цикlopentadiенил-анион (рис. 9.9). Молекула цикlopentadiена C_5H_6 содержит две сопряженные двойные связи, ее π -электронная система включает 4 π -электрона и, по правилу Хюккеля, не является ароматической. При отщеплении иона H^+ от группы CH_2 высвобождаются два электрона от связи $C-H$, которые включаются в π -систему и делают ее ароматической. Отрицательный заряд в образовавшемся ионе распределен по всей молекуле. Благодаря устойчивости полученного аниона, цикlopentadiен проявляет слабые кислотные свойства ($pK = 16$), сравнимые с кислотностью воды.

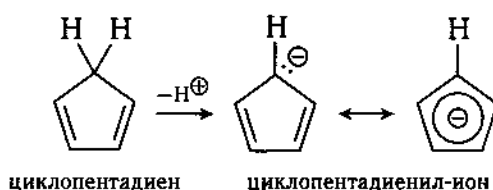
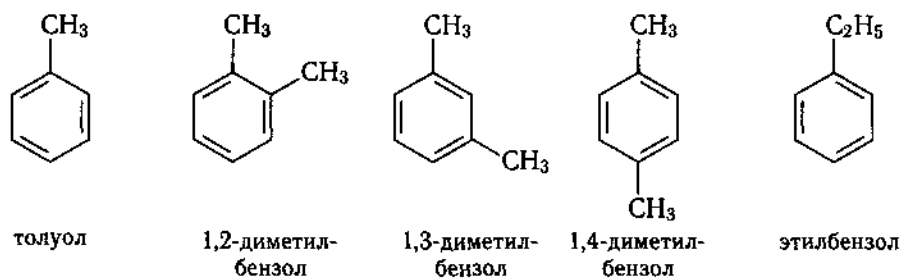


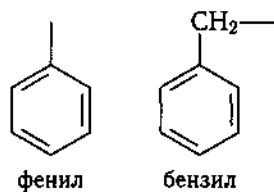
Рис. 9.9. Образование ароматического цикlopentadiенил-аниона

Гомологи бензола. Ароматические углеводороды ряда бензола называют *аренами*. Гомологи бензола отличаются от него тем, что один или несколько атомов водорода, связанных с бензольным кольцом, заменены на предельные углеводородные радикалы. Ближайшие гомологи:



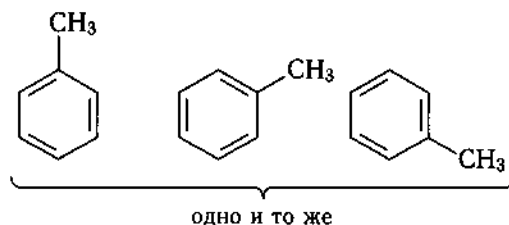
Ароматические углеводороды ряда бензола содержат на 8 атомов водорода меньше, чем алканы с тем же числом углеродных атомов. Общая формула аренов C_nH_{2n-6} .

При отщеплении атома водорода от молекул ароматических углеводородов образуются ароматические радикалы общей формулы C_nH_{2n-7} , простейшие из них — фенил и бензил:

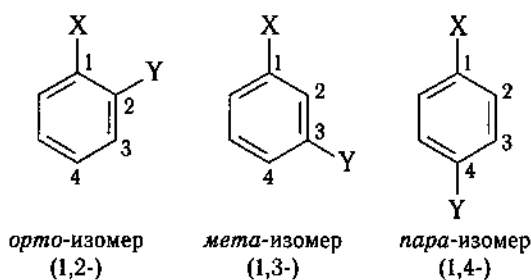


В ряду бензола появляется специальный вид изомерии, связанный со взаимным расположением заместителей в кольце. Если в бензольном кольце только один

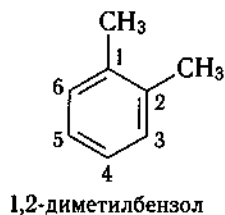
заместитель, то такое соединение не имеет ароматических изомеров, так как все атомы в бензольном ядре равноценны:



Если же с кольцом связаны два заместителя — неважно, одинаковых или разных — то они могут находиться в трех разных положениях относительно друг друга: рядом (такое положение называют *орто*), через один атом углерода (*мета*) и через два атома, т. е. напротив (*пара*):



Название ароматических углеводородов происходит от слова «бензол» с указанием заместителей в бензольном кольце и их положения, например:



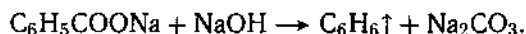
Нумерация отсчитывается от такой группы и в таком направлении (по часовой стрелке или против), чтобы сумма номеров заместителей была, по возможности, наименьшей.

Физические свойства. Первые члены гомологического ряда бензола — бесцветные жидкости со специфическим запахом. Они легче воды и в ней не растворимы. Хорошо растворяются в органических растворителях и сами являются хорошими (неполярными) растворителями для многих органических веществ. Бензол имеет характерный, достаточно приятный запах, но при этом сильно токсичен.

Вдыхание паров бензола вызывает головокружение и головную боль. Его пары раздражают глаза и слизистую оболочку. Особенно опасно выпить бензол. Поэтому работа с бензолом и его гомологами требует осторожности.

Получение. Бензол — исходное вещество для синтеза огромного числа органических соединений: лекарств, красителей, полимеров и др. Поэтому важное значение имеют способы получения бензола из природного сырья, в частности из нефти.

Предельные углеводороды, входящие в состав нефти, при пропускании над нагретой платиной или оксидом хрома отщепляют водород и замыкаются в цикл. Этот процесс называют ароматизацией, или дегидроциклизацией (см. § 9.2). В лабораторных условиях бензол образуется при сплавлении солей ароматических кислот со щелочью:



С помощью этой реакции бензол был впервые синтезирован в 1833 г.

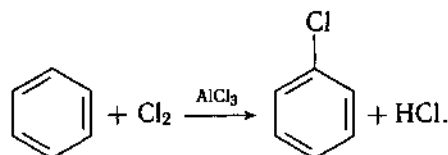
Гомологи бензола получают из бензола посредством реакций алкилирования — введения в бензольное кольцо углеводородного радикала $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$. Алкилирование проводят с помощью алкилгалогенидов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Cl}$ или алкенов C_nH_{2n} (см. ниже).

Химические свойства бензола определяются наличием в его молекуле ароматической электронной системы. Эта система очень устойчива, поэтому реакции присоединения, разрушающие ее, требуют большой затраты энергии и для бензола не характерны. В отличие от этиленовых и ацетиленовых углеводородов, бензол не реагирует с бромной водой и не окисляется раствором перманганата калия.

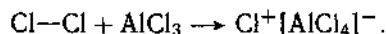
С другой стороны, в результате реакций замещения ароматическая система сохраняется. В этих реакциях атомы водорода, связанные с атомами углерода бензольного кольца, замещаются на атомы галогенов или разные группы атомов. Реакции протекают по электрофильному механизму S_E (substitution electrophilic), который был рассмотрен в § 8.5. Во многих реакциях замещения важную роль играют катализаторы.

По механизму S_E протекают следующие реакции ароматических углеводородов.

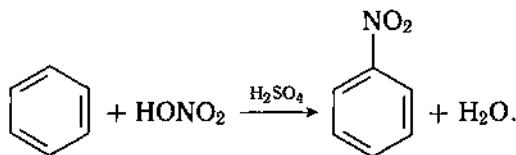
1. Галогенирование — замещение атома водорода на атом хлора или брома. Бензол и его гомологи взаимодействуют с хлором или бромом в присутствии катализаторов — безводных AlCl_3 , FeCl_3 , AlBr_3 :



Из толуола по этой реакции получается смесь *орто*- и *пара*-изомеров (см. ниже). Катализатор способствует поляризации нейтральной молекулы галогена и образованию из нее электрофильной частицы Cl^+ :



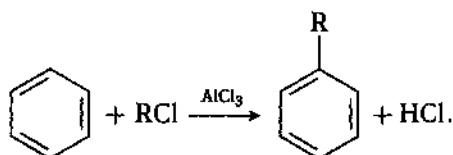
2. Нитрование — замещение атома водорода на группу NO_2 . Бензол очень медленно реагирует с концентрированной азотной кислотой даже при сильном нагревании. Однако при действии нитрующей смеси (смеси концентрированных азотной и серной кислот) реакция нитрования протекает достаточно легко:



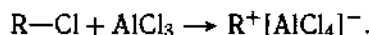
3. Сульфирование. Реакция легко проходит под действием «дымящей» серной кислоты (олеума):



4. Алкилирование алкилгалогенидами — реакция Фриделя–Крафтса. Бензол взаимодействует с алкилгалогенидами в присутствии галогенидов алюминия:

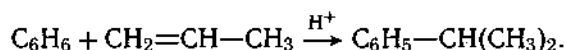


которые поляризуют связь C—Cl и способствуют образованию электрофильной частицы R^+ :

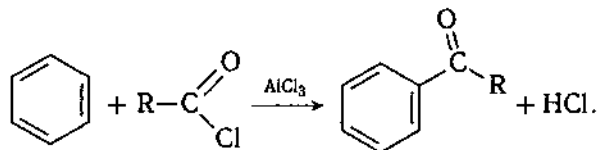


Реакция обычно сопровождается перегруппировкой углеродного скелета алкильной группы с образованием более устойчивой группы, например изопропильной $(\text{CH}_3)_2\text{CH—}$ из пропильной $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$.

5. Алкилирование алкенами. Эти реакции широко используются в промышленности для получения этилбензола и изопропилбензола (кумола). Алкилирование проводят в присутствии кислотных катализаторов:



6. Ацилирование — введение в бензольное кольцо ацильной группы R—C(O)— происходит при взаимодействии бензола с хлорангидридами кислот, катализатор — AlCl_3 :

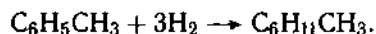


Так получают ароматические кетоны и их производные.

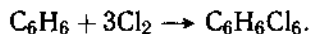
Наряду с реакциями замещения, ароматические углеводороды могут вступать в реакции присоединения, однако эти реакции приводят к разрушению ароматической системы и поэтому требуют больших затрат энергии и протекают только в жестких условиях.

Гидрирование бензола идет при нагревании и высоком давлении в присутствии металлических катализаторов (Ni, Pt, Pd). Бензол превращается в циклогексан.

Гомологи бензола при гидрировании дают производные циклогексана:

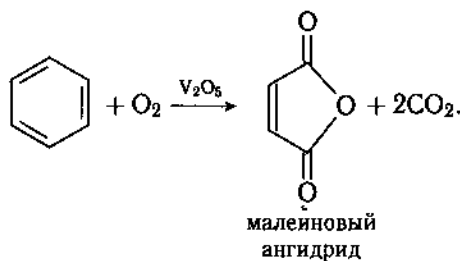


Бензол присоединяет хлор (но не бром!) под действием жесткого ультрафиолетового излучения. При этом образуется твердый продукт — гексахлорциклогексан (гексахлоран) $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$:



Реакция имеет радикальный характер.

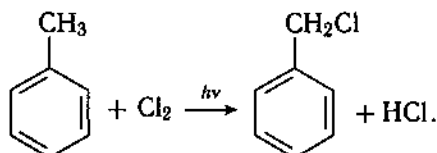
Бензол весьма устойчив к действию большинства окислителей. Только при сильном нагревании (400 °С) паров бензола с кислородом воздуха в присутствии катализатора V_2O_5 бензольное кольцо разрушается и образуется малеиновый ангидрид:



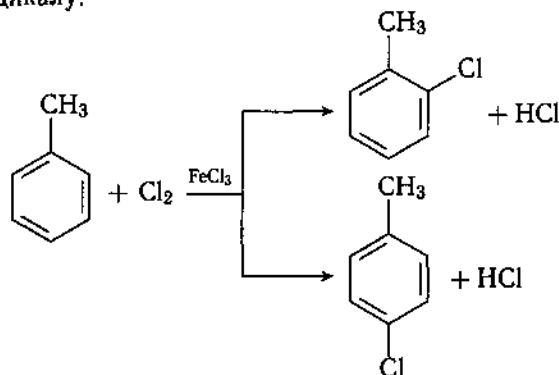
который в большом масштабе используют для производства полиэфиров. В то же время бензол относительно легко подвергается озонолузу (см. § 9.2).

Гомологи бензола имеют ряд отличных от бензола химических свойств, связанных с тем, что у них кроме бензольного кольца есть боковые углеродные цепи. Эти цепи могут сами участвовать в реакции и, кроме того, они влияют на бензольное кольцо, увеличивая в нем электронную плотность и делая его более активным в реакциях замещения.

Гомологи бензола могут реагировать с галогенами не только в присутствии катализатора, но и при нагревании или УФ-облучении. При этих условиях происходит радикальное замещение атома водорода в боковой цепи на атом галогена:



Реакция замещения может протекать и в бензольном кольце, однако тогда она имеет электрофильный характер и происходит только в присутствии катализатора, при этом параллельно идет замещение в *орто*- и *пара*-положения по отношению к алкильному радикалу:

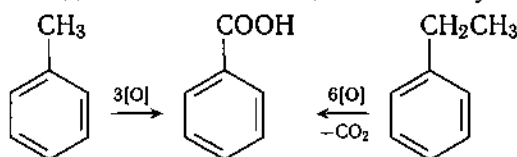


В результате реакции образуется смесь двух моноклорпроизводных.

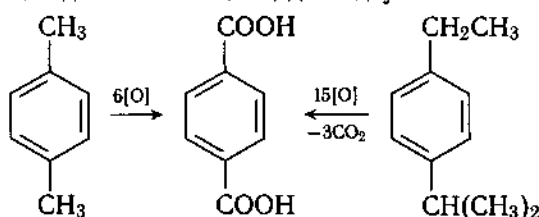
Все гомологи бензола обесцвечивают подкисленный раствор перманганата калия за счет окисления боковых цепей. Какой бы сложной ни была боковая углерод-

ная цепь, от нее остается только ближайший к кольцу атом углерода (α -атом), который окисляется в карбоксильную группу COOH .

Гомологи бензола с одной боковой цепью дают бензойную кислоту:

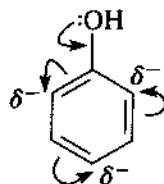


Гомологи, содержащие две боковые цепи, дают двухосновные кислоты:

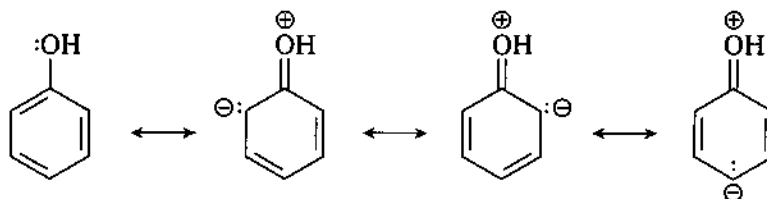


Правила ориентации (замещения) в бензольном кольце. Если в реакцию замещения вступает не бензол, а его гомолог или какое-либо другое ароматическое соединение, например хлорбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ или бензойная кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, то уже имеющиеся в бензольном кольце заместители определяют те положения, в которые пойдет дальнейшее замещение. Это связано с тем, что заместитель за счет электронных эффектов изменяет распределение электронной плотности в бензольном кольце.

Заместители подразделяют на электронодонорные и электроноакцепторные в зависимости от знака проявляемого ими электронного эффекта. Электронодонорные заместители проявляют положительный мезомерный ($+M$) или индуктивный ($+I$) эффект и увеличивают электронную плотность в сопряженной системе. Мезомерный эффект характерен для групп атомов, у которых есть неподеленные пары электронов, в первую очередь гидроксильной группы $-\text{OH}$ и аминогруппы $-\text{NH}_2$. Неподеленная пара электронов в этих группах частично переходит в π -электронную систему, что приводит к увеличению электронной плотности в *орто*- и *пара*-положениях:



(аналогично для $-\text{NH}_2$). Мезомерный эффект OH -группы можно продемонстрировать с помощью резонансных (мезомерных) структур:

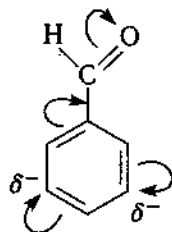


которые показывают, в каких положениях увеличивается электронная плотность в кольце под действием заместителей с электронной парой. +M-Эффект проявляют также атомы галогенов, однако из-за отрицательного индуктивного (–I) эффекта они уменьшают активность кольца.

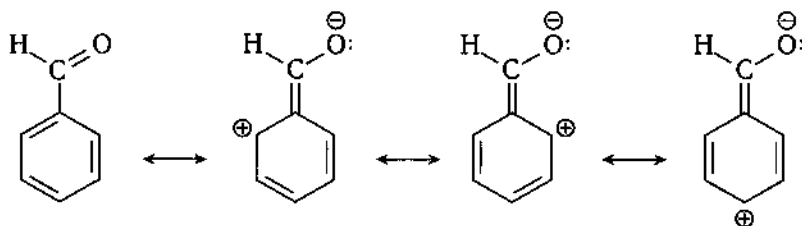
Алкильные группы не могут участвовать в π -сопряжении, но они проявляют +I-эффект, под действием которого происходит аналогичное перераспределение π -электронной плотности.

Электронодонорные заместители называют заместителями I-го рода, или *орто-пара*-ориентантами. Все они, кроме галогенов, увеличивают активность кольца в реакциях замещения. Пример действия подобных заместителей приведен выше — это хлорирование толуола в кольцо.

Электроноакцепторные заместители проявляют отрицательный мезомерный (–M) и/или индуктивный (–I) эффект и снижают электронную плотность в сопряженной системе. К ним относятся, в первую очередь, группы, содержащие двойную связь с кислородом: нитрогруппа $-\text{NO}_2$, сульфогруппа $-\text{SO}_3\text{H}$, альдегидная $-\text{CHO}$ и карбоксильная $-\text{COOH}$ группы — все они проявляют –M-эффект. Эти заместители образуют с бензольным кольцом общую сопряженную систему, но электронная плотность смещается из кольца в сторону этих групп. Таким образом, в кольце она уменьшается, причем меньше всего в *мета*-положениях:

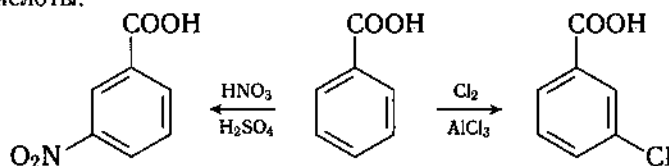


что наглядно видно в соответствующих мезомерных структурах:



Полностью галогенированные алкильные радикалы (например, $-\text{CF}_3$) проявляют –I-эффект и также способствуют понижению электронной плотности кольца.

Электроноакцепторные заместители называют заместителями II-го рода, или *мета*-ориентантами. Все они понижают активность бензольного кольца в реакциях замещения. В качестве примера приведем схемы реакций замещения с участием бензойной кислоты:



Кроме электронных, заместители могут оказывать и пространственные эффекты. Объемные заместители вроде *трет*-бутила $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ препятствуют атаке электрофильных частиц в соседние с ними положения, поэтому преимущественно замещение происходит в наиболее дальнее, *пара*-положение.

Ориентирующее действие заместителей не является абсолютным — почти во всех случаях образуются побочные продукты замещения (табл. 9.4).

Таблица 9.4. Ориентация группы NO_2 в реакциях нитрования производных бензола (подчеркнуто направление преимущественного замещения)

Заместитель	Ориентация, %		
	<i>орто</i>	<i>мета</i>	<i>пара</i>
$-\text{CH}_3$	56,5	3,5	40,0
$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	12,0	8,5	79,5
$-\text{Cl}$	29,6	0,9	69,5
$-\text{Br}$	36,5	1,2	62,3
$-\text{NO}_2$	6,4	93,2	0,3
$-\text{COOC}_2\text{H}_5$	28,3	68,4	3,3
$-\text{CF}_3$		100	

Применение. Ароматические углеводороды — важнейшее сырье для производства разнообразных органических соединений. В промышленном отношении наиболее важным является бензол, который по значимости уступает только этилену. Нитрованием бензола получают нитробензол, восстановление которого дает анилин, являющийся базовым веществом для синтеза анилиновых красителей и производства изоцианатов. Последние применяются для получения жесткого пенопласта и других изделий из полиуретана. Прямым окислением бензола получают фенол.

Дегидрированием этилбензола получают стирол (винилбензол) — мономер, используемый для синтеза таких важных полимеров, как полистирол, бутадиен-стирольный каучук, сополимеры с акрилонитрилом и винилхлоридом.

Кумол (изопропилбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), получаемый из бензола, служит сырьем для производства фенола и ацетона. Кумол применяется в качестве растворителя в производстве лакокрасочных материалов.

Ксилолы, получающиеся в виде смесей изомеров при переработке нефти, применяются в качестве растворителей при производстве лаков и красок, а также в качестве добавок, повышающих качество бензина. В виде индивидуальных изомеров ксилолы используют для получения соответствующих дикарбоновых кислот, которые применяют в производстве пластмасс.

§ 9.6. ПОЛИМЕРЫ

Полимеры — соединения с большой молекулярной массой, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся фрагментов. Общую формулу полимеров можно записать в виде

$$(-\text{X}-)_n,$$

где фрагмент $-\text{X}-$ называют *элементарным звеном*, а число n — степенью полимеризации. Это число для разных полимеров может изменяться в широком диапазоне, от сотен до десятков тысяч. В отличие от низкомолекулярных веществ мо-

лекулярного строения, разные молекулы одного и того же полимера имеют разное значение n и разную молекулярную массу, поэтому для характеристики полимера используют понятия средней степени полимеризации и средней молекулярной массы. Средние значения рассчитывают с учетом числа молекул каждого вида. Пусть степень полимеризации и молекулярная масса для k_1 молекул равны n_1 и M_1 , для k_2 молекул — n_2 и M_2 и т. д., тогда средняя степень полимеризации составляет:

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_i k_i n_i}{\sum_i k_i}, \quad (9.3)$$

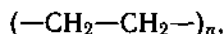
а средняя молекулярная масса равна:

$$\langle M \rangle = \frac{\sum_i k_i M_i}{\sum_i k_i}. \quad (9.4)$$

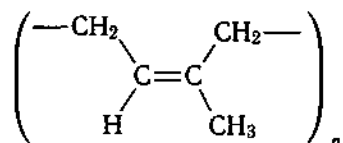
Физический смысл средней степени полимеризации — отношение числа молекул мономера, вступивших в реакцию полимеризации, к общему числу полимерных цепей.

Полимерные цепи с обеих сторон завершаются концевыми группами, характер которых зависит от того, с помощью каких частиц инициировалась полимеризация. При больших n концевые группы не оказывают никакого влияния на свойства полимера.

В зависимости от строения углеродной цепи, различают линейные (неразветвленные), разветвленные и сетчатые (сшитые) полимеры. Линейные и разветвленные полимеры способны образовывать прочные волокна и пленки, эластичны и могут плавиться и растворяться в различных растворителях. Пример линейного полимера — полиэтилен



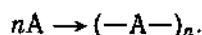
разветвленного — натуральный каучук (*цис*-полиизопрен):



В сетчатых полимерах различные углеродные цепи «сшиты» между собой, и вещество представляет собой одну гигантскую молекулу. Примером могут служить фенолоформальдегидные смолы. Такие вещества неэластичны и нерастворимы.

Полимеры могут иметь регулярное и нерегулярное строение. Если все элементарные звенья в молекуле характеризуются одинаковым пространственным расположением атомов (например, в натуральном каучуке), то говорят о регулярном строении, в противном случае — о нерегулярном. Полимеры с регулярным строением имеют особо ценные физико-химические и механические свойства.

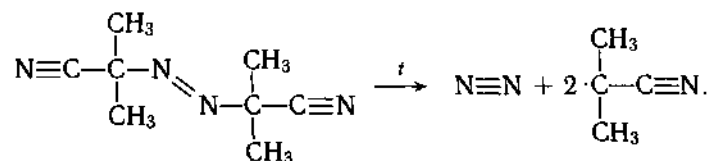
Полимеры получают с помощью реакций двух основных типов — полимеризации и поликонденсации. *Полимеризация* (полиприсоединение) протекает по общему уравнению:



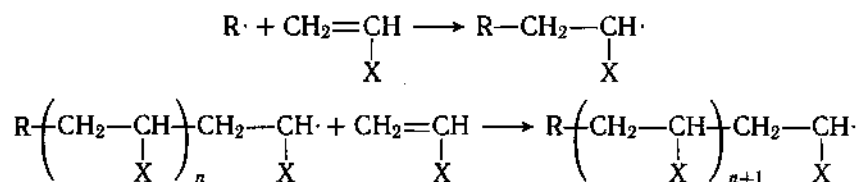
Молекулу А называют *мономером*. Полимер и мономер имеют одинаковый элементный состав (без учета концевых групп). Реакции полимеризации идут в результате присоединения по кратным связям или за счет раскрытия циклов. В зависимости от заряда частицы, которая инициирует процесс присоединения, различают катионную, анионную и радикальную полимеризацию.

Один из самых распространенных способов получения полимеров — радикальная полимеризация. Она включает следующие стадии.

1. Иницирование — стадия, на которой в результате химической реакции и/или физического воздействия на систему (нагревание, облучение) образуются активные частицы — свободные радикалы. Например, при нагревании α, α' -азодиизобутиронитрила (AIBN) выделяется молекулярный азот и образуются радикалы $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$, служащие инициаторами полимеризации:

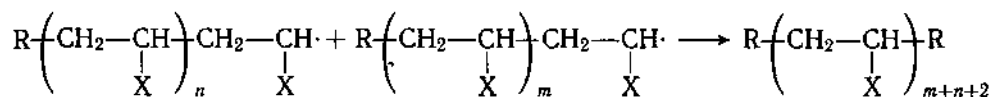


2. Рост цепи — последовательное присоединение молекулы мономера к радикалу с образованием нового радикала большей длины:

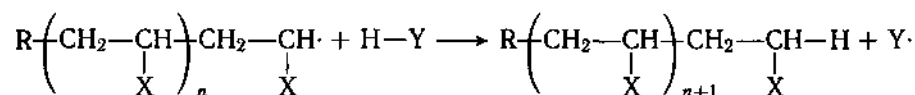


Для анализа скорости этой стадии принимают, что константа скорости не зависит от степени полимеризации растущей цепи (приближение равной реакционной способности).

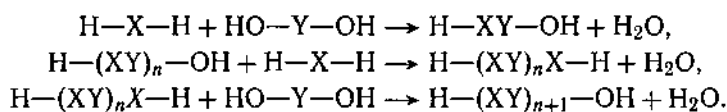
3. Обрыв цепи — стадия, на которой рост цепи прекращается при взаимодействии двух радикалов:

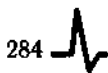


4. Передача цепи происходит при взаимодействии растущей цепи с некоторым веществом, «переносчиком цепи», с образованием неактивной молекулы полимера. Этот процесс сопровождается превращением «переносчика цепи» в новый радикал:



Последний может как инициировать образование новой цепи, так и вызывать обрыв других растущих цепей. В роли «переносчиков цепи» могут выступать молекулы мономера, растворителя или специальные добавки.





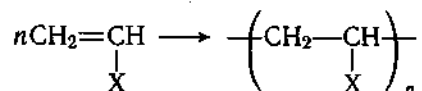
Рассмотрим теперь некоторые наиболее распространенные типы полимеров.

Пластмассами называют материалы на основе полимеров, способные изменять свою форму при нагревании и сохранять новую форму после охлаждения. Благодаря этому они легко поддаются механической обработке и используются для производства изделий с заданной формой.

Пластмассы бывают двух основных типов: термопластичные и термореактивные. Термопластичные пластмассы могут многократно изменять свою форму при нагревании и последующем охлаждении. Таким свойством обладают полимеры с линейными цепями. Термореактивные пластмассы при нагревании также изменяют свою форму, но при этом теряют пластичность, становятся твердыми и последующей обработке уже не поддаются. Это связано с тем, что различные полимерные цепи при нагревании прочно связываются друг с другом.

Полиэтилен $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ — один из простейших полимеров. Его молекулярная масса колеблется от 20 тыс. до 3 млн в зависимости от способа получения. Полиэтилен с низкой молекулярной массой и разветвленной структурой получают радикальной полимеризацией этилена при высоком давлении (120–150 МПа) в присутствии кислорода или органических пероксидов. Если процесс полимеризации проходит при низком давлении в присутствии металлоорганических катализаторов, то получается полиэтилен с высокой молекулярной массой и строго линейной структурой. Этот процесс протекает по ионному механизму. Полиэтилен — прозрачный, термопластичный материал, обладающий высокой химической стойкостью, плохо проводящий тепло и электричество. Его применяют для изготовления прозрачных пленок и бытовых предметов.

Монозамещенные производные этилена полимеризуются по общему уравнению



где X — одновалентный заместитель. В результате полимеризации в главной цепи появляются асимметрические атомы углерода, которые отличаются положением связанной с ними группы X относительно главной цепи. Различают изотактические, синдиотактические и атактические полимеры. В изотактических полимерах заместители находятся строго по одну сторону от главной цепи, в синдиотактических полимерах — поочередно по разные стороны от цепи, и в атактических — хаотично по ту или другую сторону от цепи. В первых двух случаях говорят, что полимер имеет стереорегулярное строение.

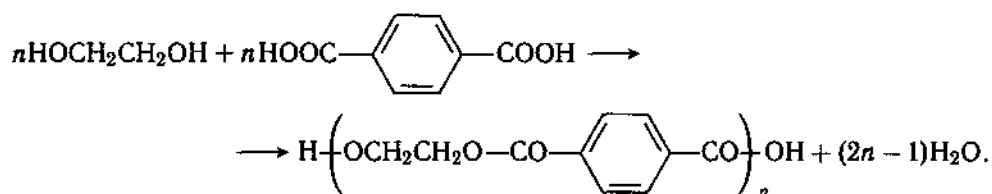
Полипропилен $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n$ получают полимеризацией пропилена $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ под давлением в присутствии металлоорганических катализаторов. При этом образуется стереорегулярный полимер. Полипропилен по свойствам похож на полиэтилен, однако отличается от него более высокой температурой размягчения (160–170 °С против 100–130 °С). Полипропилен используют для изготовления изоляции, труб, деталей машин, химической аппаратуры.

Полистирол $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-)_n$ — термопластичный полимер, имеющий линейную структуру и молекулярную массу от 50 тыс. до 300 тыс. По свойствам он похож на полиэтилен. Температура размягчения атактического полистирола 85 °С, а изотактического полимера — 230 °С. Полистирол используют для изготовления деталей радиоаппаратуры, облицовочных плит, посуды, игрушек и других изделий. Широко применяются сополимеры стирола с акрилонитрилом и другими мономерами.

Поливинилхлорид $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$ — термопластичный полимер с молекулярной массой от 300 до 400 тыс. Он отличается хорошей прочностью и высокой химической стойкостью, поэтому из него изготавливают детали химической аппаратуры, работающей в агрессивных средах. Поливинилхлорид — основной электроизоляционный материал и самый крупнотоннажный полимер.

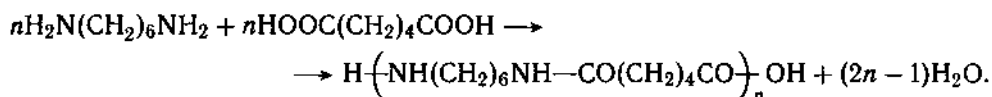
Одна из важных областей применения полимеров — изготовление волокон. Химические волокна подразделяют на природные, искусственные и синтетические. Искусственные волокна получают химической модификацией природных материалов (хлопка, шерсти), тогда как для производства синтетических волокон используются только синтетические материалы — полимеры. Распространенные синтетические волокна — лавсан и нейлон.

Лавсан получают поликонденсацией этиленгликоля и терефталевой (бензол-1,4-дикарбоновой) кислоты:



Образующийся линейный полимер представляет собой полимерный сложный эфир (полиэфир). Волокно, изготовленное из лавсана, обладает хорошей прочностью, термостойкостью, устойчиво к действию разбавленных кислот и щелочей.

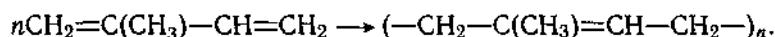
Нейлон — полиамидное волокно, которое получают поликонденсацией гексаметилендиамина $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ и адипиновой кислоты $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$:



Нейлон и другие полиамидные волокна характеризуются высокой прочностью и устойчивостью к истиранию. Недостатками их являются неустойчивость при нагревании.

Каучуки — продукты полимеризации диенов и их производных.

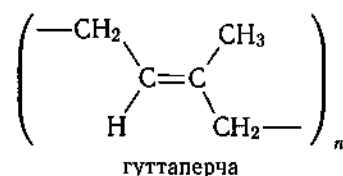
Натуральный каучук получают из латекса — сока некоторых тропических растений. Его строение можно установить по химическим свойствам: каучук присоединяет бром, бромоводород и водород, а при нагревании без доступа воздуха распадается с образованием изопрена. Это означает, что каучук представляет собой непереломный полимер — полиизопрен. При более детальном изучении строения натурального каучука выяснилось, что каучук — линейный полимер, продукт 1,4-полиприсоединения изопрена:



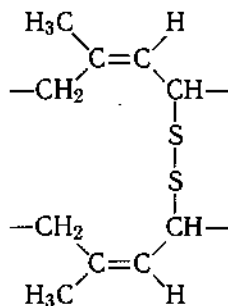
Молекулярная масса каучука изменяется от 100 тыс. до 3 млн. Каждое элементарное звено в полиизопрене может существовать в *цис*- и *транс*-формах. В натуральном каучуке почти все звенья имеют *цис*-конфигурацию (см. выше). Это означает, что натуральный каучук имеет стереорегулярное строение, которое обуславливает

его ценные свойства. Важнейшее физическое свойство каучука — эластичность, т. е. способность обратимо растягиваться под действием даже небольшой силы. Другое важное свойство — непроницаемость для воды и газов.

Транс-изомер полиизопрена также является природным полимером и известен под названием «гуттаперча». Он добывается из растений, произрастающих в Индонезии и на Филиппинах. В отличие от натурального каучука «гуттаперча» не обладает эластичными свойствами.

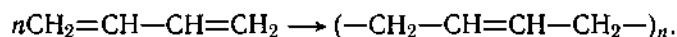


Основной недостаток натурального каучука — чувствительность к высоким и низким температурам. При нагревании каучук размягчается и теряет эластичность, а при охлаждении становится хрупким и также теряет эластичность. Этот недостаток можно преодолеть с помощью химической модификации каучука. Если нагреть каучук вместе с серой, происходит сшивание полиизопреновых цепей за счет образования между ними дисульфидных мостиков:



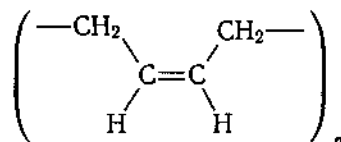
Этот процесс называют вулканизацией каучука, а продукт вулканизации — резиной. Она имеет разветвленную пространственную структуру и поэтому менее эластична, чем натуральный каучук, однако обладает значительно большей прочностью и устойчивостью к нагреванию.

Промышленный спрос на каучук значительно превосходит возможности его природных источников, поэтому химикам пришлось решать проблему синтеза каучука, не уступающего по свойствам натуральному продукту. Первый промышленный синтетический каучук был получен в России в 1931 г. радикальной полимеризацией бутадиена в присутствии металлического натрия:



Бутадиеновый каучук обладает хорошей водо- и газонепроницаемостью, однако менее эластичен, чем натуральный каучук, поскольку имеет нерегулярное строение. В его цепи *цис*- и *транс*-звенья распределены хаотично. Кроме того, полимеризация протекает не только как 1,4-, но и как 1,2-присоединение, при этом образуется полимер с разветвленной структурой. В 1950-х гг. была разработана технология

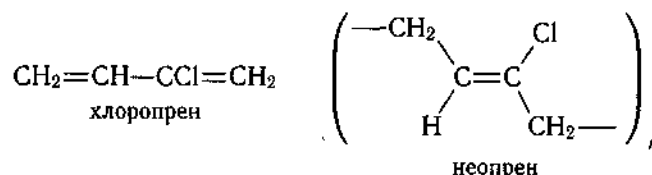
производства синтетического бутадиенового каучука с линейной стереорегулярной структурой (такой каучук называют дивиниловым):



Для этого используют металлоорганические катализаторы — алкилпроизводные алюминия с добавками солей титана, циркония и других веществ. Аналогичным образом получают синтетический изопреновый каучук со стереорегулярной структурой.

На бутадиене базируется производство подавляющего большинства синтетических каучуков: стереорегулярных 1,4-*цис*-бутадиеновых, бутадиен-стирольных, бутадиен-нитрильных и других.

Помимо бутадиена и изопрена, для производства синтетических каучуков и резины на их основе используют хлоропрен (2-хлорбутадиен-1,3). Полимеризацией хлоропрена на металлоорганических катализаторах получают стереорегулярный *транс*-полимер — неопрен:



Каучук, получаемый из хлоропрена, обладает рядом ценных свойств: негорючестью, масло- и бензостойкостью, устойчивостью к действию кислот и щелочей. Хлоропреновые каучуки используют в производстве шлангов, уплотнителей, прорезиненных тканей, защитных оболочек, кабелей.

Коротко о главном

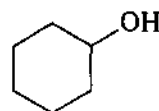
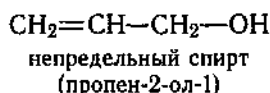
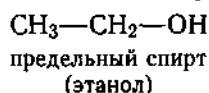
1. Углеводороды состоят только из двух химических элементов — углерода и водорода. Все углеводороды — малополярные соединения, нерастворимые в воде. Углеводороды с числом атомов углерода не больше четырех при обычных условиях газообразны.
2. *Алканы* $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ — предельные (насыщенные) углеводороды. Алканы — малореакционноспособные вещества. Для них характерны радикальные реакции замещения S_R и окисления кислородом. Алканы имеют огромное практическое применение в качестве топлива и сырья для промышленного синтеза разнообразных органических соединений.
3. Основной природный источник углеводородов — нефть. Переработка нефти включает первичное разделение на фракции (перегонку) и химические реакции — крекинг (термический и каталитический), пиролиз, риформинг.
4. *Алкены* C_nH_{2n} — ненасыщенные углеводороды, содержащие двойную связь. Для них характерны реакции электрофильного присоединения A_E по двойной связи, окисления и полимеризации. Алкены используют, в первую очередь, для синтеза полимеров.

5. *Алкадиены* C_nH_{2n-2} — ненасыщенные углеводороды, содержащие две двойные связи. Важнейшее свойство сопряженных диенов — способность вступать в реакцию полимеризации с образованием каучуков.
6. *Алкины* C_nH_{2n-2} — ненасыщенные углеводороды, содержащие тройную связь. Для алкинов характерны реакции электрофильного присоединения A_E по тройной связи. Алкины с концевой тройной связью обладают слабыми кислотными свойствами.
7. *Ароматические углеводороды* содержат циклическую сопряженную π -электронную систему, включающую $(4n + 2)$ π -электронов. Отличительной чертой ароматических систем является большая энергия стабилизации за счет сопряжения и связанная с этим химическая инертность.
8. *Арены* C_nH_{2n-6} — углеводороды ряда бензола. Их свойства обусловлены наличием в молекуле ароматической сопряженной π -электронной системы. Для бензола и его производных характерны реакции электрофильного замещения S_E , которые протекают только при участии катализаторов. Арены — важнейшее сырье для производства разнообразных органических соединений.
9. *Полимеры* — высокомолекулярные вещества, содержащие повторяющийся фрагмент (мономерное звено). Их получают с помощью реакций полимеризации и поликонденсации. Полимеризуются вещества, содержащие двойную связь или напряженный цикл. В реакции поликонденсации вступают молекулы, содержащие две функциональные группы, способные реагировать друг с другом. Практически важные полимеры — пластмассы, синтетические волокна, каучуки. Каучуки — продукты полимеризации сопряженных диенов. Особенно ценными качествами обладают стереорегулярные полимеры.

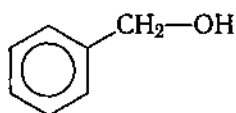
§ 10.1. СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ

Спирты — это кислородсодержащие органические соединения, молекулы которых содержат одну или несколько функциональных групп OH , связанных с углеводородным радикалом. Группу OH называют гидроксилом или гидроксигруппой.

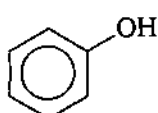
Спирты можно рассматривать как производные углеводородов, в которых атом водорода (один или несколько) замещен на группу OH . В зависимости от характера углеводородных радикалов, различают предельные, непредельные, циклические и ароматические спирты, причем у последних группа OH не связана с бензольным кольцом. Соединения, у которых группа OH непосредственно связана с бензольным кольцом, называют фенолами.



циклический спирт
(циклогексанол)



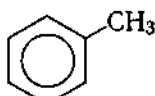
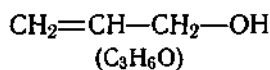
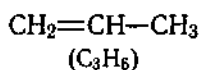
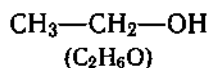
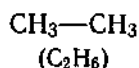
ароматический спирт
(бензиловый)



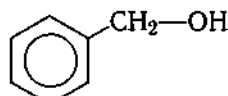
фенол

В зависимости от числа гидроксильных групп, различают одно-, двух- и трех-атомные спирты. Если групп OH две или больше, такие соединения называют многоатомными спиртами.

Замена атома H на группу OH приводит к добавлению одного атома кислорода, поэтому молекулярные формулы одноатомных спиртов отличаются от формул соответствующих углеводородов ровно на один атом кислорода:



(C_7H_8)



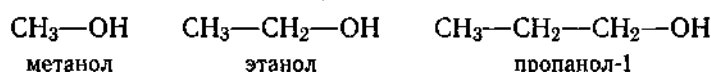
($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$)

То же самое справедливо и для гомологических рядов:

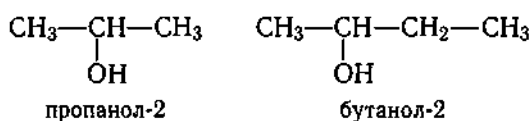
- алканы — C_nH_{2n+2} ;
- предельные одноатомные спирты — $C_nH_{2n+2}O$;
- ароматические углеводороды ряда бензола — C_nH_{2n-6} ;
- ароматические спирты и фенолы — $C_nH_{2n-6}O$.

В зависимости от того, с каким атомом углерода связана группа OH, различают спирты первичные (RCH_2-OH), вторичные (R_2CH-OH) и третичные (R_3C-OH). Простейшие одноатомные спирты:

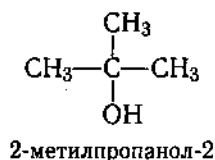
Первичные:



Вторичные:



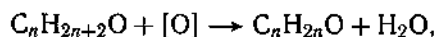
Третичный:



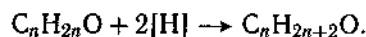
Спирты можно рассматривать как родоначальники кислородсодержащих соединений. Положение предельных спиртов в ряду кислородсодержащих соединений можно представить схемой:



В этой схеме слева направо идет процесс окисления (отмечен буквой [O]), справа налево — восстановления ($2[H]$). Например, первичные спирты окисляются в альдегиды по общей схеме:

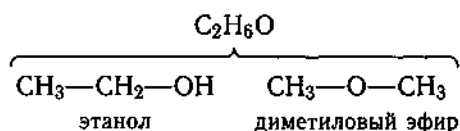


а альдегиды восстанавливаются обратно в первичные спирты по схеме:



Спирты являются наиболее восстановленными кислородсодержащими соединениями, т. е. при заданном числе атомов углерода они содержат наибольшее возможное число атомов водорода.

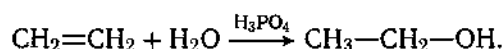
Изомерия одноатомных спиртов связана со строением углеродного скелета (например, бутанол-2 и 2-метилпропанол-2) и с положением группы OH (пропанол-1 и пропанол-2). Межклассовыми изомерами спиртов являются простые эфиры — соединения, в которых атом кислорода связан с двумя углеводородными радикалами:



Названия спиртов образуют, добавляя окончание «-ол» к названию углеводорода с самой длинной углеродной цепью, включающей группу OH. Нумерацию цепи начинают с того края, ближе к которому расположена гидроксильная группа. Кроме того, используют заместительную номенклатуру, по которой название спирта производится от названия соответствующего углеводородного радикала с добавлением слова «спирт», например: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ — этиловый спирт.

Физические свойства спиртов. Низшие спирты (до C_{15}) — жидкости, высшие — твердые вещества. Метанол, этанол и пропанол-2 смешиваются с водой в любых соотношениях. С ростом молекулярной массы растворимость спиртов в воде падает. По сравнению с соответствующими углеводородами, спирты (особенно низшие) имеют значительно более высокие температуры плавления и кипения, что объясняется сильной ассоциацией молекул спирта в жидком состоянии за счет образования водородных связей.

Получение спиртов. 1. Общий способ получения спиртов, имеющий большое промышленное значение, — присоединение воды к алкенам. Реакция идет при пропускании алкена с парами воды над катализатором H_3PO_4 :



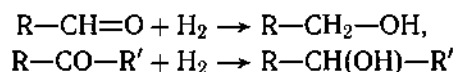
Из этилена получается этанол, из пропена — пропанол-2. Присоединение воды идет по правилу Марковникова, поэтому из первичных спиртов по данной реакции можно получить только этиловый спирт.

2. Другой общий способ получения спиртов — гидролиз алкилгалогенидов под действием водных растворов щелочей:



По этой реакции можно получать первичные и вторичные спирты.

3. Восстановление карбонильных соединений. При восстановлении альдегидов образуются первичные спирты, при восстановлении кетонов — вторичные:



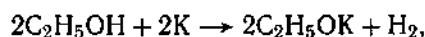
(R и R' — любые углеводородные радикалы). Реакцию проводят, пропуская смесь паров альдегида или кетона и водорода над никелевым катализатором.

4. Действие реактивов Гриньяра на карбонильные соединения (см. § 10.2).
 5. Этанол получают при спиртовом брожении глюкозы:



Химические свойства спиртов отличаются от свойств углеводов из-за того, что в их молекулах есть атом кислорода, связанный с атомами углерода и водорода. Кислород — электроотрицательный атом, поэтому связи С—О и О—Н сильно полярны и способны к разрыву. Рассмотрим сначала реакции с разрывом связи ОН.

1. Кислотные свойства. Спирты — очень слабые кислоты. Низшие спирты бурно реагируют со всеми щелочными металлами:



но не реагируют с щелочами. С увеличением длины углеводородного радикала скорость этой реакции замедляется.

В присутствии воды соли спиртов (алкоголяты) полностью гидролизуются:

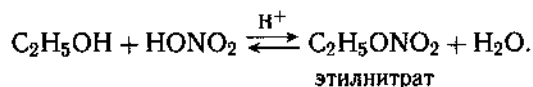
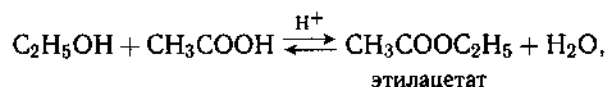


Это говорит о том, что спирты — более слабые кислоты, чем вода. Их кислотность уменьшается в ряду: первичные > вторичные > третичные (табл. 10.1).

Таблица 10.1. Кислотность спиртов в водном растворе

Спирт	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$
Показатель кислотности pK_a	15,5	16,0	17,1	19,2

2. При действии на спирты минеральных и органических кислот образуются сложные эфиры:

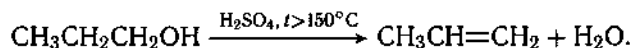


Эти реакции обратимы. Атом водорода отщепляется от молекулы спирта, а группа ОН — от кислоты. Это было установлено методом изотопного замещения атомов ^{16}O на ^{18}O .

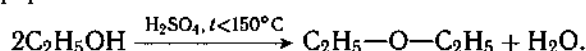
3. Спирты окисляются под действием дихромата или перманганата калия до карбонильных соединений (см. схему выше). Первичные спирты окисляются в альдегиды, которые, в свою очередь, могут окисляться в карбоновые кислоты. Вторичные спирты окисляются в кетоны. Третичные спирты могут окисляться только с разрывом углеродного скелета.

К реакциям с разрывом связи С—О относятся дегидратация и замещение группы ОН на атом галогена. Реакции дегидратации протекают при нагревании спиртов с водоотнимающими веществами, например концентрированной H_2SO_4 . При

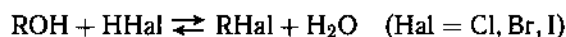
сильном нагревании происходит внутримолекулярная дегидратация с образованием алкенов:



У несимметричных спиртов она протекает в соответствии с правилом Зайцева. При более слабом нагревании происходит межмолекулярная дегидратация с образованием простых эфиров:



Замещение группы OH на атом галогена происходит по механизму нуклеофильного замещения S_N при взаимодействии спиртов с галогеноводородными кислотами:



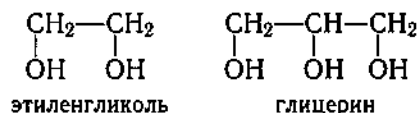
или галогенидами фосфора:



Третичные спирты реагируют быстро, вторичные и первичные — более медленно.

Применение. Спирты главным образом используют в промышленности органического синтеза. Метиловый спирт применяется для производства формальдегида, уксусной кислоты; его используют как растворитель для красителей и лекарственных средств. В лабораторной практике метанол является исходным веществом для синтеза большинства метилирующих реагентов. Этанол применяют для производства ацетальдегида, уксусной кислоты, в качестве растворителя.

Важнейшие из *многоатомных спиртов* — этиленгликоль и глицерин:

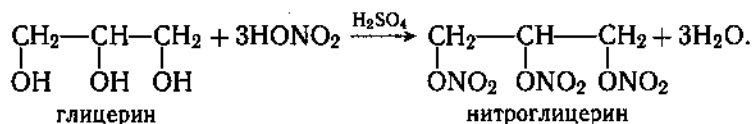


Это — вязкие жидкости, сладкие на вкус, хорошо растворимые в воде и плохо растворимые в органических растворителях. Многоатомные спирты по способам получения похожи на одноатомные. Этиленгликоль также можно получить при окислении этилена водным раствором перманганата калия:



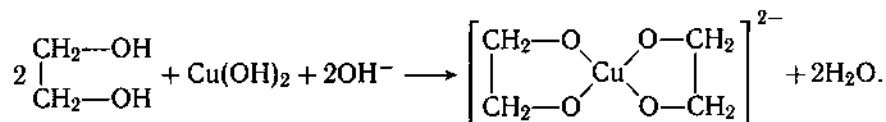
Глицерин получают гидролизом жиров.

Для двух- и трехатомных спиртов характерны основные реакции одноатомных спиртов. В реакциях могут участвовать одна, две или все гидроксильные группы. Так, при реакции глицерина с азотной кислотой в присутствии серной кислоты образуется полный сложный эфир — тринитрат глицерина, известный под названием *нитроглицерин*, точнее тринитрат глицерина:



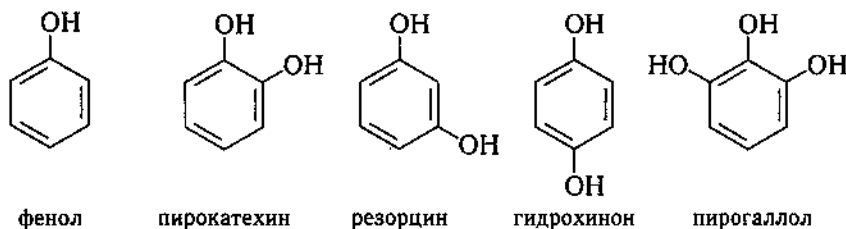
Для многоатомных спиртов, содержащих две группы OH при соседних атомах углерода, известна характерная *качественная реакция*: при добавлении их к све-

жеосажденному гидроксиду меди (II) образуется ярко-синий раствор, содержащий хелатный комплекс меди:

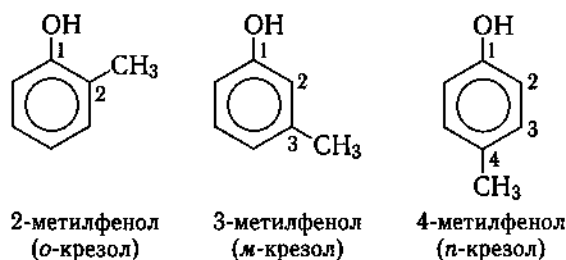


Этиленгликоль применяют для производства пластмасс методом поликонденсации и в качестве антифриза. В больших количествах его используют также для получения диоксана — важного растворителя. Глицерин находит широкое применение в косметике, пищевой промышленности, фармацевтике, производстве взрывчатых веществ. Чистый нитроглицерин взрывается даже при слабом ударе; он служит сырьем для получения бездымных порохов и динамита — взрывчатого вещества, которое в отличие от нитроглицерина можно безопасно бросать. В малых дозах нитроглицерин применяется как сосудорасширяющее средство.

Фенолы — производные ароматических углеводов, в которых одна или несколько гидроксильных групп связаны непосредственно с атомом углерода бензольного кольца. По числу гидроксильных групп в молекуле фенолы подразделяют на одноатомные и многоатомные:



Первый член ряда фенолов — гидроксibenзол, или собственно фенол, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. Его ближайшие гомологи именуют крезолами:



Физические свойства. Фенолы — кристаллические вещества (*мета*-крезол — жидкость) при комнатной температуре. Они обладают характерным запахом, плохо растворимы в холодной воде, но хорошо — в горячей и особенно в водных растворах щелочей. Фенолы образуют прочные межмолекулярные водородные связи и имеют довольно высокие температуры кипения и плавления. С течением времени кристаллы фенолов темнеют из-за окисления кислородом воздуха.

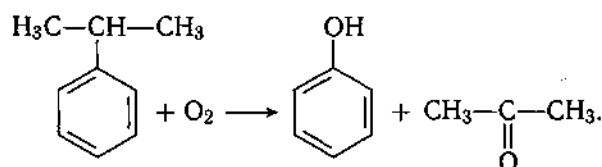
В молекуле фенола ярко проявляется взаимное влияние атомов. Группа OH проявляет положительный мезомерный эффект — электронная пара атома кислорода

взаимодействует с π -электронной системой бензольного кольца. Это приводит к двум эффектам: а) увеличивается электронная плотность в бензольном кольце, причем максимумы электронной плотности находятся в *орто*- и *пара*-положениях по отношению к группе OH (см. § 9.5); б) электронная плотность на атоме кислорода, напротив, уменьшается, что приводит к ослаблению связи O—H.

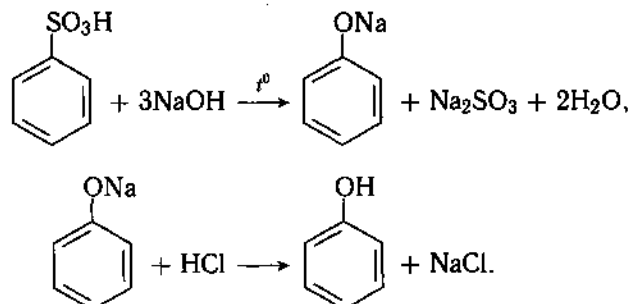
Первый эффект проявляется в том, что фенол намного активнее бензола в реакциях замещения в бензольном кольце, а второй в том, что фенол — более сильная кислота, чем предельные спирты.

Фенол получают из каменноугольной смолы. Кроме того, известны несколько синтетических способов получения фенола.

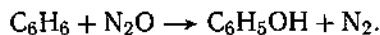
1. При каталитическом окислении изопропилбензола кислородом воздуха образуются сразу два ценных продукта — фенол и ацетон:



2. Сплавление ароматических сульфокислот или их солей со щелочами приводит к фенолятам, последующее подкисление которых дает фенол:

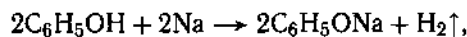


3. Прямое окисление бензола оксидом азота (I):

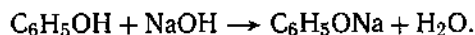


Химические свойства фенола объясняются его строением.

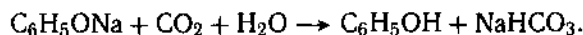
1. Кислотность фенола выше, чем у предельных спиртов. Фенол реагирует как с щелочными металлами:



так и с их гидроксидами:

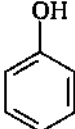
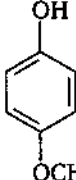
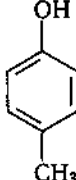
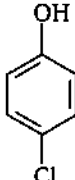
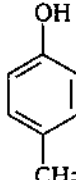
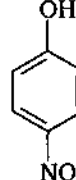


Фенол — довольно слабая кислота. Он выделяется из растворов фенолятов под действием даже таких слабых кислот, как угольная:

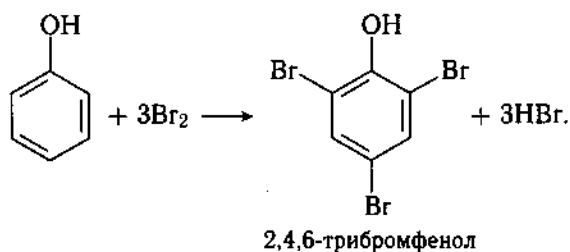


Производные фенола также проявляют кислотные свойства. Электронодонорные группы ослабляют кислотность OH-группы, а электроноакцепторные, напротив, усиливают ее (табл. 10.2).

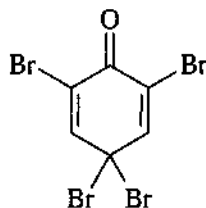
Таблица 10.2. Кислотность фенола и его производных в водном растворе

Вещество						
Показатель кислотности pK_a	9,95	10,20	10,19	9,38	7,66	7,14

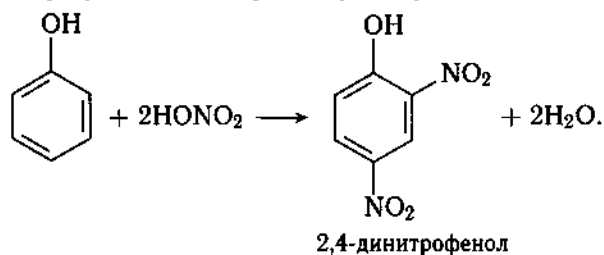
2. Реакции электрофильного замещения (S_E) в бензольном кольце фенола протекают значительно легче, чем в ароматических углеводородах. Так, бензол в отсутствие катализатора не реагирует ни с бромной водой, ни с чистым бромом. Фенол же легко реагирует с бромной водой, превращаясь в белый осадок 2,4,6-трибромфенола:



Это — качественная реакция на фенол. При избытке бромной воды образуется тетрабромпроизводное:

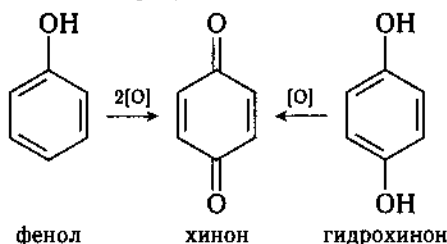


Легко протекает реакция фенола с разбавленной азотной кислотой: при комнатной температуре образуется мононитро-, а при нагревании — динитропроизводное:



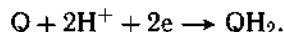
При нагревании фенола с формальдегидом в присутствии кислотных или основных катализаторов происходит реакция поликонденсации, и образуется фенолформальдегидная смола — высокомолекулярное соединение с разветвленной структурой.

Фенолы легко окисляются даже под действием кислорода воздуха. При окислении фенола хромовой смесью (действующее начало — CrO_3) основным продуктом окисления является *хинон* — вещество с системой сопряженных связей, не имеющее ароматического характера. Двухатомные фенолы окисляются еще легче. При окислении гидрохинона также образуется хинон:



Для качественного обнаружения фенола используют его реакцию с раствором FeCl_3 ; при этом образуется комплексное соединение железа фиолетового цвета.

Применение. В промышленности фенол используют как исходное вещество для производства фенолформальдегидных смол, синтетических волокон, красителей, лекарственных средств и многих других ценных веществ. В лабораторной практике для определения кислотности раствора используют хингидродный электрод — платиновый электрод, погруженный в насыщенный раствор хингидрона в воде. Хингидрон — это эквимольный комплекс хинона $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ (обозначим Q) и гидрохинона $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{H}_2$ (QH_2). Электродная реакция записывается следующим образом:



При растворении хингидрона образуется эквимольная смесь хинона и гидрохинона, поэтому, потенциал хингидродного электрода определяется только кислотностью раствора (см. § ?):

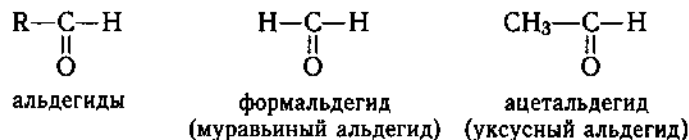
$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Q}} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{QH}_2}} \approx E^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = E^\circ - 0,0591 \text{ рН}, \quad (10.1)$$

и является линейной функцией рН.

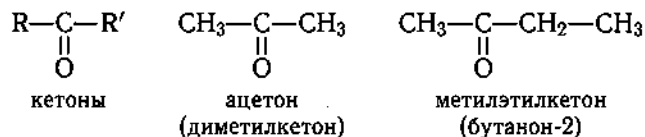
Крезолы применяют в качестве дезинфицирующих веществ.

§ 10.2. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ — АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Органические соединения, в молекуле которых имеется карбонильная группа $>\text{C}=\text{O}$, называют *карбонильными соединениями*, или оксосоединениями. Их подразделяют на две группы — альдегиды и кетоны. В молекулах альдегидов карбонильная группа связана с атомами водорода или с одним углеводородным радикалом:

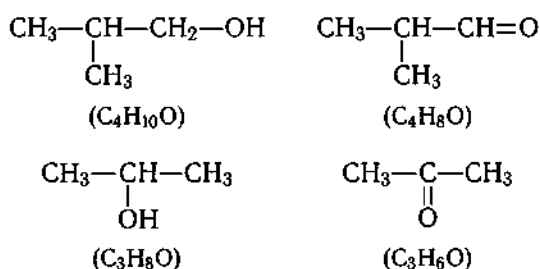


В молекулах кетонов карбонильная группа связана с двумя углеводородными радикалами:



Углеводородные радикалы в альдегидах и кетонах могут быть алифатическими (насыщенными или ненасыщенными), алициклическими и ароматическими. В молекуле кетона радикалы могут быть одинаковыми или разными.

Молекулы альдегидов и кетонов содержат на два атома водорода меньше, чем спирты с тем же углеродным скелетом:



Альдегиды и кетоны с одинаковым числом атомов углерода изомерны друг другу. Общая формула предельных альдегидов и кетонов $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$.

Для альдегидов часто используют тривиальные названия, например формальдегид. По международной номенклатуре названия альдегидов образуют, прибавляя окончание «-аль» к названию углеводорода с самой длинной углеродной цепью, включающей альдегидную группу, от которой и начинают нумерацию цепи, т. е. атом углерода альдегидной группы имеет номер 1.

Кетоны часто называют по наименованию радикалов, связанных с карбонильной группой, например метилэтилкетон. По международной номенклатуре к названию предельного углеводорода добавляют окончание «-он» и указывают номер атома углерода, входящего в состав карбонильной группы. Нумерацию начинают с ближайшего к карбонильной группе конца цепи.

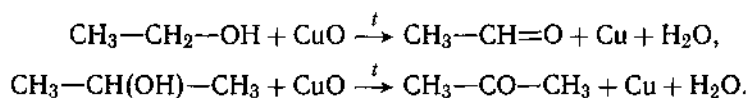
Строение. В карбонильной группе связь между атомами углерода и кислорода — двойная. Атом углерода находится в sp^2 -гибридном состоянии и образует три σ -связи (две связи $\text{C}-\text{H}$ и одну связь $\text{C}-\text{O}$), которые располагаются в одной плоскости под углом 120° друг к другу, π -связь $\text{C}=\text{O}$ образована при перекрывании негибридных $2p$ -орбиталей атомов углерода и кислорода. Двойная связь $\text{C}=\text{O}$ является сочетанием одной σ -и одной π -связей. В силу большей электроотрицательности атома кислорода электронная плотность двойной связи смещена в сторону атома кислорода:



Полярность связи $\text{C}=\text{O}$ сказывается на физических и химических свойствах карбонильных соединений.

Физические свойства. Карбонильные соединения не образуют водородных связей, так как в их молекулах нет полярных связей с участием атомов водорода. По этой причине температуры кипения альдегидов и кетонов значительно ниже, чем у соответствующих спиртов. Поскольку молекулы альдегидов полярны, они растворяются в воде и полярных органических растворителях. Формальдегид CH_2O , первый член гомологического ряда, — газ с резким запахом, его 30–40%-й раствор в воде называют *формалином*. Другие низшие альдегиды — легкокипящие жидкости с резким запахом, хорошо растворимые в воде.

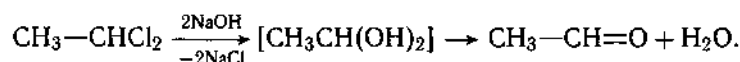
Получение. По окислительно-восстановительным свойствам альдегиды и кетоны занимают промежуточное положение между спиртами и карбоновыми кислотами (см. схему в § 10.1). Альдегиды можно получить окислением первичных спиртов и восстановлением карбоновых кислот, а кетоны — окислением вторичных спиртов. В качестве окислителя в лабораторных условиях можно использовать оксид меди (II) при нагревании:



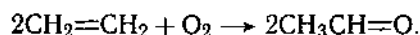
В промышленности альдегиды и кетоны получают дегидрированием спиртов в газовой фазе над металлическими катализаторами.

Другой способ получения карбонильных соединений — гидратация алкинов (см. § 9.4).

Любые карбонильные соединения можно получить из дигалогенидов, содержащих два атома галогена при одном атоме углерода. Если на эти соединения подействовать избытком водного раствора щелочи, то оба атома галогена заместятся на группы OH , и образуются двухатомные спирты, в которых две группы OH соединены с одним атомом углерода. Эти вещества неустойчивы и отщепляют воду, превращаясь в карбонильные соединения:

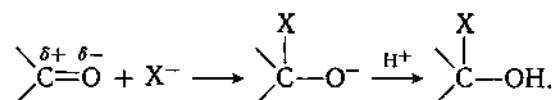


Низшие альдегиды и кетоны получают в промышленности окислением этиленовых углеводородов кислородом воздуха в присутствии хлоридов палладия (II) и меди (II), например:



Химические свойства альдегидов и кетонов определяются тем, что в состав их молекул входит карбонильная группа с полярной двойной связью. Альдегиды и кетоны — химически активные соединения, они могут вступать в разнообразные реакции. Наиболее типичны для них реакции присоединения по связи C=O , а также окислительно-восстановительные реакции, реакции конденсации и замещения.

Присоединение молекул типа HX , содержащих нуклеофильные группы ($\text{X}^- = \text{OH}^-, \text{OR}^-, \text{CN}^-, \text{SO}_3\text{Na}^-$ и др.) протекает по механизму нуклеофильного присоединения A_N (addition nucleophilic):

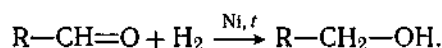


На первой (медленной) стадии нуклеофильная частица атакует атом углерода карбонильной группы, на котором имеется частичный положительный заряд, на второй стадии (быстрой) происходит присоединение протона к образовавшейся заряженной частице.

Активность альдегидов и кетонов в этих реакциях определяется величиной положительного заряда $\delta+$ на атоме углерода в карбонильной группе. Электронодонорные группы, связанные с группой CO, уменьшают величину этого заряда. Карбонильная группа кетонов связана с двумя углеводородными радикалами (которые являются электронодонорными группами), поэтому кетоны менее активны, чем альдегиды (в которых группа CO связана только с одним радикалом). Самый активный из предельных альдегидов — формальдегид H_2CO . Еще более активными являются альдегиды с электроноакцепторными группами, например трихлоруксусный альдегид CCl_3CHO .

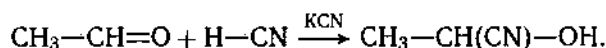
Рассмотрим важнейшие реакции присоединения к карбонильным соединениям.

1. Присоединение водорода (восстановление). При взаимодействии альдегидов с водородом получают первичные спирты:



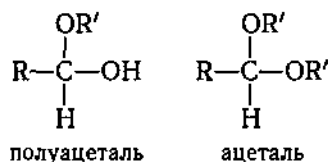
Кетоны в аналогичной реакции дают вторичные спирты. В лабораторных условиях для восстановления карбонильных соединений используют борогидрид натрия NaBH_4 .

2. Присоединение циановодородной (синильной) кислоты:

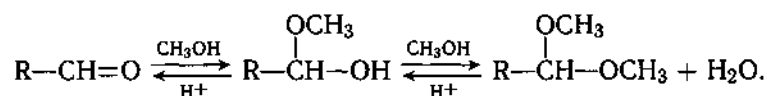


Образовавшееся соединение содержит на один атом углерода больше, чем исходный альдегид или кетон, поэтому подобные реакции используют для удлинения углеродной цепи.

3. Взаимодействие со спиртами. Альдегиды могут взаимодействовать с одной или двумя молекулами спирта, образуя соответственно *полуацетали* и *ацетали*. Полуацеталами называют соединения, содержащие при одном атоме углерода гидроксильную (OH) и алкоксильную (OR) группы. Ацетали — это соединения, содержащие при одном атоме углерода две алкоксильные группы:

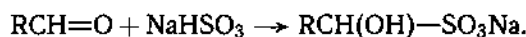


Реакцию получения ацеталей широко используют в органических синтезах для «защиты» активной альдегидной группы от нежелательных реакций:



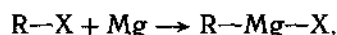
Особенно важное значение подобные реакции имеют в химии углеводов (см. § 10.5).

4. Присоединение гидросульфитов служит для выделения альдегидов из смесей с другими веществами и для получения их в чистом виде, поскольку полученное сульфопроизводное часто выпадает в осадок из насыщенного раствора NaHSO_3 :



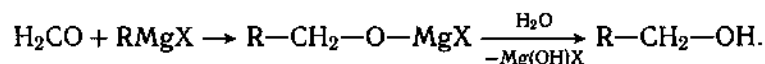
Его отделяют от раствора и для регенерации альдегида гидролизуют.

5. Присоединение *реактива Гриньяра*. В органическом синтезе часто используют реактив Гриньяра — одно из простейших металлоорганических соединений. При добавлении раствора галогеналкана в диэтиловом эфире к магниевой стружке легко происходит экзотермическая реакция, магний переходит в раствор и образуется реактив Гриньяра:

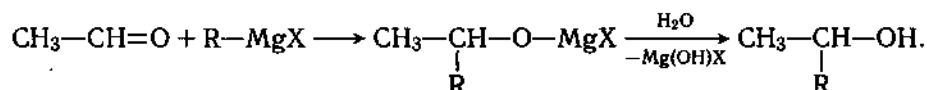


где R — алкильный или арильный радикал, X — галоген.

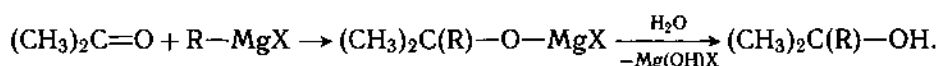
а) Взаимодействием реактива Гриньяра с формальдегидом можно получить практически любой первичный спирт (кроме метанола). Для этого продукт присоединения реактива Гриньяра гидролизуют водой:



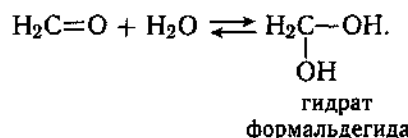
б) При использовании любых других алифатических альдегидов могут быть получены вторичные спирты:



в) Взаимодействием реактивов Гриньяра с кетонами получают третичные спирты:



6. Присоединение воды. Альдегиды в водных растворах существуют в виде гидратных форм, образующихся в результате присоединения воды к карбонильной группе:

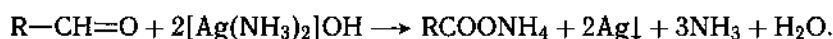


Реакция обратима, положение равновесия зависит от реакционной способности карбонильного соединения. Например, формальдегид гидратирован на 100%, другие альдегиды — в меньшей степени. Кетоны в водных растворах практически не гидратируются.

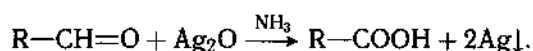
Реакции окисления. Альдегиды и кетоны по-разному относятся к действию окислителей. Альдегиды легко (значительно легче, чем спирты) окисляются в соответствующие карбоновые кислоты. Для их окисления можно использовать такие мягкие окислители, как оксид серебра и гидроксид меди (II). Кетоны к действию окислителей инертны, в частности, они не окисляются кислородом воздуха. Кетоны

реагируют только с очень сильными окислителями, способными разорвать связи C—C в их молекуле.

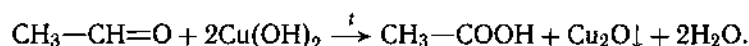
Реакция «серебряного зеркала» — это окисление альдегидов аммиачным раствором оксида серебра. В водном растворе аммиака оксид серебра образует комплексное соединение $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, при действии которого на альдегид происходит окислительно-восстановительная реакция с образованием соли аммония:



Иногда эту реакцию записывают в упрощенном виде:

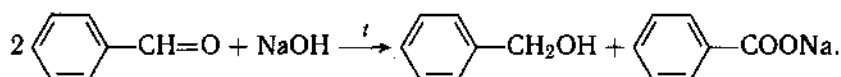


При окислении альдегидов гидроксидом меди (II) последний превращается в оксид меди (I) красного цвета:



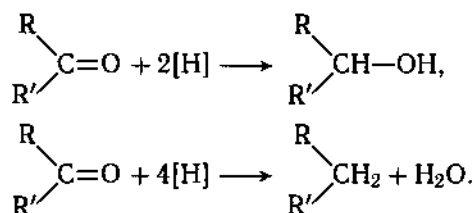
Данная реакция и реакция серебряного зеркала — качественные реакции на альдегиды. Кетоны в эти реакции не вступают.

Альдегиды, у которых отсутствуют атомы водорода при соседнем с карбонильной группой атоме углерода (так называемые α -водородные атомы), могут вступать в реакцию диспропорционирования — одновременного окисления и восстановления. Реакция происходит при нагревании со щелочью, при этом образуются спирт и соль кислоты:

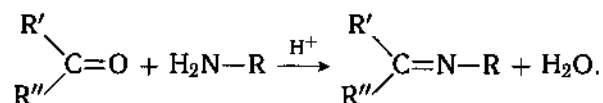


Реакция носит имя итальянского химика Канницаро.

Восстановление альдегидов и кетонов, в зависимости от условий, может происходить или до спирта, или более глубоко, до соответствующего углеводорода:

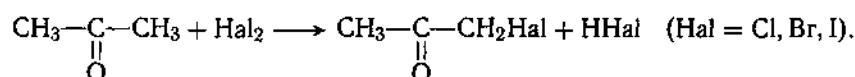


Реакцией конденсации в химии называют взаимодействие двух соединений, в результате которого происходит соединение их фрагментов и выделение низкомолекулярного вещества — чаще всего, H_2O . Для альдегидов и кетонов характерны несколько реакций конденсации, в первую очередь, с азотсодержащими органическими соединениями вида RNH_2 , где R — углеводородный радикал или более сложная группа атомов:



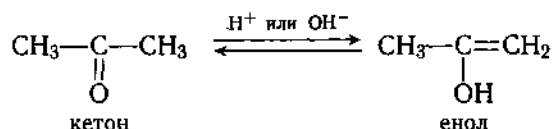
Для этих реакций обычно требуется кислотный катализатор.

Насыщенные альдегиды и кетоны могут вступать в реакции замещения с галогенами, причем на галоген замещается атом водорода в соседнем (α -) положении к карбонильной группе:



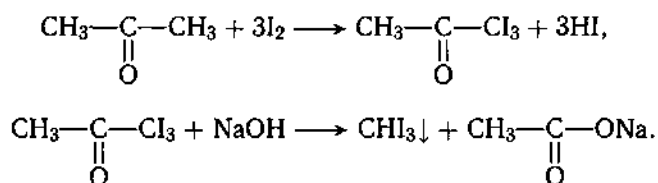
Несмотря на внешнее сходство, эти реакции по своему характеру и механизму сильно отличаются от реакций замещения в алканах. Лучше всего реакция замещения изучена для ацетона. Интересная особенность ее состоит в том, что ацетон реагирует со всеми галогенами с одинаковой скоростью, причем реакция катализируется как кислотами, так и основаниями. Эти факты позволяют предположить следующий механизм данной реакции: при действии катализатора ацетон медленно превращается в промежуточное соединение, которое затем быстро реагирует с галогеном, образуя продукты реакции. В таком случае скорость суммарной реакции определяется скоростью самой медленной — первой — стадии и не зависит от природы галогена.

Промежуточным соединением в реакции галогенирования служит неустойчивая форма ацетона, в которой группа OH находится при двойной связи (енольная форма):



Равновесие между этими двумя изомерными формами кетона называют *кето-енольной таутомерией*. Таутомерное равновесие сильно смещено влево, в сторону кетонной формы, а енольная форма играет важную роль как интермедиат в различных реакциях.

При избытке галогена в реакции замещения образуется тригалогенид, который в щелочной среде неустойчив и разлагается с расщеплением углерод-углеродной связи:

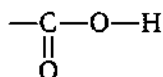


Эту последовательность превращений называют *галоформной реакцией* (галоформ — это тригалогенметан CHHal_3). Она служит качественной пробой на присутствие метилкетонов. Особенно наглядной является реакция с иодом, так как иодоформ CHI_3 — нерастворимое в воде вещество ярко-желтого цвета.

Применение. Низшие альдегиды и ацетон используются в промышленном органическом синтезе для производства полимерных материалов, уксусной кислоты, уксусного ангидрида, этилацетата, лекарственных препаратов. В формалине хранят анатомические препараты. Ацетон широко применяют в качестве растворителя.

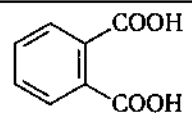
§ 10.3. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Карбоновыми кислотами называют соединения, содержащие карбоксильную группу



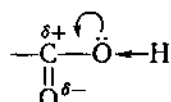
В состав кислот могут входить несколько таких групп. В зависимости от их числа, карбоновые кислоты бывают монокарбоновые, или одноосновные (одна группа —COOH), дикарбоновые, или двухосновные (две группы —COOH) и т. д. Углеводородные радикалы в карбоновых кислотах могут быть предельными, непредельными, циклическими или ароматическими. Предельные одноосновные кислоты содержат на один атом кислорода больше, чем соответствующие альдегиды. Их общая формула — $C_nH_{2n}O_2$, или $C_mH_{2m+1}COOH$ (где $m = n - 1$). Карбоновые кислоты с числом атомов углерода выше 6 называют высшими (жирными) кислотами. Это название они получили потому, что большинство из них могут быть выделены из жиров. Некоторые важнейшие карбоновые кислоты перечислены в табл. 10.3.

Таблица 10.3. Важнейшие представители карбоновых кислот

Формула	Систематическое название	Тривиальное название
<i>Одноосновные кислоты</i>		
НСООН	Метановая	Муравьиная
CH ₃ COOH	Этановая	Уксусная
C ₂ H ₅ COOH	Пропановая	Пропионовая
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	Бутановая	Масляная
CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	Октадециловая	Стеариновая
CH ₂ =CH—COOH	Пропеновая	Акриловая
C ₆ H ₅ COOH	Бензойная	Бензойная
<i>Двухосновные кислоты</i>		
HOOC—COOH	Этандиовая	Щавелевая
HOOC—CH ₂ —COOH	Пропандиовая	Малоновая
	Бензол-1,2-дикарбоновая	Фталевая
	Бензол-1,4-дикарбоновая	Терефталевая

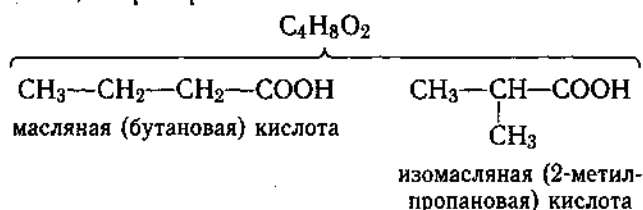
Карбоксильная группа —COOH формально представляет собой сочетание карбонильной —CO— и гидроксильной —ОН групп, которые взаимно влияют друг на друга. В группе СО атом углерода несет частичный положительный заряд и притягивает к себе неподеленную электронную пару атома кислорода в группе ОН.

При этом электронная плотность на атоме кислорода уменьшается, связь O—H ослабляется, и кислотные свойства усиливаются:



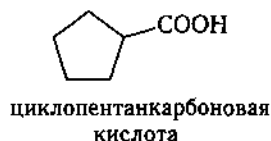
В свою очередь, группа OH гасит положительный заряд на группе CO, которая из-за этого теряет способность к реакциям присоединения, характерным для альдегидов и кетонов. Таким образом, свойства группы —COOH отличаются от свойств групп —CO— и —OH по отдельности.

Изомерия карбоновых кислот, как и альдегидов, связана только со строением углеродного скелета, например:



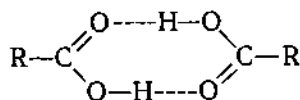
Межклассовыми изомерами карбоновых кислот являются сложные эфиры.

В основе названий карбоновых кислот лежат названия соответствующих углеводов. Наличие карбоксильной группы отражается суффиксом «-ов», окончанием «-ая» и слова «кислота». Низшие карбоновые кислоты имеют тривиальные названия: муравьиная, уксусная, масляная и др. (табл. 10.3). Часто карбоксильную группу рассматривают как заместитель в молекуле углеводорода. При этом в названии употребляют словосочетание «карбоновая кислота» и в нумерацию атомов углерода цепи атом углерода карбоксильной группы не включают:



Названия *дикарбоновых кислот* производят от названия соответствующего углеводорода с добавлением суффикса «диов», окончания «-ая» и слова «кислота». Например, этандиовая кислота (HOOC—COOH).

На **физические свойства** карбоновых кислот большое влияние оказывают прочные межмолекулярные водородные связи, в которых участвуют атомы водорода и оба атома кислорода группы COOH. В твердом и жидком (частично — и в газообразном) состоянии низшие кислоты существуют в виде циклических димеров:

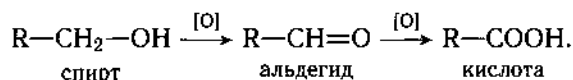


Благодаря прочности водородных связей температуры плавления и кипения карбоновых кислот значительно выше, чем у альдегидов и спиртов с тем же числом атомов углерода.

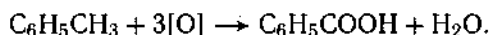
Низшие члены ряда предельных одноосновных кислот при обычных условиях представляют собой жидкости, обладающие характерным острым запахом. Безводная уксусная кислота замерзает при 17°C, превращаясь в твердое вещество, похожее на обычный лед, — поэтому 100%-ю уксусную кислоту называют «ледяной». Средние представители ряда одноосновных кислот — вязкие жидкости; начиная с C₁₀ — твердые вещества. Все дикарбоновые и ароматические кислоты при комнатной температуре — кристаллические вещества.

Кислоты, содержащие от одного до трех атомов углерода, неограниченно смешиваются с водой. С дальнейшим ростом углеводородного радикала растворимость монокарбоновых кислот уменьшается, твердые высшие жирные кислоты в воде не растворяются.

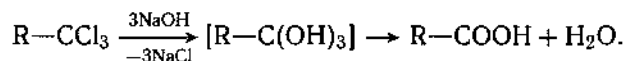
В карбоксильной группе степень окисления атома углерода равна +3 (кроме HCOOH) — это означает, что углерод находится в сильно окисленном состоянии. Именно поэтому кислоты являются конечным продуктом окисления органических соединений различных классов: алкенов, алкинов, первичных спиртов, альдегидов, гомологов бензола. На этом основаны и многие способы их **получения**. Так, окисление альдегидов и первичных спиртов проводят с помощью подкисленных растворов перманганата калия KMnO₄ или дихромата калия K₂Cr₂O₇:



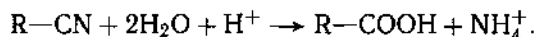
Для получения ароматических кислот можно использовать окисление ароматических углеводородов, например:



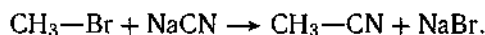
Другой общий способ получения кислот — гидролиз соединений, которые содержат функциональную группу с атомом углерода в степени окисления +3. Так, при щелочном гидролизе тригалогенидов, содержащих группу —CHal₃, атомы галогена замещаются на группы OH и образуются соединения, содержащие три группы OH у одного атома углерода; эти вещества неустойчивы и отщепляют воду с образованием (после подкисления раствора для удаления щелочи) карбоновой кислоты:



Гидролиз цианидов (нитрилов) проводят в кислой среде:



Цианиды легко получают реакцией замещения между моногалогенидами и цианидом натрия, например:



Таким способом углеродный скелет увеличивают на один атом — тот, который содержится в цианогруппе.

Кислоты получают также с помощью реактивов Гриньяра, используя их присоединение к оксиду углерода CO₂ по схеме:



Для отдельных кислот существуют специфические способы получения. Муравьиную кислоту HCOOH получают нагреванием оксида углерода (II) с порошкообразным гидроксидом натрия под давлением и обработкой полученного формиата натрия сильной кислотой:



Один из промышленных способов получения уксусной кислоты — каталитическое окисление бутана кислородом воздуха:

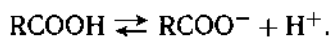


Карбоновые кислоты — химически активные соединения и обладают разнообразными **химическими свойствами**. Эти свойства можно разделить на пять основных типов:

- 1) реакции, сопровождающиеся разрывом связи O—H (собственно кислотные свойства);
- 2) образование функциональных производных;
- 3) декарбоксилирование — отщепление CO_2 ;
- 4) реакции замещения у α -атома углерода;
- 5) окислительно-восстановительные реакции.

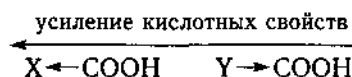
Рассмотрим эти свойства по порядку.

1. Карбоновые кислоты — более сильные кислоты, чем спирты, поскольку атом водорода в карбоксильной группе обладает повышенной подвижностью благодаря влиянию группы CO (см. выше). В водном растворе карбоновые кислоты диссоциируют:

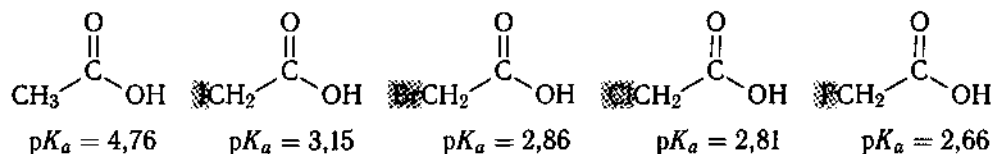


Тем не менее, из-за ковалентного характера молекул карбоновых кислот указанное выше равновесие диссоциации достаточно сильно сдвинуто влево. Таким образом, почти все карбоновые кислоты — слабые. Константы диссоциации органических кислот приведены в табл. П.4.1 приложения.

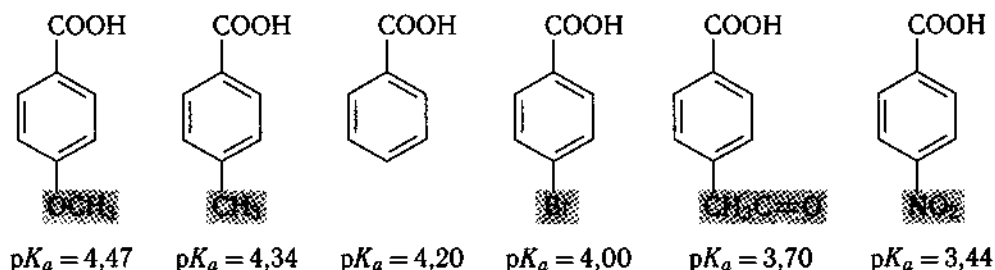
Сила карбоновых кислот зависит от того, какая группа связана с группой COOH . Электроноакцепторные заместители, такие как CCl_3 , оттягивают электронную плотность от группы COOH и увеличивают силу кислоты. Электронодонорные заместители, к которым относятся все предельные углеводородные радикалы, увеличивают электронную плотность на группе COOH и уменьшают силу кислоты:



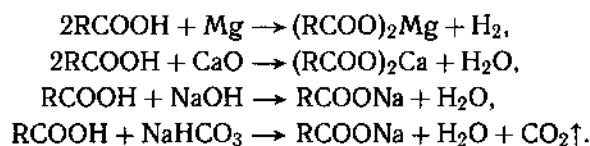
Это наглядно демонстрируется следующими схемами, показывающими влияние заместителей на силу производных предельной:



и ароматической кислот:



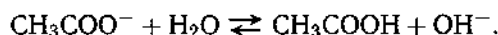
Для карбоновых кислот характерны все обычные свойства неорганических кислот: они реагируют с активными металлами, основными оксидами, основаниями и солями более слабых кислот:



Карбоновые кислоты слабее сильных неорганических кислот (H_2SO_4 , HCl , HNO_3), поэтому последние вытесняют карбоновые кислоты из их солей:



Соли карбоновых кислот в водных растворах гидролизуются:



2. Образование функциональных производных. При замещении группы OH в карбоновых кислотах различными группами (X) образуются функциональные производные кислот, имеющие общую формулу $\text{R}-\text{CO}-\text{X}$ (табл. 10.4). Хотя нитрилы имеют другую общую формулу $\text{R}-\text{CN}$, обычно их также рассматривают как производные карбоновых кислот, поскольку они гидролизуются с образованием этих кислот.

У всех функциональных производных есть ряд общих свойств. Во-первых, углерод в их функциональной группе имеет степень окисления +3, как и в самих кислотах. Все производные (за исключением амидов) — более летучие соединения, чем кислоты, так как в них отсутствуют водородные связи между молекулами. При гидролизе все они превращаются в соответствующую кислоту по общей схеме:



В зависимости от производного, эта реакция лучше протекает в кислой (амиды) или щелочной (сложные эфиры) среде. В кислой среде реакции гидролиза могут быть обратимы.

Хлорангидриды получают действием хлорида фосфора (V) на кислоты:



Ангидриды образуются из карбоновых кислот при действии водоотнимающих средств:

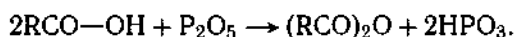
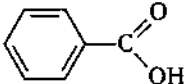
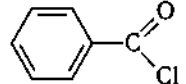
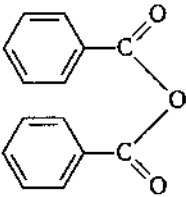
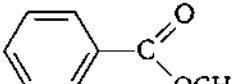
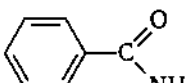
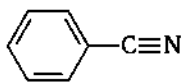
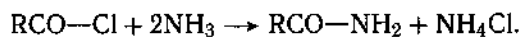


Таблица 10.4. Функциональные производные карбоновых кислот

Соединение $R-CO-X$	X	Примеры	
Кислота $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH$	OH	$CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH$ Уксусная кислота	 Бензойная кислота
Хлорангидрид $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-Cl$	Cl	$CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-Cl$ Ацетилхлорид	 Бензоилхлорид
Ангидрид $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R$	$O-CO-R$	$CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_3$ Уксусный ангидрид	 Бензойный ангидрид
Сложный эфир $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR'$	OR'	$CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OC_2H_5$ Этилацетат	 Метилбензоат
Амид $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NH_2$	NH ₂	$CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NH_2$ Ацетамид	 Бензамид
Нитрил $R-C\equiv N$	—	$CH_3-C\equiv N$ Ацетонитрил	 Бензонитрил

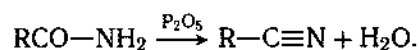
Реакции хлорангидридов карбоновых кислот с аммиаком приводят к образованию амидов:



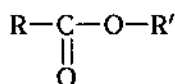
Кроме того, амиды могут быть получены при нагревании аммонийных солей карбоновых кислот:



При нагревании амидов в присутствии водоотнимающих средств они дегидратируются с образованием нитрилов:

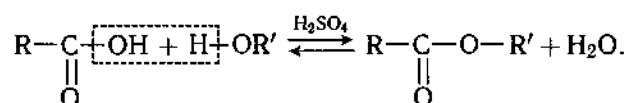


Особое место среди производных карбоновых кислот занимают сложные эфиры — соединения общего вида

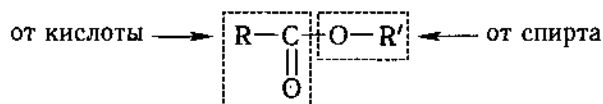


где R и R' — углеводородные радикалы (в сложных эфирах муравьиной кислоты R — атом водорода).

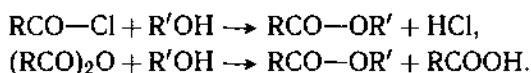
Сложные эфиры образуются в результате реакции этерификации — обратимой реакции кислот со спиртами в присутствии катализатора: сильной неорганической кислоты (H₂SO₄). В этой реакции от молекулы спирта отщепляется атом водорода, а от молекулы кислоты — группа OH, выделяется молекула воды и образуется молекула сложного эфира:



Таким образом в молекуле сложного эфира группа RCO происходит от кислоты, а группа OR' — от спирта:

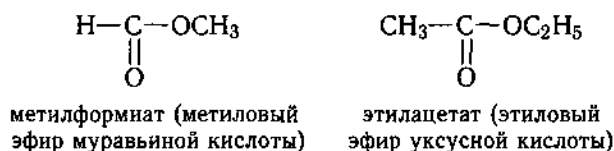


Сложные эфиры можно также получить при действии на спирты хлорангидридов и ангидридов кислот:

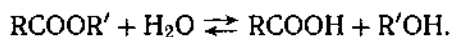


Радикалы R и R' в молекуле сложного эфира могут быть любыми: предельными, непредельными, циклическими, ароматическими. Если R и R' — предельные углеводородные радикалы, то такие сложные эфиры описываются общей формулой C_nH_{2n}O₂ и являются изомерами предельных карбоновых кислот.

Названия сложных эфиров производят от названия углеводородного радикала, входящего в состав спирта, и названия кислоты, например:



Главное химическое свойство сложных эфиров — способность к гидролизу. При гидролизе молекула сложного эфира разрушается, и образуются кислота и спирт, из которых был получен сложный эфир. Гидролиз в кислой среде обратим:

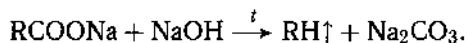


В щелочной среде образующаяся кислота RCOOH превращается в соль, равновесие полностью смещается вправо, и гидролиз становится необратимым:

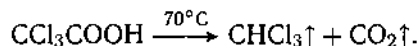


Многие сложные эфиры — это жидкости с приятным запахом, напоминающим фрукты и ягоды. Так, этилгексаноат (этиловый эфир капроновой кислоты) пахнет смородиной, этилбутират и изоамилбутират (эфир 3-метилбутанола-1 и масляной кислоты) — ананасами, изоамилизовалерат (эфир 3-метилбутанола-1 и 3-метилбутановой кислоты) — яблоками, изоамилацетат — грушами. Некоторые из этих веществ применяют в качестве добавок в парфюмерии и пищевой промышленности. Этилацетат используют как растворитель.

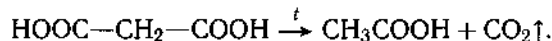
3. Реакции декарбоксилирования — отщепления CO_2 . Насыщенные незамещенные монокарбоновые кислоты из-за большой прочности связи $\text{C}-\text{C}$ при нагревании декарбоксилируются с трудом. Для этого необходимо сплавление соли щелочного металла карбоновой кислоты со щелочью:



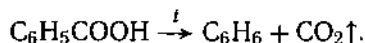
Появление электроноакцепторных заместителей в углеводородном радикале способствует реакции декарбоксилирования:



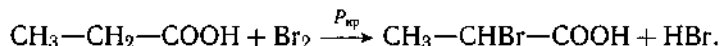
Двухосновные карбоновые кислоты легко отщепляют CO_2 при нагревании даже в отсутствие щелочи:



Так же легко декарбоксилируются ароматические кислоты:

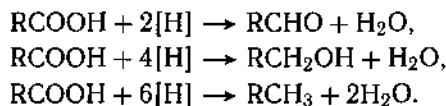


4. Ряд свойств карбоновых кислот обусловлен наличием углеводородного радикала. Так, при действии галогенов на кислоты в присутствии красного фосфора образуются галогензамещенные кислоты, причем на галоген замещается атом водорода при соседнем с карбоксильной группой атоме углерода (α -атоме):

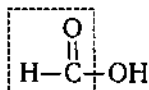


Последующее замещение галогена на аминогруппу позволяет получать аминокислоты.

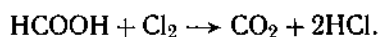
5. Окислительно-восстановительные реакции. Карбоновые кислоты при действии восстановителей способны превращаться в альдегиды, спирты и даже углеводороды:



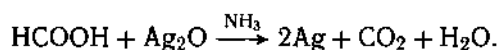
Муравьиная кислота HCOOH отличается рядом особенностей, поскольку в ее составе есть альдегидная группа:



В отличие от остальных карбоновых кислот муравьиная кислота — сильный восстановитель. Она легко окисляется хлором до CO_2 :

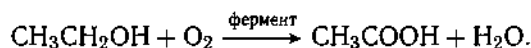


Кроме того, она дает реакцию «серебряного зеркала»:



Выделяющийся CO_2 реагирует с NH_3 из раствора и превращается в карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Применение карбоновых кислот. Муравьиная кислота HCOOH в лаборатории применяется как восстановитель. Ее используют при крашении тканей и выделке кож для создания кислой среды. Поскольку муравьиная кислота обладает сильным бактерицидным действием, в пищевой промышленности ее применяют как консервант, а также как дезинфицирующее средство для тары. Уксусная кислота CH_3COOH известна с глубокой древности, ее 5–10% растворы («столовый уксус») используют как вкусовую приправу и консервант. Для пищевых целей уксусную кислоту получают ферментативным брожением винного спирта:



Основную часть производимой уксусной кислоты используют для производства искусственных волокон на основе целлюлозы и синтеза лекарственных средств.

Щавелевая кислота $\text{HOOC}-\text{COOH}$ широко распространена в растительном мире. В виде солей (оксалатов) содержится в листьях щавеля, кислицы, ревеня. Применяется в текстильной и кожевенной промышленности. Янтарная (бутандиовая) кислота $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ своим названием обязана тому, что содержится в янтаре. Применяется в фармацевтической и текстильной промышленности, а также в производстве инсектицидов, смол, фотоматериалов.

Характерной особенностью простейших карбоновых ненасыщенных кислот — акриловой $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ и метакриловой $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ — является способность к полимеризации. При полимеризации эфиров или нитрилов этих кислот получают ценные полимеры, в частности, полиакрилонитрил — основу волокна нитрон.

Бензойная кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ содержится в различных растительных смолах, ягодах клюквы, брусники, черники. Ее применяют в фармацевтической промышленности, для синтеза душистых веществ и красителей, а также в качестве консерванта для пищевых продуктов. Фталевые кислоты $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ находят широкое применение в производстве полимеров.

§ 10.4. Липиды

Многие кислородсодержащие органические соединения обладают биологической активностью. К ним, в частности, относятся жиры и жироподобные вещества, которые объединяют под общим названием липиды. В организме липиды выполняют две основные функции: они служат источником энергии и являются строительным материалом для клеточных мембран. В молекулах липидов присутствуют одновременно полярные (гидрофильные) и неполярные (гидрофоб-

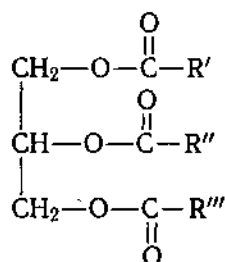
ные) группы. Благодаря этому липиды обладают сродством как к воде, так и к органической фазе и могут выполнять свои функции на границе раздела фаз.

К липидам относят следующие классы соединений:

- *жиры и масла* — сложные эфиры глицерина и высших карбоновых кислот (жирных кислот);
- *воска* — сложные эфиры высокомолекулярных одноатомных спиртов и жирных кислот;
- *фосфолипиды* — замещенные жиры, в которых наряду с жирными кислотами присутствуют остатки фосфорной кислоты и других соединений;
- *гликолипиды* — соединения, содержащие жирную кислоту, углеводов и сложный аминоспирт;
- *стерины* — высокомолекулярные циклические спирты.

Мы подробно рассмотрим только сложные эфиры глицерина и карбоновых кислот. Твердые эфиры называют жирами, жидкие — маслами. Иногда и те, и другие объединяют под общим названием «жиры».

Общая формула жиров:



где R', R'', R''' — углеводородные остатки, которые входили в состав карбоновых кислот. Если все углеводородные остатки одинаковые, R' = R'' = R''', жир называют простым, если нет — смешанным.

Таблица 10.5. Наиболее распространенные жирные кислоты RCOOH

Название кислоты	Формула радикала R	Число двойных связей
Пальмитиновая	C ₁₅ H ₃₁	—
Стеариновая	C ₁₇ H ₃₅	—
Олеиновая	C ₁₇ H ₃₃	1
Линолевая	C ₁₇ H ₃₁	2
Линоленовая	C ₁₇ H ₂₉	3

Число атомов углерода в природных жирных кислотах всегда четно, оно колеблется от 4 до 22, однако чаще всего встречаются кислоты, которые содержат 16 или 18 атомов углерода (табл. 10.5). Все они имеют неразветвленный углеродный скелет (рис. 10.1). Некоторые из них включают двойные связи, т. е. являются непредельными. Двойные связи в природных жирных кислотах обычно имеют *цис*-конфигурацию. Ближайшая к карбоксильной группе двойная связь обычно расположена между 9-м и 10-м атомами углерода¹, остальные (если они есть) отделены от нее метиленовыми группами CH₂.

¹Исключение — арахидоновая кислота, в которой четыре двойные связи: C₅=C₆, C₈=C₉, C₁₁=C₁₂, C₁₄=C₁₅.

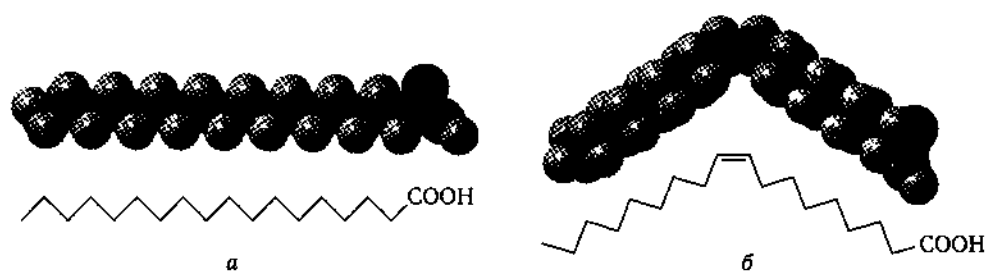


Рис. 10.1. Строение жирных кислот: а) стеариновая кислота $C_{17}H_{35}COOH$ (т. пл. $70^{\circ}C$); б) олеиновая кислота $C_{17}H_{33}COOH$ (т. пл. $4^{\circ}C$)

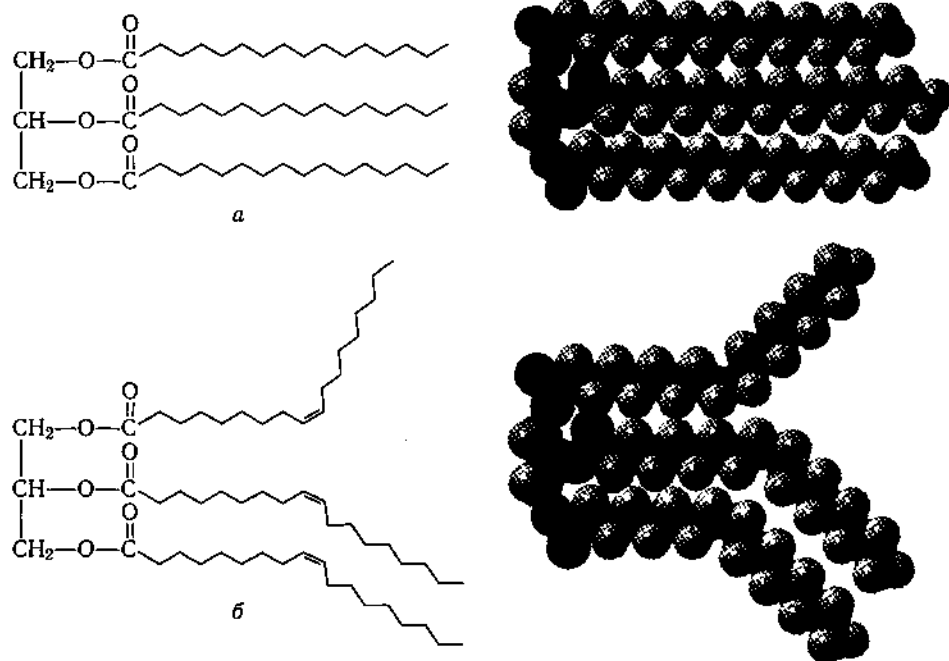
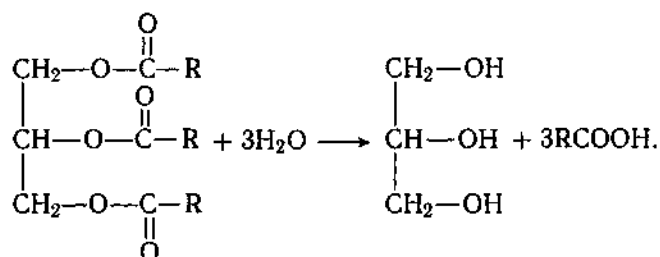


Рис. 10.2. Строение жиров: а) предельный жир тристеарат (т. пл. $72^{\circ}C$); б) непредельный жир (масло) триолеат (т. пл. $-4^{\circ}C$)

Строение и свойства жиров зависят от их состава. Молекулы предельных жиров, в которых отсутствуют двойные связи $C=C$, представляют собой компактные глобулы (рис. 10.2, а), а у непредельных жиров молекулы благодаря двойным связям по форме напоминают трезубец (рис. 10.2, б). Предельные жиры при обычных условиях представляют собой твердые вещества, а непредельные — жидкости. Температура плавления жиров растет с увеличением доли предельных кислот. Это связано с тем, что молекулы непредельных кислот имеют изогнутую форму и при комнатной температуре непредельные жиры не могут быть плотно упакованы в кристаллическую решетку. Природные жиры представляют собой смеси индивидуальных веществ, поэтому они не имеют четкой температуры плавления, а плавятся в некотором интервале температур.

Жиры практически нерастворимы в воде, но в присутствии поверхностно-активных веществ могут образовывать с ней коллоидные растворы. Примером такого раствора является молоко: оно представляет собой эмульсию, стабилизированную белком. Жиры хорошо растворимы в неполярных органических растворителях — бензоле, тетрахлорметане, бензине.

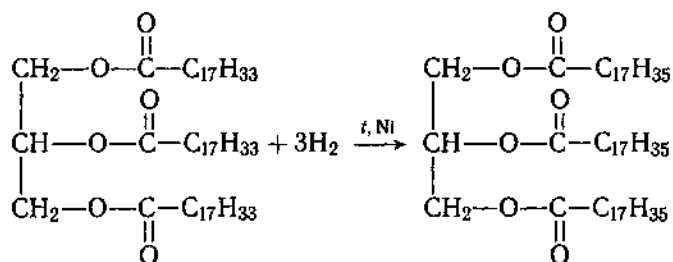
Как и для любых сложных эфиров, для жиров характерна реакция гидролиза. Гидролиз жиров происходит под действием воды в присутствии кислот или щелочей, при этом образуются глицерин и жирные кислоты:



При щелочном гидролизе образуются соли жирных кислот, называемые мылами. Эту реакцию называют омылением жиров.

В организме жиры гидролизуются под действием ферментов в процессе пищеварения. Гидролиз — первая стадия метаболизма жиров. Образующиеся жирные кислоты и глицерин проходят через стенки кишечника и затем снова реагируют друг с другом в разных сочетаниях, формируя резервные жиры.

Жидкие жиры, в состав которых входят остатки непредельных кислот, могут присоединять водород. Этот процесс называют гидрогенизацией. Он протекает при температуре около 200°C, при повышенном давлении и в присутствии металлических катализаторов. Под действием водорода остатки непредельных кислот переходят в остатки предельных, а жиры из жидких превращаются в твердые:

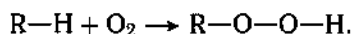


Из твердых жиров получают стеарин для свечей и производят маргарин.

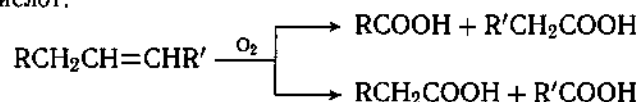
Жидкие жиры (масла, содержащие олеиновую, линолевую и линоленовую кислоты), взаимодействуя с кислородом воздуха, способны образовывать твердые пленки — «сшитые полимеры». Такие масла называют «высыхающими». Они служат основой для натуральной олифы и красок.

Непредельные жиры могут вступать в реакции окисления. При мягком окислении раствором перманганата калия получают гликоли, а при жестком происходит полный разрыв двойных связей и образуется смесь моно- и дикарбоновых кислот.

Жиры способны окисляться и кислородом воздуха. Этот процесс, в котором интермедиатами служат перекисные соединения, является одним из важнейших окислительных процессов в организме. Перекиси образуются по схеме:



Механизм их образования имеет свободнорадикальный характер. В результате последующих превращений перекисей углеродная цепь разрывается и образуется смесь карбоновых кислот:



Пероксидное окисление приводит к разрушению клеточных мембран, нарушает нормальную работу клеток и может иметь тяжелые последствия для обмена веществ.

При длительном хранении под действием влаги, кислорода воздуха, света и тепла непредельные жиры приобретают неприятный запах и вкус. Этот процесс называется «прогорканием». Различают два типа прогоркания — гидролитическое и окислительное. При гидролизе жиры приобретают прогорклый запах и вкус, если в них присутствуют остатки карбоновых кислот с короткой цепью, например масляной. Такой тип прогоркания характерен для коровьего масла. Окислительное прогоркание вызвано образованием альдегидов и кетонов с короткой цепью, которые имеют неприятный запах и вкус. Для предотвращения прогоркания к жирам добавляют антиоксиданты — вещества, замедляющие окисление.

В энергетической системе организма жиры играют роль резервуара энергии. Мгновенные потребности в энергии реализуются за счет углеводов. Однако, при длительной физической активности этой энергии недостаточно и организм включает резервы и начинает потреблять жиры. При окислении 1 г жира выделяется в среднем 39 кДж (9,3 ккал) энергии.

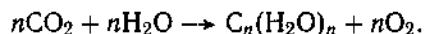
§ 10.5. УГЛЕВОДЫ

Основную часть органического вещества на Земле составляют углеводы, или сахара — соединения общей формулы $C_n(H_2O)_m$ ($m, n > 3$). Название этого класса соединений исторически произошло от их общей формулы: формально они состоят из углерода и воды. Среди хорошо известных веществ к углеводам относятся глюкоза $C_6(H_2O)_6$, сахароза $C_{12}(H_2O)_{11}$ и полимеры: крахмал, целлюлоза (клетчатка), гликоген, которые характеризуются одной и той же общей формулой $(C_6(H_2O)_5)_n$.

Некоторые вещества, которые по строению и свойствам относят к сахарам, не соответствуют приведенной выше формуле, например, дезоксирибоза $C_5H_{10}O_4$.

Углеводы входят в состав клеток и тканей всех растительных и животных организмов, где выполняют разнообразные функции: служат источником энергии, строительным материалом клеток растений, являются компонентами других биологически активных веществ — нуклеиновых кислот и некоторых витаминов.

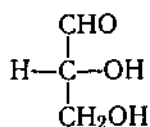
Углеводы — один из основных компонентов пищи: животные организмы сами не могут синтезировать углеводы, поэтому получают их из растительных источников. В растениях углеводы образуются из углекислого газа и воды под действием солнечного света:



Это процесс называют фотосинтезом. Приведенное уравнение не отражает всей его сложности: фотосинтез состоит из сотен реакций, в которых в качестве посредников выступают различные органические вещества — белки, хлорофиллы, каротиноиды и др.

Молекулярная масса углеводов меняется в очень широких пределах — от 90 до нескольких миллионов. Простейшие углеводы — *моносахариды* — содержат от 3 до 6 атомов углерода, они не могут гидролизаться с образованием более простых углеводов. Продукты конденсации нескольких (до десяти) молекул моносахаридов друг с другом называют *олигосахаридами*. Высокомолекулярные вещества, содержащие большое число остатков моносахаридов, называют *полисахаридами*.

Все моносахариды представляют собой бифункциональные соединения, в состав которых входят несколько гидроксильных групп и одна карбонильная группа. Моносахариды с альдегидной группой называют *альдозами*, а с кетогруппой — *кетозами*. Простейший моносахарид — глицериновый альдегид, $C_3H_6O_3$:



Остальные моносахариды по числу атомов углерода подразделяют на тетрозы, пентозы и гексозы (табл. 10.6).

Таблица 10.6. Состав и классификация моносахаридов

Моносахарид	Молекулярная формула	Классификация
Глицериновый альдегид	$C_3H_6O_3$	альдотреоза
Эритроза	$C_4H_8O_4$	альдотетроза
Рибоза	$C_5H_{10}O_5$	альдопентоза
Глюкоза	$C_6H_{12}O_6$	альдогексоза
Галактоза	$C_6H_{12}O_6$	альдогексоза
Фруктоза	$C_6H_{12}O_6$	кетогексоза

Среди моносахаридов в природе наиболее распространены альдопентозы и альдогексозы.

Строение и свойства моносахаридов мы рассмотрим на примере глюкозы и фруктозы.

Самый известный представитель моносахаридов — *глюкоза* $C_6H_{12}O_6$. Она содержится в сладких ягодах и фруктах. Глюкозу иногда называют виноградным сахаром, поскольку она присутствует в виноградном соке. Вместе со своим изомером фруктозой глюкоза входит в состав меда. Она есть и в крови человека: кровь разносит глюкозу по всему организму, где та вступает в реакции окисления, сопровождающиеся выделением энергии.

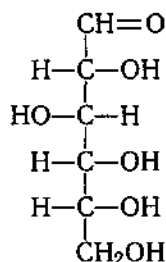
Глюкоза представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, сладкое на вкус и очень хорошо растворимое в воде. Раствор глюкозы имеет нейтральную среду и не проводит электрический ток, следовательно, глюкоза — незлектролит. При нагревании она разлагается, не плавясь.



В индивидуальном виде глюкоза была впервые получена русским химиком Г. З. Кирхгофом в 1811 г. при гидролизе крахмала, однако ее строение было установлено лишь спустя более чем 50 лет путем анализа химических свойств. Глюкоза является альдегидспиртом и ее структурная формула имеет вид

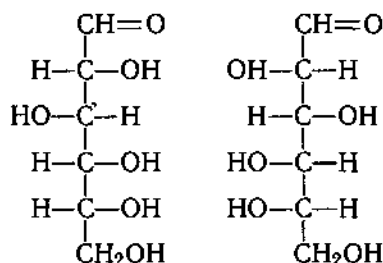


Эта структурная формула глюкозы правильно описывает порядок соединения атомов в этой молекуле, но ничего не говорит об их пространственном расположении. Как видно из этой формулы, в молекуле глюкозы все вторичные атомы углерода, в составе групп CHOH , связаны с четырьмя разными заместителями, т. е. являются асимметрическими. Молекула с 4 асимметрическими атомами углерода может существовать в форме $2^4 = 16$ оптических изомеров. Точная конфигурация всех атомов углерода в природной глюкозе была установлена в конце XIX в. немецким химиком Э. Фишером (1852–1919):



D-(+)-глюкоза

Знак в скобках в названии углевода обозначает направление вращения плоскости поляризации света: (+) обозначает правое вращение: природная глюкоза — правовращающая. Буква *D* перед знаком вращения означает, что асимметрический атом углерода, наиболее удаленный от альдегидной группы, имеет такую же конфигурацию (т. е. направление связей с заместителями), что и *D*-глицериновый альдегид, структура которого приведена выше. Углеводы с противоположной конфигурацией относят к *L*-ряду:



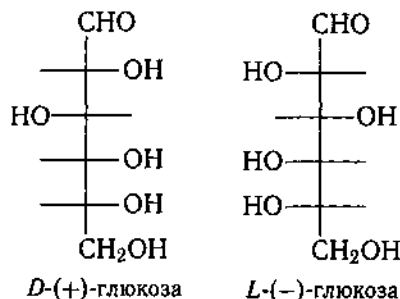
D-(+)-глюкоза

L-(-)-глюкоза

Молекулы *D*- и *L*-глюкозы являются энантиомерами, т. е. зеркальными отражениями друг друга. Как и глюкоза, большинство природных углеводов относится к *D*-ряду.

В органической химии при записи стереохимических формул углеводов и оптически активных аминокислот часто используют так называемые проекции Фишера,

в которых асимметрические атомы углерода и атомы водорода при них могут не изображаться:



Некоторые химические свойства глюкозы не соответствуют линейной структуре альдегидспирта. Так, в отличие от алифатических альдегидов, глюкоза не присоединяет гидросульфит натрия NaHSO_3 . Кроме того, при взаимодействии глюкозы с метанолом в присутствии соляной кислоты образуется монометилловый эфир: это означает, что одна из групп OH глюкозы резко отличается по химической активности от остальных. Линейная структура не может объяснить все эти экспериментальные факты. Для этого потребовалось представление о циклической структуре.

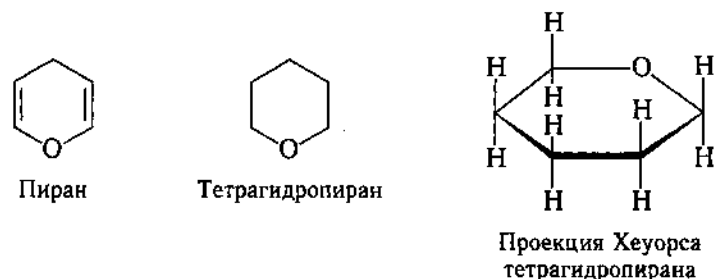
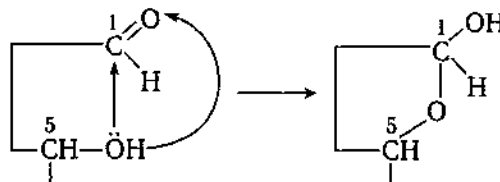


Рис. 10.3. Пиран — основа шестичленного цикла моносахаридов

Впервые идея о циклической структуре углеводов была высказана еще в XIX в., однако только в 1920-х годах английский химик У. Хеурс (1883–1950) детально описал циклическое строение глюкозы. Согласно Хеурсу, альдегидная форма глюкозы в водном растворе находится в равновесии с циклической, которая образуется в результате присоединения одной из гидроксигрупп к карбонильной группе. Атом водорода группы OH при пятом атоме углерода перемещается к атому кислорода альдегидной группы CH=O , а между атомами C-1 и C-5 устанавливается связь через атом кислорода с образованием шестичленного цикла:



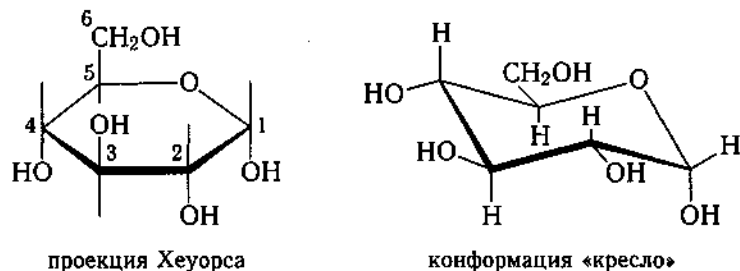
Полученный шестичленный цикл с атомом кислорода именуют пиранозным, так как в его основе лежит циклическая структура гидрированного гетероцикла пирана (рис. 10.3).

Циклические структуры углеводов принято изображать в так называемой проекции Хеурса, которая основана на шестичленном цикле, в правом верхнем углу которого записывают атом кислорода. Заместители при асимметрических атомах углерода, находящиеся в проекции Фишера справа от углеродного скелета, в проекции Хеурса изображают снизу от плоскости цикла (рис. 10.4).



Рис. 10.4. Образование циклической формы глюкозы и ее проекция Хеурса

Шестичленный цикл в проекции Хеурса выглядит плоским, однако на самом деле он может принимать различные формы (конформации): наиболее энергетически выгодной является конформация «кресло»:

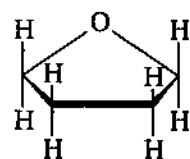
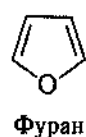


В результате образования цикла первый атом углерода — тот, который входил в состав альдегидной группы, становится асимметрическим и может иметь две конфигурации, которые отличаются положением атома Н и группы ОН. Таким образом, у глюкозы существует два циклических изомера — их называют α - и β -формами. В проекции Хеурса группа ОН у первого атома углерода β -формы находится сверху от плоскости кольца, а у α -формы — снизу.

В твердом состоянии глюкоза находится в циклической форме. Кристаллическая глюкоза, выделенная из водного раствора, состоит только из α -формы, в кристаллах, полученных из раствора в пиридине, содержится только β -форма. При растворении кристаллов глюкозы в воде обе циклические формы обратимо превращаются в линейную, и в водном растворе устанавливается равновесие между всеми тремя формами глюкозы, причем подавляющая часть молекул находится в циклических формах. Изомеры, находящиеся в состоянии равновесия друг с другом, называют *таутомерами*, а изомерия между циклическими и линейной формой глюкозы — пример *таутомерии*.

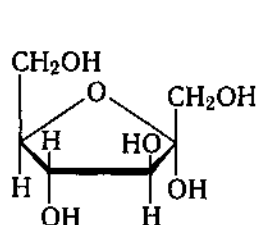
Другой широко распространенный моносахарид — *фруктоза*, изомер глюкозы. Она содержится в сладких плодах и входит в состав дисахарида сахарозы и полисахарида инулина, гидролиз которого служит источником фруктозы. По физическим свойствам фруктоза подобна глюкозе.

Как и глюкоза, фруктоза может существовать в линейной и циклических формах. Фруктоза представляет собой кетогексозу, т.е. кетонспирт с пятью гидроксильными группами, причем карбонильная группа находится в положении 2 в углеродном скелете. Циклические формы фруктозы образуются при взаимодействии группы OH при пятом атоме углерода с карбонильной группой. В состав полученного цикла входят 5 атомов, его называют фуранозным, так как он имеет отношение к гетероциклу фурану (рисунки 10.5 и 10.6).

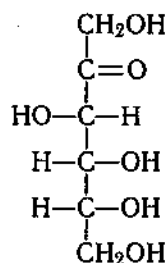


Проекция Хеуорса
тетрагидрофурана

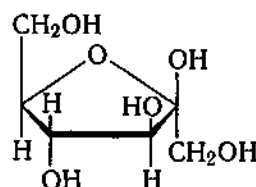
Рис. 10.5. Фуран — основа пятичленного цикла моносахаридов



α -D-фруктоза



линейная форма
D-фруктозы

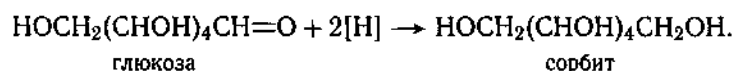


β -D-фруктоза

Рис. 10.6. Линейная и циклические формы фруктозы

Химические свойства моносахаридов довольно разнообразны: имея в своем составе два типа функциональных групп, они проявляют черты как спиртов, так и карбонильных соединений и, кроме того, имеют специфические, характерные только для них свойства. Мы рассмотрим химические свойства моносахаридов на примере глюкозы.

Реакции альдегидной группы. При восстановлении альдегидной группы глюкозы образуется шестиатомный спирт *сорбит*:

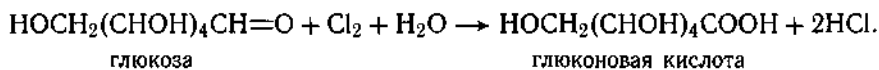


глюкоза

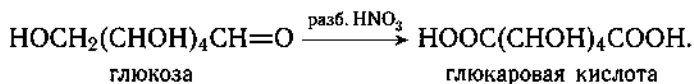
сорбит

Восстановление проводят с помощью NaBH_4 или водородом в присутствии катализаторов — переходных металлов.

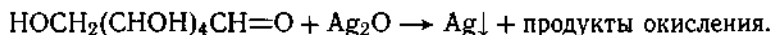
При окислении глюкозы хлорной или бромной водой альдегидная группа превращается в карбоксильную и образуется *глюконовая кислота*:



Более сильные окислители, такие как азотная кислота, окисляют не только альдегидную, но и первичную спиртовую группу с образованием двухосновной кислоты — глюкаровой:



В щелочной среде глюкоза окисляется оксидом серебра (реакция «серебряного зеркала») и при нагревании гидроксидом меди (II). Эти реакции используют для качественного обнаружения глюкозы, однако процесс окисления протекает сложно, с образованием смеси продуктов, поэтому стехиометрическое уравнение в этом случае не пишут, а ограничиваются схемами:

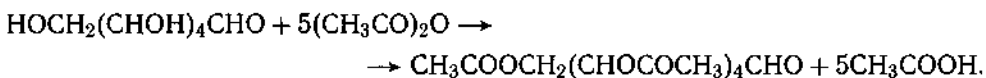


Среди других продуктов образуется соль глюконовой кислоты.

Углеводы, вступающие в такие реакции, называют *восстанавливающими*. Глюкоза — восстанавливающий моносахарид.

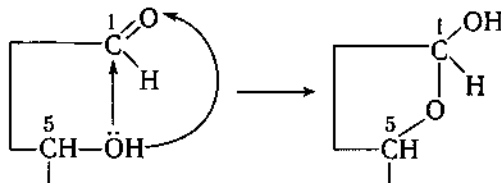
Глюкоза не вступает в некоторые реакции, характерные для альдегидов, например в реакцию присоединения с NaHSO_3 .

Реакции гидроксильных групп. Как многоатомный спирт, глюкоза может образовывать полные простые и сложные эфиры по всем пяти гидроксильным группам. Так, с избытком уксусного ангидрида образуется пентаацетат глюкозы:



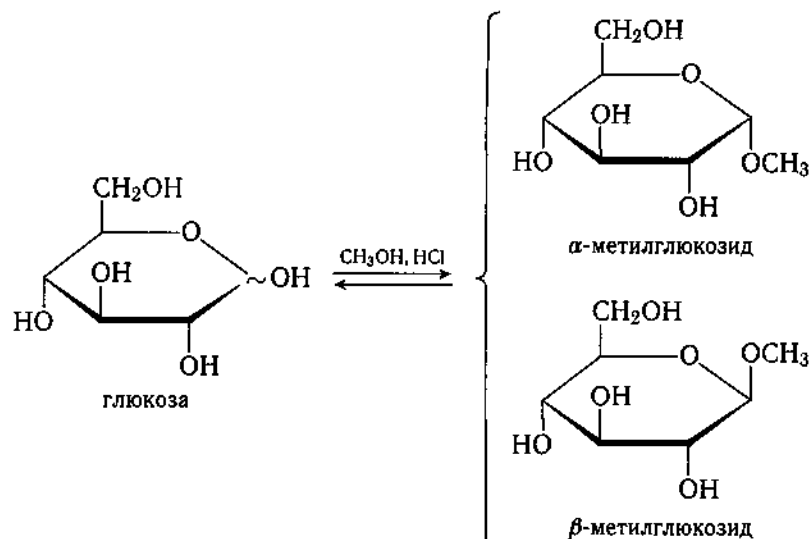
Важное биологическое значение имеют сложные эфиры неорганических кислот и глюкозы, в частности фосфаты. Так, 6-фосфат глюкозы образуется на первой стадии *гликолиза* — превращения глюкозы в живых организмах.

Мы уже упоминали, что одна из групп ОН глюкозы резко отличается по химической активности от остальных. Это — гидроксил при первом атоме углерода в циклической форме, он входит в состав полуацетальной группы, образующейся при присоединении спирта к альдегиду:



Полуацетальный гидроксил в циклической форме глюкозы называют *гликозидным*. Полуацетали могут реагировать с молекулами спирта, превращаясь в ацетали. По-

этому глюкоза реагирует со спиртами в присутствии кислот, превращаясь в простые эфиры, называемые глюкозидами²:



Реакцию проводят, пропуская сухой хлороводород в раствор глюкозы в метаноле. Механизм реакции таков, что как из α -, так и из β -глюкозы образуется смесь оптических изомеров — α - и β -глюкозидов.

У глюкозидов отсутствует гликозидный гидроксил и поэтому цикл не может раскрываться с образованием линейной формы.

Как и все ацетали, глюкозиды легко гидролизуются разбавленными кислотами; это означает, что реакция их образования обратима. Гидролиз глюкозидов может протекать также под действием ферментов, в этом случае он носит специфический характер. Например, фермент α -глюкозидаза расщепляет только α -глюкозидную связь, но не действует на β -глюкозиды.

Кислотное и ферментативное расщепление глюкозидов играют важную роль при гидролизе олиго- и полисахаридов, который происходит в живых организмах или используется в промышленных процессах для получения моносахаридов.

В разбавленных растворах щелочей происходит обратимая изомеризация глюкозы, связанная с изменением конфигурации атомов углерода C-1 и C-2. При этом преимущественно образуется фруктоза. Благодаря такому равновесию фруктоза способна проявлять качественные реакции, свойственные глюкозе. Например, фруктоза, несмотря на отсутствие альдегидной группы, вступает в реакцию «серебряного зеркала».

Для глюкозы и других углеводов характерны реакции разложения на более простые органические вещества под действием микроорганизмов. Эти реакции называют брожением; их используют для производства пищевых продуктов, алкогольных напитков и консервирования.

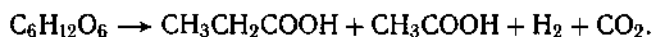
² В общем случае, простые эфиры моносахаридов называют *гликозидами*.

Многие молочные продукты, такие как простокваша, йогурт или сыр, образуются путем брожения с участием молочнокислых бактерий. При этом одна молекула глюкозы превращается в две молекулы молочной кислоты:



Молочнокислое брожение играет важную роль при квашении капусты и силосовании кормов. Кислотная среда, образующаяся при брожении, тормозит рост бактерий и увеличивает срок хранения продуктов.

При брожении углеводов могут образоваться и другие кислоты. Так, характерный вкус швейцарского сыра обусловлен образованием пропионовой кислоты. Она образуется под действием пропионовокислых бактерий, суммарное уравнение процесса имеет вид



Другой вид брожения — маслянокислое — приводит к порче пищевых продуктов, вспучиванию банок с консервами. При образовании масляной кислоты из глюкозы выделяется большое количество газов:

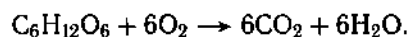


Из растительных продуктов с высоким содержанием углеводов, производят алкогольные напитки. В присутствии дрожжей происходит спиртовое брожение глюкозы, которая постепенно превращается в этиловый спирт:



Некоторые виды дрожжей живут на ягодах винограда, из которого делают вино.

В биохимии человека основная функция глюкозы — энергетическая. Окисление глюкозы в клетках — один из источников энергии живых организмов. Эта реакция может проходить как с участием кислорода, так и без него. В присутствии кислорода (в аэробных условиях) глюкоза полностью окисляется до углекислого газа и воды:



Формально эта реакция противоположна реакции фотосинтеза. При отсутствии кислорода, т. е. в анаэробных условиях глюкоза превращается в молочную кислоту: уравнение реакции — такое же, как при молочнокислом брожении.

Приведенные уравнения реакций окисления показывают только конечный результат, но не дают полного представления о сложности этих процессов. В действительности каждая реакция включает более десяти стадий, причем все они требуют участия биологических катализаторов — ферментов.

При окислении глюкозы энергия непосредственно не выделяется в окружающую среду, а расходуется на синтез специального вещества — аденозинтрифосфата (АТФ), которое служит «резервуаром» для хранения энергии. При аэробном окислении одной молекулы глюкозы образуется 32 молекулы АТФ, тогда как при анаэробном — только две. Аэробное окисление под действием кислорода энергетически намного более выгодно, чем анаэробное. При последующем гидролизе синтезированного АТФ запасенная энергия может быть израсходована для осуществления других реакций в организме.

Соединения, содержащие небольшое число остатков моносахаридов (от двух до десяти), называют *олигосахаридами*. Они составляют промежуточную группу между моно- и полисахаридами. Простейшие олигосахариды содержат два остатка, их называют *дисахаридами*.

Образование дисахаридов возможно благодаря тому, что в циклических формах моносахаридов есть гликозидный гидроксил, способный реагировать со спиртами в присутствии кислот, и есть другие спиртовые группы OH, которые могут взаимодействовать с гликозидным гидроксидом. В результате образуется вода, а остатки углеводов связываются между собой, образуя молекулу дисахарида (рис. 10.7).

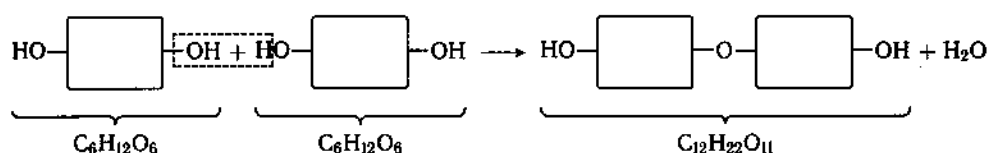


Рис. 10.7. Схема образования дисахарида из моносахаридов

Образование дисахарида из моносахарида с участием гликозидной группы OH напоминает образование простого эфира (рис. 10.8).

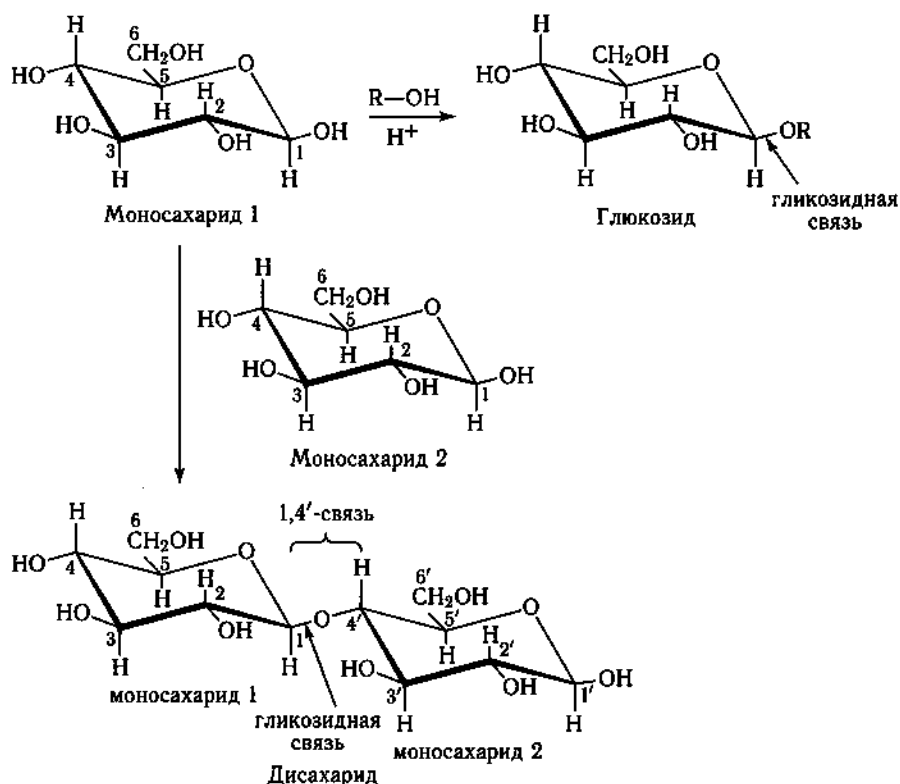


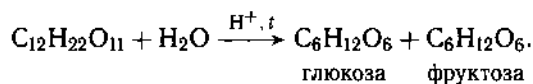
Рис. 10.8. Образование дисахарида из моносахарида происходит по такому же механизму, что и образование простого эфира

Существует два типа связывания моносахаридных остатков между собой: 1) за счет гликозидной группы ОН одной молекулы и спиртовой группы ОН другой молекулы; 2) с использованием гликозидных гидроксильных групп обеих молекул. Дисахариды первого типа называют восстанавливающими, так как в их составе сохраняется один гликозидный гидроксил, и у них возможно таутомерное равновесие с линейной альдегидной формой, которая способна вступать в реакции окисления. В дисахаридах второго типа равновесие с линейной формой отсутствует, и они не проявляют восстановительных свойств — их называют невосстанавливающими.

Наиболее распространенные природные дисахариды — *сахароза, мальтоза, целлобиоза и лактоза*. Все они образованы двумя остатками гексоз и являются изомерами состава $C_{12}H_{22}O_{11}$, однако их строение различно.

Молекула сахарозы состоит из двух циклов: шестичленного (остатка α -D-глюкозы) и пятичленного (остатка β -D-фруктозы), соединенных за счет гликозидных групп ОН глюкозы и фруктозы. Чистая сахароза представляет собой кристаллы белого цвета. Обычный сахар, который получают экстракцией из сахарной свеклы или сахарного тростника, — это почти чистая сахароза. Неочищенный сахар содержит до 98% сахарозы и имеет коричневый цвет из-за присутствия патоки.

Для всех дисахаридов характерна реакция гидролиза в кислотной среде или под действием ферментов. При гидролизе сахарозы образуются глюкоза и фруктоза:



Сахароза проявляет свойства многоатомных спиртов: она реагирует с гидроксидом кальция с образованием сахарата кальция. В отличие от глюкозы, в молекуле сахарозы нет альдегидной группы, поэтому она не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра — т.е. не вступает в реакцию «серебряного зеркала». Сахароза — невосстанавливающий дисахарид.

Сахароза — один из главных источников углеводов в пище человека. Она содержится в молоке и практически во всех сладких пищевых продуктах. Как и глюкоза, она прекрасно растворима в воде, поэтому легко переносится по организму. В желудке сахароза расщепляется на простые углеводы, которые затем поступают в клетки, где подвергаются окислению.

Сахароза является источником энергии, которая при избыточном потреблении запасается в виде жиров. При полном окислении 1 г сахарозы выделяется около 4 ккал энергии. Поэтому довольно часто для создания сладкого вкуса используют заменители сахара, например белок аспартам $C_{14}H_{18}O_5N_2$. Благодаря более сильному сладкому вкусу 1 г аспартама может заменить до 200 г сахарозы. В отличие от обычного сахара, его заменители практически не влияют на энергию организма.

Полисахариды — это высокомолекулярные углеводы, полимеры, которые можно рассматривать как продукт поликонденсации моносахаридов. В длинных полисахаридных цепях остатки моносахаридов связаны между собой гликозидными связями, которые образованы одной гликозидной и одной спиртовой группой ОН. В растительных полисахаридах в гликозидных связях участвуют спиртовые группы при атомах углерода С-4 и С-6, а в животных — еще и С-2, С-3. Концевые остатки моносахаридов практически не влияют на свойства полимеров, поэтому полисахариды не проявляют восстановительных свойств.

Свойства полисахаридов, как и любых полимеров, определяются не только природой мономерного звена (моносахарида), но и пространственной организацией полимерной цепи. Полисахаридные цепи бывают линейными и разветвленными. Степень разветвления сильно влияет на физические и химические свойства. Все полисахариды не имеют определенного состава. Полимерные цепи различных молекул одного и того же вещества отличаются друг от друга числом мономерных остатков, поэтому для характеристики полимеров используют понятие средней молекулярной массы.

Мы рассмотрим три наиболее распространенных в природе полисахарида — крахмал, гликоген, целлюлозу. Все они образованы остатками *D*-глюкозы, их структурное звено описывается формулой $C_6H_{10}O_5$, а общая формула — $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Крахмал имеет растительное происхождение. Он образуется в растениях при фотосинтезе и накапливается в корнях, клубнях и семенах. Зерна риса и пшеницы содержат 60–80% крахмала, клубни картофеля — 15–20%. По внешнему виду крахмал представляет собой мелкозернистый порошок белого цвета, нерастворимый в холодной воде. В горячей воде крахмал набухает, образуя вязкий раствор, называемый клейстером. Охлажденный клейстер можно использовать в качестве клея.

Крахмал представляет собой смесь двух полисахаридов — амилозы (~ 20–30%) и амилопектина (~ 70–80%). Оба полисахарида содержат связанные между собой остатки α -глюкозы, но отличаются формой молекул и типом связи. В амилозе остатки глюкозы связаны между собой (1 → 4)-гликозидными связями, полисахаридная цепь имеет линейную структуру (рис. 10.9).

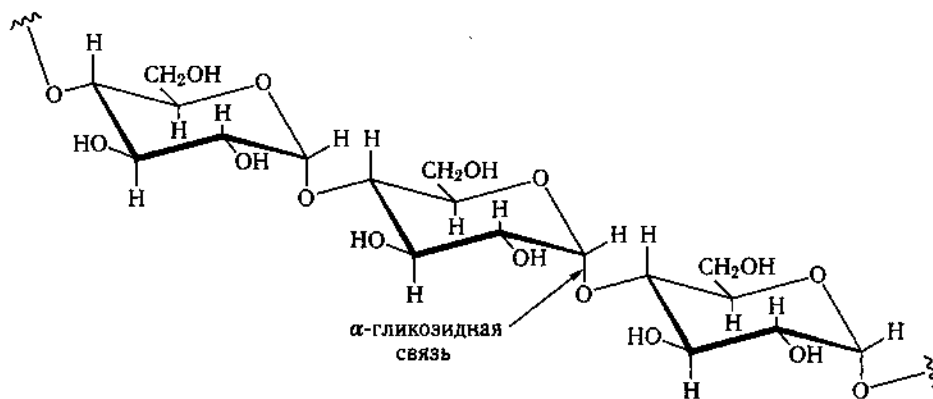


Рис. 10.9. Фрагмент полисахаридной цепи амилозы

Линейные молекулы амилозы содержат 200–300 углеводных остатков, ее молекулярная масса — несколько десятков тысяч. Молекула амилозы свернута в спираль, на каждый виток которой приходится шесть моносахаридных звеньев. Внутри спирали имеется канал диаметром около 0,5 нм, в котором могут располагаться подходящие по размеру молекулы, например I_2 . Комплекс амилозы с иодом имеет синий цвет, что используется для качественного обнаружения как иода, так и крахмала.

Амилопектин имеет разветвленное строение: остатки глюкозы в нем связаны не только (1 → 4), но и (1 → 6)-гликозидными связями (рис. 10.10). Он состоит

из гораздо более крупных молекул, чем амилоза: число остатков в них составляет несколько десятков тысяч, а молекулярная масса — несколько миллионов.

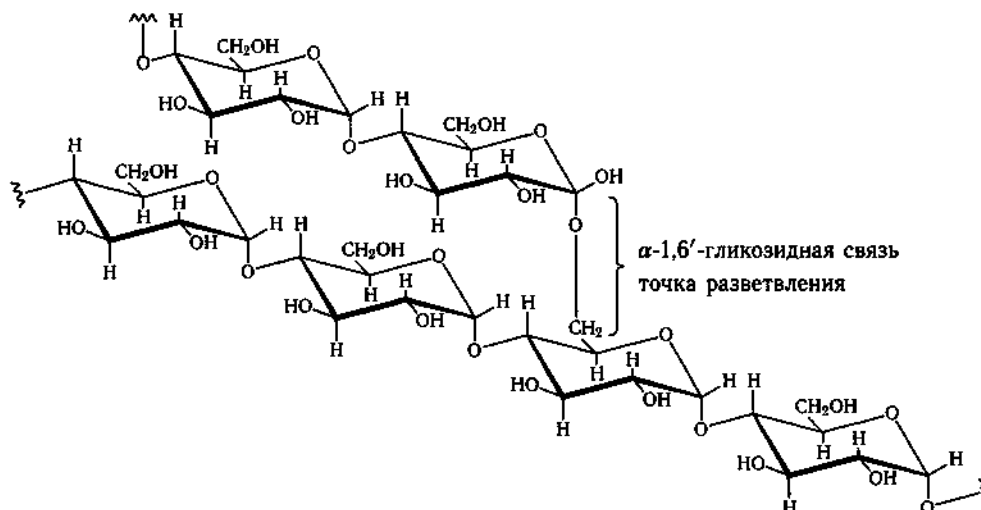
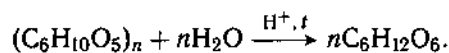


Рис. 10.10. Фрагмент полисахаридной цепи амилопектина

Оба компонента крахмала гидролизуются под действием ферментов или при нагревании в кислой среде. При этом образуется ряд промежуточных продуктов. Конечный продукт гидролиза — глюкоза:



Реакция гидролиза имеет важное промышленное значение, поскольку из глюкозы затем получают этанол, молочную кислоту, ацетон и другие ценные продукты.

Крахмал в составе хлеба, картофеля, риса, кукурузы и др. — главный источник углеводов в нашем рационе питания. В промышленности его также используют для производства кондитерских и кулинарных изделий, для склеивания бумаги и тканей. В аналитической химии крахмал применяют в качестве индикатора на иод. Для этой цели лучше подходит чистая амилоза, так как она дает более интенсивное окрашивание.

Гликоген — животный аналог крахмала. По строению он похож на амилопектин, но имеет большее разветвление цепей. Сильное разветвление облегчает отщепление отдельных остатков глюкозы, поэтому гликоген гидролизуетс^я значительно легче, чем крахмал: в кислой среде гликоген количественно разлагается до глюкозы. Средняя молекулярная масса гликогена очень велика — она может достигать ста миллионов.

В животных организмах гликоген играет роль резервного источника энергии. В стрессовых ситуациях, при физическом или умственном напряжении гликоген легко превращается в глюкозу, окисление которой дает быстрый приток энергии, необходимой организму.

Целлюлоза (клетчатка) — основное вещество растительных клеток. Древесина на 50% состоит из целлюлозы, а хлопок и лен — это почти чистая целлюлоза.

Подобно амилозе, молекулы целлюлозы состоят только из линейных цепей, но, в отличие от нее содержат остатки не α -, а β -глюкозы, соединенные (1 $\rightarrow$ 4)-гликозидными связями (рис. 10.11).

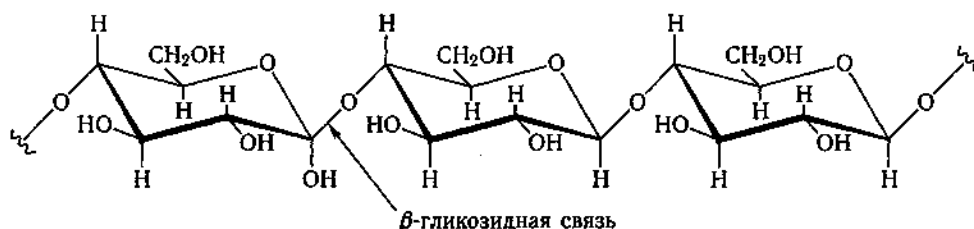


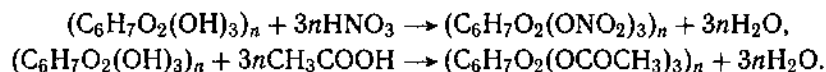
Рис. 10.11. Фрагмент линейной цепи целлюлозы

К тому же молекулы целлюлозы гораздо более длинные: они содержат десятки тысяч остатков глюкозы и могут достигать в длину 6–8 мкм. Молекулярная масса целлюлозы может достигать нескольких миллионов.

Природная целлюлоза обладает высокой механической прочностью, устойчива к действию многих химических веществ и почти ни в чем нерастворима. Это объясняется тем, что линейные молекулы целлюлозы с помощью множества водородных связей между группами OH объединяются в волокна диаметром до 0,1 мкм. Эти волокна можно разглядеть с помощью электронного микроскопа. Растворители не могут попасть внутрь волокон и оторвать молекулы друг от друга.

Целлюлоза растворима в аммиачном растворе гидроксида меди (II) (реактиве Швейцера). Концентрированные серная и фосфорная кислоты также растворяют целлюлозу, однако в этом случае растворение сопровождается частичным гидролизом.

По химическим свойствам целлюлоза — это многоатомный спирт. Для нее характерны реакции образования простых и сложных эфиров. Каждое структурное звено молекулы целлюлозы $C_6H_{10}O_5$ содержит по три группы OH (чтобы выделить их, структурное звено записывают как $C_6H_7O_2(OH)_3$), которые могут реагировать с азотной и уксусной кислотой с образованием сложных эфиров. При избытке реагентов образуются полные сложные эфиры — тринитрат и триацетат:



Все нитраты целлюлозы горючи и взрывчаты. Особенно взрывоопасен тринитрат (техническое название — пироксилин). При обработке эфиром пироксилин превращается в желеобразную массу, из которой после испарения растворителя получают бездымный порох. Из ацетатов целлюлозы готовят лаки, негорючую киноплёнку и ацетатное волокно.

Бумага также состоит из целлюлозы. Бумага представляет собой тонкий слой волокон клетчатки, проклеенных между собой и спрессованных для создания гладкой поверхности. Для производства бумаги целлюлозу выделяют из древесины, растворяя различные примеси, содержащиеся в древесине, в водном растворе гидросульфита кальция. Освобожденную от примесей целлюлозу отделяют фильтрованием. Отходы бумажного производства содержат моносахариды, поэтому их можно использовать как сырье для получения этилового спирта.

Таким образом, основное применение целлюлоза находит в промышленности. В силу химической устойчивости целлюлозы ее биохимическая роль не так велика, как у глюкозы и крахмала.

Коротко о главном

1. Введение электроотрицательного атома О в молекулы органических соединений приводит к образованию полярных связей С—О и О—Н. Соединения со связью О—Н образуют межмолекулярные водородные связи. Все кислородсодержащие соединения кипят и плавятся при более высокой температуре, чем соответствующие углеводороды. Соединения, содержащие небольшое число атомов углерода, как правило, хорошо растворимы в воде. Для многих кислородсодержащих соединений характерны слабые кислотные свойства. Основные классы кислородсодержащих соединений — спирты, альдегиды и кетоны, карбоновые кислоты и их функциональные производные. Взаимные переходы между этими классами — это окислительно-восстановительные процессы.
2. **Спирты** — производные углеводородов, в которых один или несколько атомов Н замещены на группу —ОН. Низшие спирты — полярные соединения, их молекулы связаны водородными связями. Спирты — очень слабые кислоты (слабее воды). Отщепление воды от спиртов может приводить к алкенам (внутримолекулярная дегидратация) или простым эфирам (межмолекулярная дегидратация). При окислении первичных спиртов образуются альдегиды и карбоновые кислоты. Качественная реакция на многоатомные спирты — синее окрашивание со свежесажженным $\text{Cu}(\text{OH})_2$.
3. **Фенолы** — органические вещества, в которых группа —ОН связана с бензольным кольцом. Фенолы — более сильные кислоты, чем спирты. Реакции электрофильного замещения в бензольном кольце протекают у них значительно легче, чем у ароматических углеводородов.
4. **Альдегиды и кетоны** — органические соединения, в которых имеется карбонильная группа $>\text{C}=\text{O}$. В кетонах она связана с двумя углеводородными радикалами, в альдегидах — с одним или двумя атомами водорода. По окислительно-восстановительным свойствам альдегиды и кетоны занимают промежуточное положение между спиртами и карбоновыми кислотами: при их восстановлении образуются спирты, при окислении альдегидов — карбоновые кислоты. Альдегиды и кетоны — химически активные соединения, наиболее типичны для них реакции присоединения по связи $\text{C}=\text{O}$, а также реакции конденсации и замещения. Альдегиды, в отличие от кетонов, окисляются Ag_2O в аммиачном растворе (реакция «серебряного зеркала») и свежесажженным $\text{Cu}(\text{OH})_2$.
5. **Карбоновые кислоты** — соединения, содержащие карбоксильную группу — COOH . На физические и химические свойства карбоновых кислот большое влияние оказывают прочные межмолекулярные водородные связи. Карбоновые кислоты проявляют свойства слабых кислот ($\text{p}K_a \sim 3\text{--}6$); электроноакцепторные группы в молекуле увеличивают силу кислоты, а электронодонорные — уменьшают ее. При замещении группы —ОН в карбоновых кислотах различными группами образуются функциональные производные кислот — ангидриды, хлорангидриды, сложные эфиры и др. В химические реакции может вступать не только карбоксильная группа, но и углеводородный радикал.

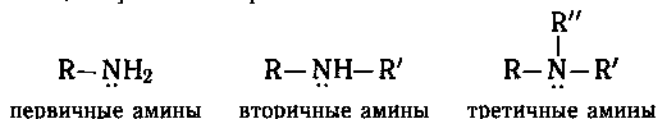
6. *Сложные эфиры* RCOOR' — функциональные производные карбоновых кислот, в которых группа —OH замещена группой $\text{—OR}'$. Они образуются при взаимодействии кислот или их производных со спиртами. Сложные эфиры — летучие жидкости (у них нет водородных связей), часто с приятным запахом. При гидролизе сложных эфиров образуются кислота и спирт.
7. *Липиды* — жироподобные вещества, в молекулах которых присутствуют одновременно гидрофильные и гидрофобные группы. К липидам относятся жиры и масла — сложные эфиры трехатомного спирта глицерина и высших карбоновых кислот. В организме липиды служат источником энергии и являются строительным материалом для клеточных мембран.
8. *Углеводы* $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$ составляют основную часть органического вещества на Земле. В растениях они образуются в результате фотосинтеза. Углеводы входят в состав клеток и тканей всех организмов, где служат источником энергии, строительным материалом клеток растений, являются компонентами биологически активных веществ. Простейшие углеводы (*моносахариды*) содержат от 3 до 6 атомов углерода. К ним принадлежат рибоза $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$, фруктоза и глюкоза ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$). Молекулы моносахаридов содержат несколько групп —OH , а также альдегидную или кетонную группы. Моносахариды — кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. В растворах имеется таутомерное равновесие между линейной и циклическими формами моносахаридов.
9. *Дисахариды* (например, сахароза $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) — продукты конденсации двух моносахаридов. *Полисахариды* состоят из остатков большого числа моносахаридов. Важнейшие природные полисахариды — крахмал, гликоген и целлюлоза, их общая формула $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$. Их полимерные цепи состоят из остатков глюкозы; в целлюлозе цепи — только линейные, в крахмале и гликогене — разветвленные. Крахмал имеет растительное происхождение, гликоген — животный аналог крахмала, целлюлоза — основное вещество растительных клеток. При полном гидролизе природных полисахаридов образуется глюкоза.

В отличие от кислородсодержащих соединений, для которых характерны слабые кислотные свойства, многие азотсодержащие соединения проявляют свойства слабых оснований. Это объясняется меньшей полярностью связи N—H по сравнению со связью O—H.

Азот — третий по распространенности элемент в живых системах после углерода и кислорода. Азотсодержащие соединения — белки и нуклеиновые кислоты — играют ключевую биологическую роль в человеческом организме.

§ 11.1. АМИНЫ

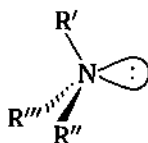
Амины — это органические производные аммиака, в которых атомы водорода частично или полностью замещены углеводородными радикалами. В зависимости от того, сколько атомов водорода в аммиаке замещено радикалами, различают первичные, вторичные и третичные амины:



В отличие от других классов органических соединений, в аминах понятия «первичный», «вторичный», «третичный» связаны не с типом углеродного атома, а со степенью замещения атомов водорода при атоме азота. Существуют также органические аналоги солей аммония — это четвертичные соли типа $[\text{R}_4\text{N}]^+\text{Cl}^-$. Четвертичные аммонийные основания $[\text{R}_4\text{N}]^+\text{OH}^-$ представляют собой твердые кристаллические вещества, растворимые в воде, т. е. являющиеся щелочами. Их часто используют в лабораторной практике для осаждения крупных анионов.

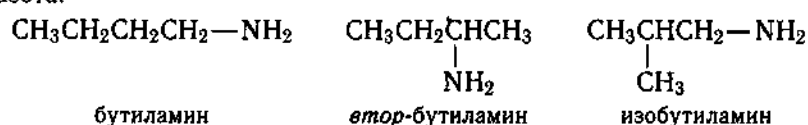
В зависимости от природы радикалов, амины могут быть алифатическими (предельными и непредельными), алициклическими, ароматическими или смешанными. Общая формула предельных алифатических аминов $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}\text{N}$.

Строение. Атом азота в молекулах аминов находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Три из четырех гибридных орбиталей участвуют в образовании σ -связей N—C и N—H, на четвертой орбитали находится неподеленная электронная пара, которая обуславливает основные свойства аминов:

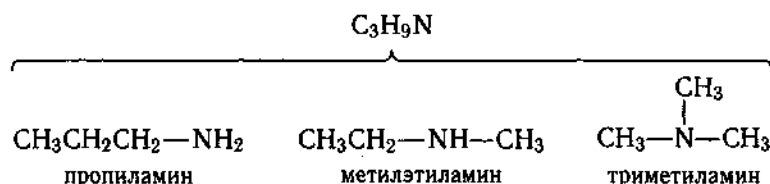


Электронодонорные заместители (предельные углеводородные радикалы) увеличивают электронную плотность на атоме азота и усиливают основные свойства аминов, поэтому вторичные амины — более сильные основания, чем первичные, поскольку два радикала создают на атоме азота большую электронную плотность, чем один. В третичных аминах важную роль играет пространственный фактор: три радикала затрудняют взаимодействие атома азота с другими молекулами, поэтому основность третичных аминов меньше, чем первичных или вторичных (см. табл. П.4.2 в приложении).

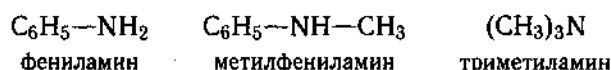
Изомерия аминов связана со строением углеродного скелета и с положением атома азота:



Кроме того, первичные, вторичные и третичные амины, содержащие одинаковое число атомов углерода, изомерны между собой, например:

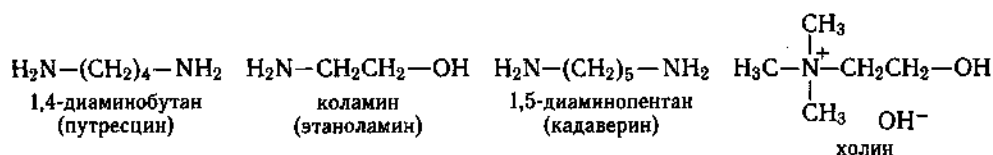


Названия аминов обычно производят, перечисляя углеводородные радикалы (в алфавитном порядке) и добавляя суффикс «-амин», например:

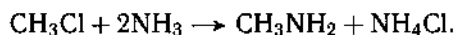


Физические свойства. Метиламин, диметиламин и триметиламин при обычных условиях — газы, средние члены ряда предельных аминов — жидкости, высшие — твердые вещества. Между молекулами аминов в жидкой фазе образуются слабые водородные связи, поэтому температуры кипения аминов выше, чем у соответствующих углеводородов.

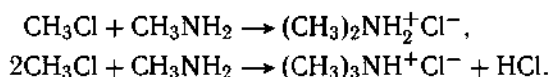
Амины также образуют слабые водородные связи с водой, поэтому низшие амины хорошо растворимы в воде, по мере увеличения углеродного скелета растворимость в воде уменьшается. Запах метиламина напоминает аммиак, триметиламин пахнет селедкой (он присутствует в селедочном рассоле), а диамины путресцин и кадаверин, образующиеся при распаде аминокислот, имеют очень неприятный «трупный» запах. К числу биогенных аминов, т. е. образующихся в организме в результате обмена веществ, относится аминспирт коламин (этанолламин) и его производное — холин, встречающийся в свободном виде в грибах, картофеле, яичном желтке. Холин действует на организм человека, понижая кровяное давление.



Основной способ **получения аминов** — алкилирование аммиака, которое происходит при нагревании алкилгалогенидов с аммиаком:

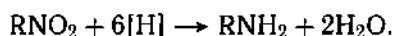


При избытке алкилгалогенида полученный первичный амин также может вступать в реакцию алкилирования, превращаясь во вторичный или третичный амин, например:



Практически в таких реакциях получается смесь солей первичного, вторичного и третичного аминов, из которой амины выделяют под действием щелочи и разделяют путем перегонки.

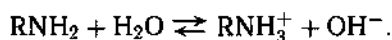
Первичные амины получают восстановлением нитросоединений по схеме:



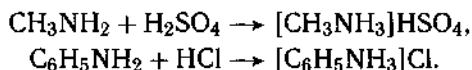
Для восстановления используют цинк или железо в кислой среде, алюминий в щелочной среде или непосредственно водород в газовой фазе. Первичные амины образуются также при восстановлении органических цианидов алюмогидридом лития LiAlH_4 :



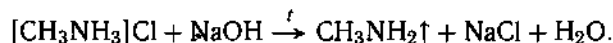
Химические свойства. 1. Благодаря наличию электронной пары на атоме азота, все амины обладают основными свойствами, причем предельные амины — более сильные основания, чем аммиак (табл. 11.1). Водные растворы аминов имеют щелочную реакцию:



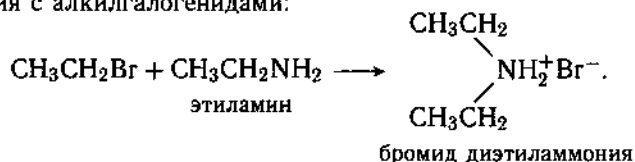
Амины в чистом виде или в растворах взаимодействуют с кислотами, образуя соли, которые являются аналогами солей аммония:



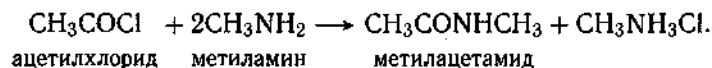
Соли аминов — твердые вещества, хорошо растворимые в воде и плохо растворимые в неполярных органических растворителях. Щелочи превращают соли аминов в свободные амины подобно тому, как из солей аммония щелочи вытесняют аммиак:



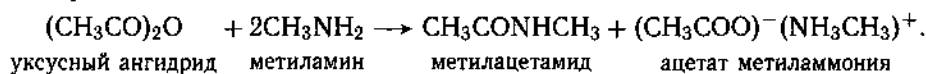
Неподеленная электронная пара атома азота обуславливает еще два свойства аминов — их нуклеофильность и способность играть роль лигандов в комплексных соединениях. Амины — слабые нуклеофилы. Они вступают в реакции нуклеофильного замещения с алкилгалогенидами:



а также хлорангидридами:



и ангидридами кислот:

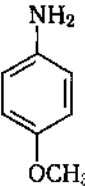
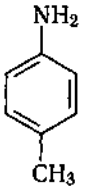
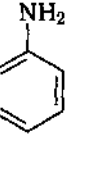
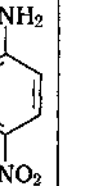


С ионами переходных металлов амины образуют комплексы подобно аммиаку:

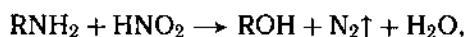


Неподеленная пара электронов амина в этих комплексах занимает свободную орбиталь во внешнем слое центрального атома, образуя донорно-акцепторную связь.

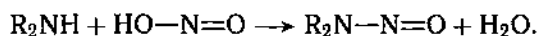
Таблица 11.1. Показатели основности аминов и аммиака: $\text{RNH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{RNH}_3^+ + \text{OH}^-$, $\text{p}K_b = -\lg([\text{RNH}_3^+][\text{OH}^-]/[\text{RNH}_2])$

Предельный амин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	CH_3NH_2	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	NH_3
$\text{p}K_b$	3,27	3,38	4,20	4,76
Ароматический амин				
$\text{p}K_b$	8,71	8,93	9,42	13,02

Первичные и вторичные амины реагируют с азотистой кислотой HNO_2 , образуя нитриты при добавлении нитрита натрия к разбавленной соляной кислоте. Первичные амины под действием азотистой кислоты превращаются в спирты:

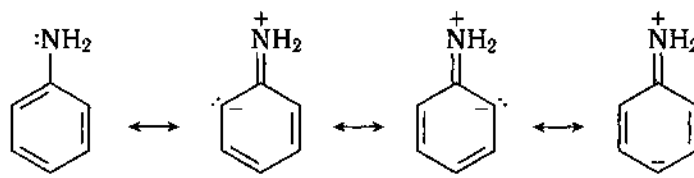


вторичные амины с азотистой кислотой дают N-нитрозамины — маслянистые жидкости с характерным запахом:



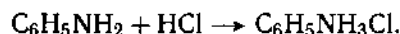
Третичные алифатические амины с азотистой кислотой не реагируют. Таким образом, азотистая кислота — реагент, позволяющий определять тип амина.

Ароматические амины по свойствам во многом отличаются от предельных. Рассмотрим эти отличия на примере простейшего ароматического амина — анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. В молекуле анилина неподеленная электронная пара атома азота взаимодействует с π -электронной системой бензольного кольца. Данное взаимодействие можно описать следующими предельными (резонансными) структурами:

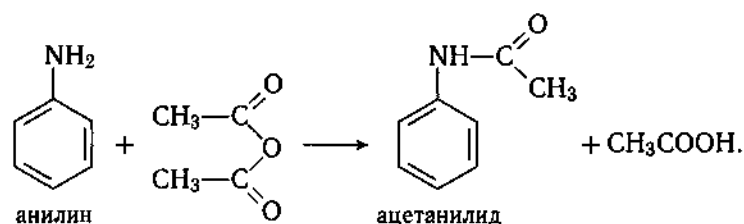


Эти структуры показывают, что электронная пара частично переходит в бензольное кольцо, при этом на атоме азота появляется частичный положительный заряд, и основные свойства аминогруппы уменьшаются. Анилин и другие ароматические амины

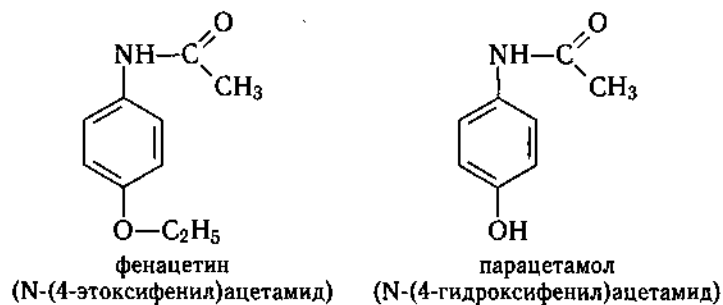
ны — значительно более слабые основания, чем алифатические амины (табл. 11.1). Так, водный раствор анилина не дает окраски с фенолфталеином — это значит, что в нем практически нет ионов OH^- . Тем не менее, анилин способен реагировать с сильными кислотами, образуя соли фениламмония $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ — кристаллические вещества, которые растворимы в воде, но нерастворимы в неполярных органических растворителях:



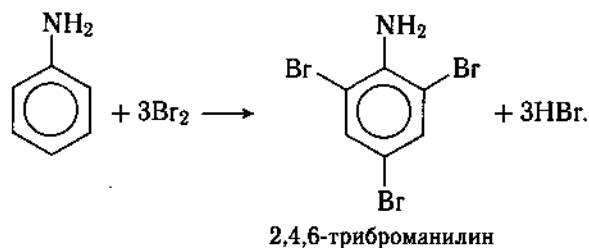
Ароматические амиды, подобно алифатическим, вступают в реакции алкилирования и ацилирования по атому азота. Так, при энергичном встряхивании эмульсии анилина в воде с уксусным ангидридом выделяются бесцветные кристаллы ацетанилида. Через некоторое время все содержимое пробирки застывает, превращаясь в густую массу, состоящую из этого вещества и уксусной кислоты:



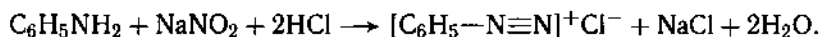
Ацетанилид обладает жаропонижающим действием и раньше использовался в медицине. В настоящее время на смену ему пришли более эффективные и менее токсичные препараты, например, фенацетин и парацетамол



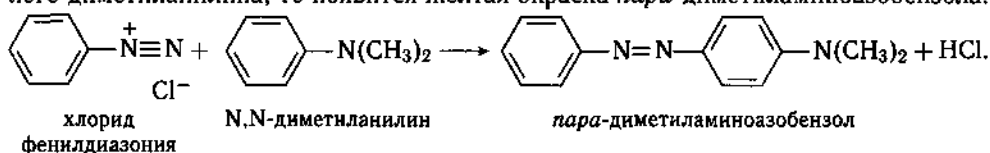
В бензольном кольце анилина электронная плотность повышена за счет неподеленной пары атома азота, причем наиболее сильно — в положениях 2, 4 и 6 (*орто*- и *пара*-) по отношению к аминогруппе. Благодаря этому анилин весьма активен в реакциях электрофильного замещения в бензольном кольце. Он легко бромруется даже под действием бромной воды, давая белый осадок 2,4,6-триброманилина:



Действие азотистой кислоты на ароматические амины происходит иначе, чем в случае алифатических аминов. Если к охлажденному льдом раствору анилина, подкисленному соляной кислотой, медленно, по каплям добавлять охлажденный раствор нитрита натрия, то происходит образование диазосоединения — хлорида фенилдиазония:

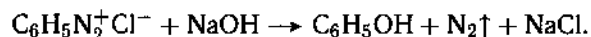


Эта реакция носит название *диазотирования*, ее проводят в кислотной среде, необходимой для образования свободной азотистой кислоты. Соли диазония бесцветны, хорошо растворимы в воде. В виде кристаллов они неустойчивы и легко разлагаются. Если раствор хлорида фенилдиазония по каплям прибавить к раствору солянокислого диметиланилина, то появится желтая окраска *пара*-диметиламиноазобензола:



Это вещество принадлежит к классу ароматических азосоединений, в которых два ароматических фрагмента соединены группировкой $-\text{N}=\text{N}-$ и образуют единую π -электронную систему, благодаря чему возникает яркая окраска. Многие азосоединения используются как красители. Реакцию образования азосоединений из солей диазония называют *азосочетанием*.

При нагревании щелочных растворов солей диазония выделяется азот и образуется фенол:



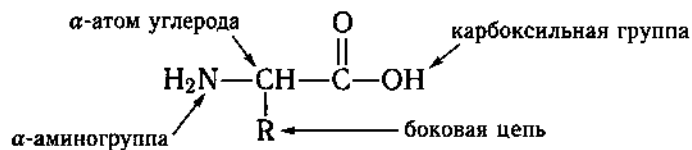
Анилин легко окисляется различными окислителями с образованием ряда соединений, поэтому он темнеет при хранении. При действии хлорной извести $\text{Ca}(\text{Cl})\text{OCl}$ на водный раствор анилина появляется интенсивное фиолетовое окрашивание. Это — качественная реакция на анилин.

Благодаря высокой химической активности анилин служит исходным веществом в синтезе разнообразных красителей, лекарственных препаратов, пластмасс.

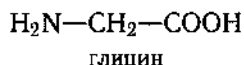
§ 11.2. АМИНОКИСЛОТЫ

Многие биологически активные молекулы содержат несколько химически различных функциональных групп, способных взаимодействовать между собой или с функциональными группами других молекул. Вы уже знакомы с глюкозой, которая проявляет свойства как многоатомных спиртов, так и альдегидов. Другой важный пример бифункциональных природных соединений — аминокислоты. В состав аминокислот входят аминогруппа $-\text{NH}_2$ и карбоксильная группа $-\text{COOH}$.

Наибольшее значение для биохимии имеют так называемые α -аминокислоты, у которых обе функциональные группы связаны с одним и тем же атомом углерода. Общая формула α -аминокислот:



где R — атом водорода или группа атомов. Простейшая аминокислота — глицин, или аминокислотная кислота:



Аминокислоты содержат аминогруппу, которая имеет основной характер, и карбоксильную группу, которая проявляет кислотные свойства, следовательно они являются амфотерными соединениями. Их амфотерные свойства проявляются даже без участия посторонних веществ. Группа COOH может отщеплять ион водорода H^+ , а группа NH_2 — присоединять его, поэтому в молекуле происходит перенос протона и образуется двойной (биполярный) ион: N-конец молекулы заряжен положительно, а C-конец — отрицательно (рис. 11.1).

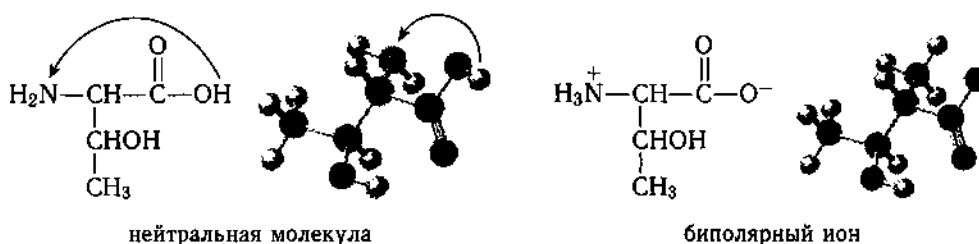


Рис. 11.1. Образование биполярного иона аминокислоты треонина

В виде биполярных ионов аминокислоты существуют в твердом виде и в водном растворе.

Физические свойства аминокислот характерны для веществ с ионным типом связи: они представляют собой твердые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде и мало растворимые в органических растворителях. Многие из них имеют сладкий вкус.

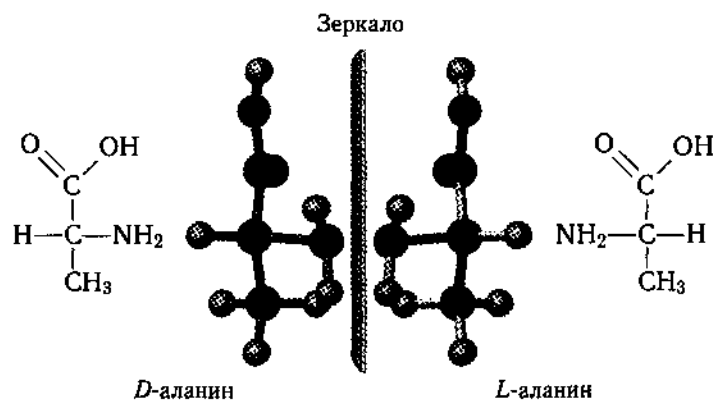
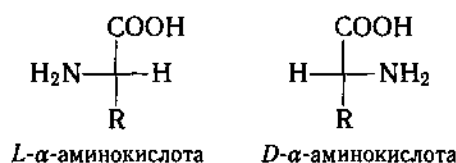


Рис. 11.2. Оптические изомеры аланина

Изомерия. В молекулах всех α -аминокислот, кроме глицина, есть хотя бы один асимметрический атом углерода, поэтому каждая аминокислота может существовать в виде двух оптических изомеров (энантиомеров) (рис. 11.2).

Природные аминокислоты. В состав белков животных организмов входят α -аминокислоты с одной и той же конфигурацией α -атома углерода — *L*-аминокислоты¹:

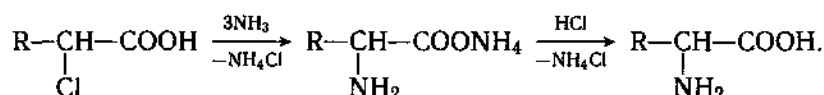


Все они имеют тривиальные названия и перечислены в табл. П.7 в приложении.

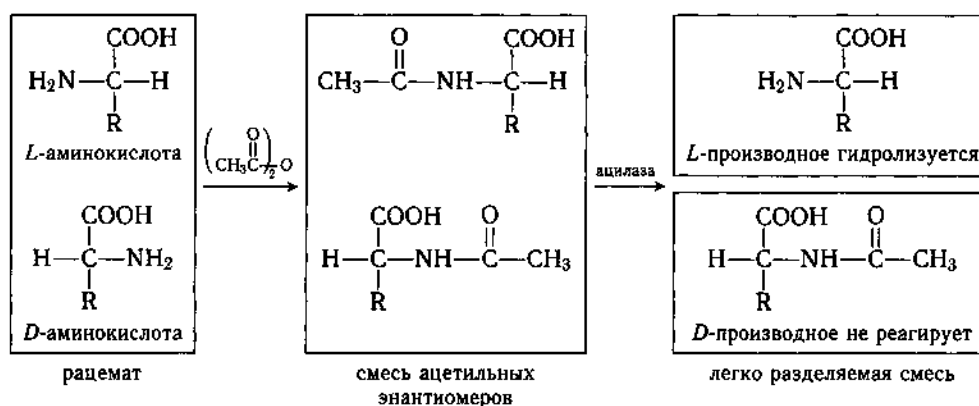
Все природные аминокислоты можно разделить на следующие основные группы:

- 1) *гомологи глицина* — аланин, валин, лейцин, изолейцин;
- 2) *серосодержащие* аминокислоты — цистеин, метионин;
- 3) *аминокислоты с алифатической гидроксильной группой* — серин, треонин;
- 4) *ароматические* аминокислоты — фенилаланин, тирозин, триптофан;
- 5) *аминокислоты с кислотным радикалом* — аспарагиновая и глутаминовая кислоты;
- 6) *аминокислоты с амидной группой* — аспарагин, глутамин;
- 7) *аминокислоты с основным радикалом* — гистидин, лизин, аргинин.

Получение аминокислот. Природные *L*-аминокислоты получают гидролизом белков. Их можно также синтезировать из галогенпроизводных карбоновых кислот по схеме:



однако в этом случае получается эквимольная смесь *L*- и *D*-изомеров — так называемый рацемат, не обладающий оптической активностью. Для разделения эту смесь ацилируют уксусным ангидридом и обрабатывают ферментом ацилазой, который гидролизует только ацетильное производное аминокислоты *L*-ряда:



¹ Биологи до сих пор не смогли достоверно объяснить причины такой избирательности. Одна из моделей, объясняющих этот эффект, основана на явлении асимметрического автокатализа.

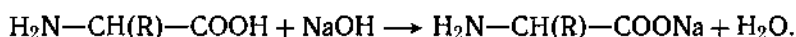
Из полученной смеси *L*-аминокислоту экстрагируют раствором кислоты, в котором ацетильное производное нерастворимо. При последующем гидролизе оставшегося ацетильного производного можно получить чистую *D*-аминокислоту.

Химические свойства. В водных растворах аминокислоты существуют в различных формах в зависимости от pH среды. В кислых растворах они находятся преимущественно в протонированной, а в щелочных — в ионизованной форме. В нейтральном растворе большая часть молекул представляет собой биполярный ион:

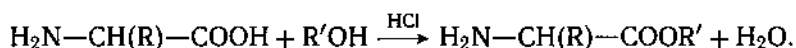


Значение pH, при котором суммарный заряд положительных и отрицательных ионов аминокислоты равен 0, называют изоэлектрической точкой данной аминокислоты (см. табл. П.7 в приложении). У большинства аминокислот она соответствует слабокислой среде (от 5,0 до 6,3). Аспарагиновая и глутаминовая кислота имеют преимущественно кислотный характер (две группы $-\text{COOH}$, одна $-\text{NH}_2$), их изоэлектрические точки находятся в кислотной области. У аминокислот основного характера, например лизина (одна группа $-\text{COOH}$, две $-\text{NH}_2$) изоэлектрическая точка сдвинута в щелочную область.

Химические свойства аминокислот определяются их функциональными группами. Как кислоты, они нейтрализуются основаниями:

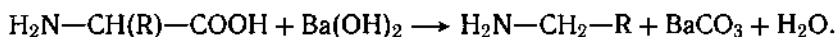


Они могут реагировать со спиртами в присутствии газообразного хлороводорода, превращаясь в сложный эфир (точнее, в хлороводородную соль эфира):



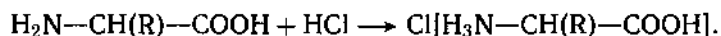
Сложные эфиры аминокислот не имеют биполярной структуры, поэтому они хорошо растворимы в органических растворителях и, в отличие от аминокислот, летучи.

Как и другие органические кислоты, аминокислоты могут декарбоксилироваться в присутствии щелочей:

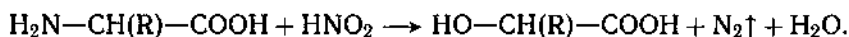


В организме этот процесс происходит с участием ферментов декарбоксилаз и приводит к образованию аминов, выполняющих некоторые биологические функции.

Как амины, аминокислоты взаимодействуют с сильными кислотами:

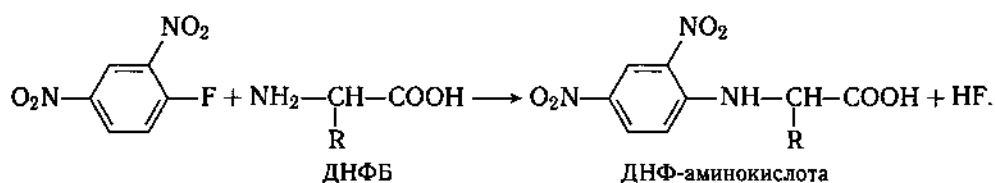


Подобно первичным аминам, аминокислоты реагируют с азотистой кислотой, при этом аминогруппа замещается на гидроксогруппу, а аминокислота — в гидроксикислоту:



Измерение объема выделившегося азота позволяет определить количество аминокислоты (метод Ван-Слайка).

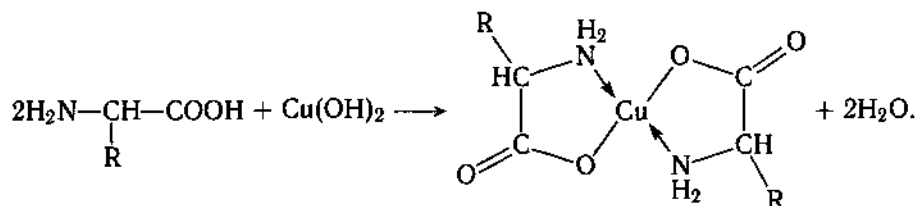
Свободная аминогруппа — это не только основание, но и нуклеофил. В качестве такового она может реагировать с 2,4-динитрофторбензолом (ДНФБ, реактивом Сенгера), замещая атом фтора при бензольном кольце:



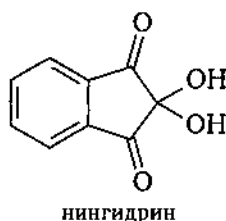
При этом образуются окрашенные в желтый цвет динитрофенильные производные (ДНФ-аминокислоты), растворимые в органических растворителях. Эту реакцию используют для идентификации аминокислот хроматографическими методами.

Специфические свойства отдельных аминокислот могут быть связаны с наличием дополнительных функциональных групп в радикале R.

Качественные реакции. Обладая несколькими электронодонорными группами, α -аминокислоты способны к комплексообразованию. Со свежеприготовленным гидроксидом меди (II) они реагируют аналогично этиленгликолю, образуя хелатные комплексы синего цвета:



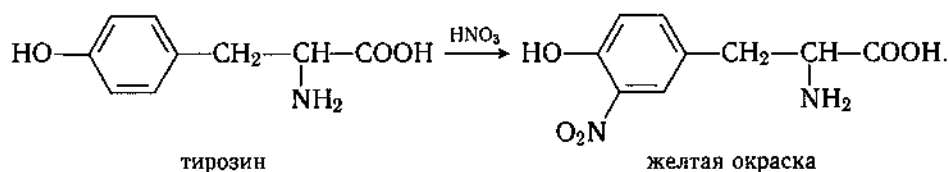
Эта реакция может служить качественной на α -аминокислоты. Кроме нее, для обнаружения аминокислот используют очень чувствительную реакцию с органическим веществом *нингидрином*:



Со всеми α -аминокислотами, независимо от состава боковой цепи, нингидрин образует продукты сине-фиолетового цвета. Данную реакцию можно применять для

анализа отпечатков пальцев, так как выделения кожи всегда содержат небольшие количества аминокислот.

Существуют и некоторые специфические качественные реакции. Так, например, при нагревании ароматических и гетероциклических аминокислот с концентрированной азотной кислотой происходит нитрование в кольцо и образуются соединения, окрашенные в желтый цвет:



Эту реакцию называют *ксантопротеиновой* (от греч. *ксантос* — желтый).

При нагревании раствора цистеина с ацетатом свинца $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ в щелочной среде выпадает черный осадок сульфида свинца PbS . С помощью этой реакции можно доказать наличие остатков цистеина в белках.

Биологическое значение. В живых организмах аминокислоты выполняют множество функций. Они являются структурными элементами пептидов, белков и других природных соединений, например антибиотиков. Некоторые аминокислоты выполняют сигнальные функции, т. е. химическим способом передают сигналы между соседними клетками. Кроме того, аминокислоты — это жизненно важные компоненты пищи. Некоторые из них принимают участие в обмене веществ, например служат донорами азота.

§ 11.3. ПЕПТИДЫ И ПОЛИПЕПТИДЫ

Самое важное свойство α -аминокислот — их способность к конденсации друг с другом. Формально этот процесс выглядит следующим образом²: группа COOH одной молекулы может реагировать с группой NH_2 другой молекулы. При этом отщепляется молекула воды и образуется продукт, в котором остатки аминокислот связаны *пептидной связью* $-\text{CO}-\text{NH}-$ (рис. 11.3).

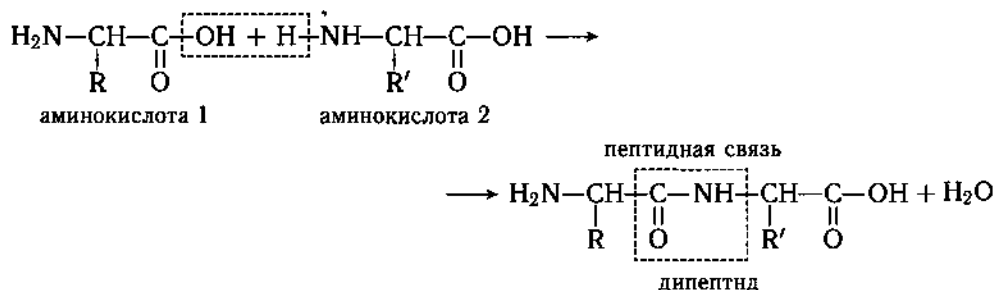


Рис. 11.3. Формальная схема образования пептидной связи

²На самом деле, аминокислоты не реагируют друг с другом. Для синтеза пептидов из аминокислот используют специальные методы, включающие активацию одних и защиту других функциональных групп.

Продукт реакции называют дипептидом. Как и аминокислоты, он также содержит две функциональные группы — NH_2 и COOH — может реагировать еще с одной молекулой аминокислоты, образуя трипептид. Процесс удлинения пептидной цепи может происходить многократно и приводить к веществам с очень большой молекулярной массой — полипептидам. Природные полипептиды называют белками.

Число пептидов, которые могут быть построены из 20 природных аминокислот, огромно. Теоретически можно получить 20^n пептидов, содержащих n аминокислотных остатков. Таким образом, может существовать 400 дипептидов, 8000 трипептидов и т. д. При $n = 62$ число возможных пептидов превосходит число атомов во Вселенной (10^{80}).

Пептидная связь $-\text{CO}-\text{NH}-$ между остатками аминокислот имеет амидный характер. Все четыре атома пептидной связи и два соседних с ней атома углерода расположены в одной плоскости (рис. 11.4). Атом углерода пептидной связи находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Неподделенная электронная пара атома азота вступает в сопряжение с π -электронами двойной связи $\text{C}=\text{O}$. Сопряженная система содержит 4 электрона и смещена к электроотрицательному атому кислорода. Распределение электронной плотности можно представить с помощью резонансных структур (рис. 11.4).

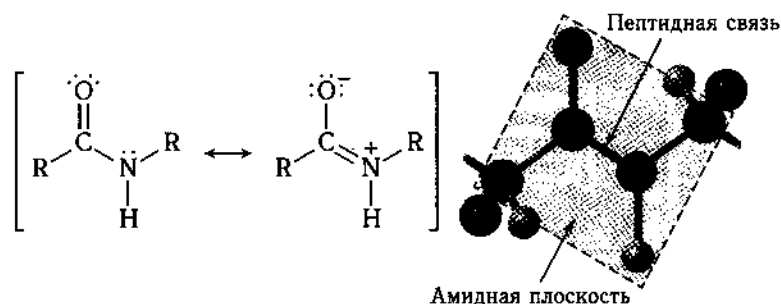


Рис. 11.4. Строение пептидной связи

Наличие сопряжения препятствует вращению вокруг связи $\text{C}-\text{N}$, поэтому пептидная связь представляет собой достаточно жесткую плоскую структуру.

У всех пептидов полипептидная цепь имеет неразветвленное строение и состоит из чередующихся фрагментов $-\text{CONH}-$ и $-\text{CH}(\text{R})-$ (рис. 11.5).

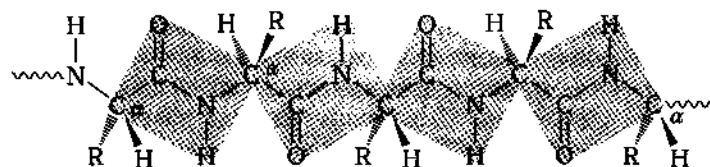


Рис. 11.5. Пептидная цепь

Тот конец цепи, на котором находится аминогруппа, называют N-концом, а противоположный, где есть карбоксильная группа — C-концом. Формулы пептидов обычно записывают так, что свободная аминогруппа находится слева (на N-конце цепи), а свободная карбоксильная группа — справа (на C-конце). Структуру пептидов, содержащих большое число остатков аминокислот, записывают в сокращенном виде с использованием одно- или трехбуквенных обозначений (см. табл. П.7 Приложения).

Молекулы пептидов несимметричны, поэтому их свойства зависят не только от того, какие аминокислоты входят в их состав, но и в каком порядке они связаны друг с другом. Так, например, Gly-Ala и Ala-Gly — это разные дипептиды.

Гидролиз. Главное свойство всех пептидов — способность к гидролизу. При гидролизе происходит полное или частичное расщепление пептидной цепи и образуются более короткие пептиды с меньшей молекулярной массой или α -аминокислоты, составляющие цепь. Анализ продуктов полного гидролиза позволяет установить аминокислотный состав пептида. Полный гидролиз происходит при длительном нагревании пептида с концентрированной соляной кислотой. Для анализа образовавшуюся смесь аминокислот пропускают через хроматографическую колонку. Различные аминокислоты движутся через колонку с разной скоростью, поэтому в колонке происходит их разделение. Количество аминокислот определяют спектрофотометрически, используя цветную реакцию с нингидрином (рис. 11.6). Типичный спектр приведен на рис. 11.7.

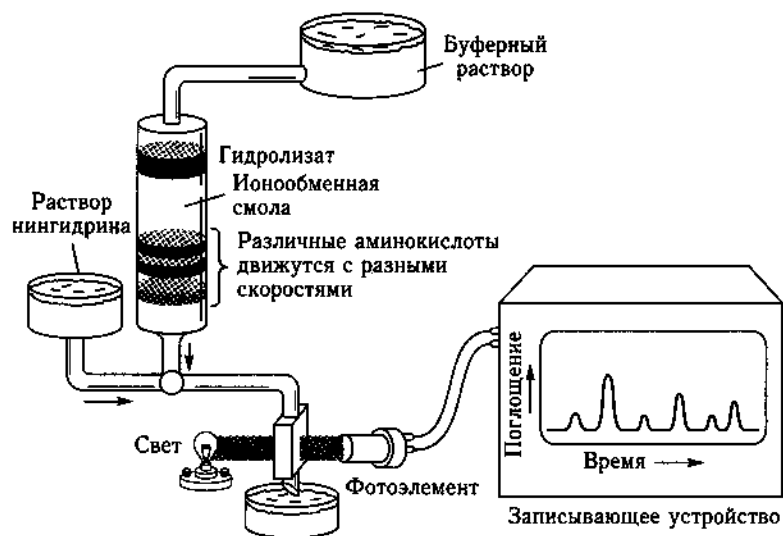


Рис. 11.6. Схема прибора для определения аминокислотного состава пептида

Последовательность аминокислот в цепи может быть установлена путем частичного гидролиза пептида. Для этого необходимо последовательно, одну за другой, отщеплять аминокислоты от одного из концов цепи и идентифицировать их. Расщепление пептидной связи может происходить в кислой или щелочной среде, а также под действием ферментов. Щелочной гидролиз практически не используется из-за того, что многие аминокислоты в этих условиях декарбоксилируются. Ферментативный гидролиз важен тем, что протекает селективно, т. е. позволяет расщеплять строго определенные участки пептидной цепи.

Для определения N-концевого аминокислотного остатка можно использовать реактив Сенгера (см. § 11.2). При реакции ДНФБ с пептидом динитрофенильный остаток связывается с N-концом, причем эта связь устойчива к действию кислот. При последующем полном кислотном гидролизе образуется смесь свободных аминокислот и ДНФ-производного N-концевой аминокислоты (рис. 11.8). Это производное экстрагируют эфиром и идентифицируют хроматографически.

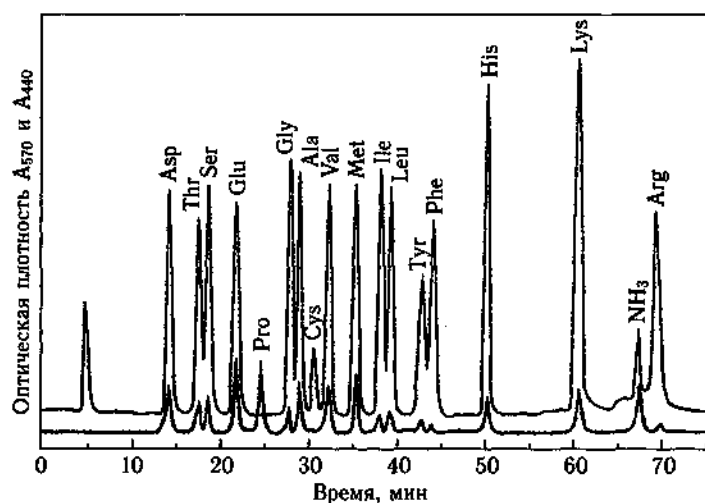


Рис. 11.7. Результаты спектрального анализа стандартной смеси аминокислот

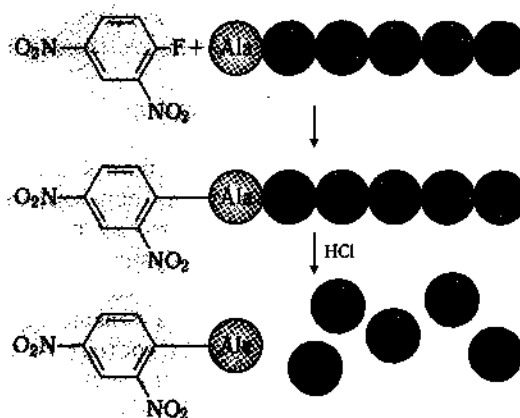
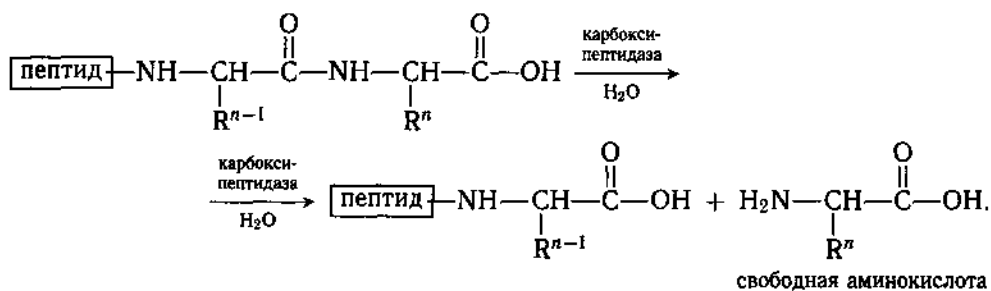


Рис. 11.8. Установление типа N-концевой аминокислоты

Основной метод определения типа С-концевой аминокислоты — ферментативный гидролиз. Для последовательного отщепления свободных аминокислот от С-конца пептидов используют ферменты класса карбоксипептидаз:



Биологическое значение. Пептиды содержатся во всех видах организмов. В отличие от белков, в состав небольших пептидов могут входить и аминокислоты D-ряда. Многие пептиды, состоящие даже из небольшого числа аминокислотных остатков, способны проявлять биологическую активность. Простейший из них — дипептид карнозин, который состоит из остатков β -аланина и гистидина. Трипептид глутатион относится к классу гормонов — веществ, регулирующих процессы жизнедеятельности. Этот гормон построен из глицина, цистеина и глутаминовой кислоты. Известны гормоны, содержащие 9 аминокислотных остатков, — вазопрессин и окситоцин. Вазопрессин повышает кровяное давление, а окситоцин стимулирует выделение молока молочными железами. Пентапептиды энкефалины содержатся в головном мозге животных и оказывают обезболивающее действие.

Полипептиды. Природные полипептиды с высокими значениями молекулярной массы (от 10 000 до десятков миллионов) называют белками. Белки входят в состав всех живых организмов. В человеческом организме они выполняют самые разнообразные функции. Упомянем только важнейшие из них.

1. Все химические реакции в живых организмах протекают в присутствии специальных катализаторов — *ферментов*. Все известные ферменты представляют собой белковые молекулы. Белки — очень эффективные и селективные катализаторы. Они ускоряют реакции в миллионы раз, причем для каждой реакции существует свой специальный фермент. Например, ферменты класса пепсинов участвуют в процессе пищеварения: в желудке они расщепляют пептидные связи в белках, поступающих с пищей.

Вещества, участвующие в катализируемой реакции, называют субстратами. Взаимодействие ферментов с субстратами осуществляется по принципу «ключ-замок», где роль замка выполняет активный центр фермента, а ключом является субстрат. Активный центр каждого фермента устроен таким образом, что в него может попасть только тот субстрат, который соответствует ему по размерам и энергии; с другими субстратами фермент реагировать не будет. Именно этим объясняется высокая селективность ферментативного действия белков.

2. Многие белки выполняют функции гормонов — веществ, регулирующих процессы жизнедеятельности. Простейшие гормоны состоят из остатков всего трех аминокислот, т. е. являются трипептидами. Гормон инсулин, который синтезируется в поджелудочной железе, состоит из 51 аминокислотного остатка и регулирует содержание сахара в крови. Другой известный гормон — соматотропин — является гормоном роста: он стимулирует рост костей, тканей и усиливает синтез белков.

3. Некоторые белки выполняют транспортные функции и переносят молекулы или ионы в места синтеза или накопления. Например, содержащийся в крови белок гемоглобин переносит кислород к тканям и уносит от них углекислый газ, а белок миоглобин запасает кислород в мышцах. Белки, входящие в состав клеточных мембран, образуют ионные каналы и помогают клеткам обмениваться ионами натрия и калия с окружающей средой.

4. Белки-рецепторы воспринимают и передают сигналы, поступающие от соседних клеток или из окружающей среды. Например, действие света на сетчатку глаза воспринимается белком родопсином.

5. Белки — это строительный материал клеток. Из них построены опорные, мышечные, покровные ткани. Они отвечают за поддержание формы и стабильности клеток и тканей. Например, основным компонентом мышечной ткани является белок миозин. Другой важный структурный белок — коллаген: на его долю при-

ходится около 25% от общего количества белков в организме. Он входит в состав кожи, сухожилий, кровеносных сосудов. Коллаген состоит из нескольких тысяч аминокислотных остатков; его молекула имеет форму тройной спирали.

6. Белки составляют часть иммунной системы организма, которая защищает его от возбудителей болезней. Связывание чужеродных веществ с целью их дальнейшей трансформации осуществляется с помощью специальных белков — антител.

Строение белков. Белки очень разнообразны по составу и строению, однако в их структуре есть общие черты. Для того, чтобы выполнять свои многочисленные функции, белки должны обладать главным свойством — сложностью. Как правило, сложные системы обладают иерархической структурой — это справедливо и для белков. По предложению датского биохимика Линдерстрема-Ланга (1896–1959), различают четыре уровня организации белковых молекул — первичную, вторичную, третичную и четвертичную структур.

В первую очередь, свойства белков зависят от того, в какой последовательности аминокислотные остатки соединяются друг с другом. Такую последовательность называют *первичной структурой* белка (рис. 11.9). Установление первичной структуры белков — важная научная задача.

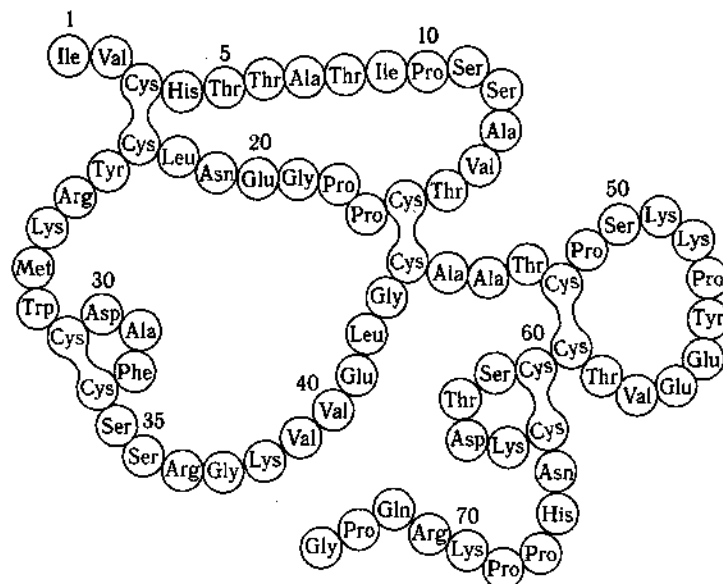


Рис. 11.9. Первичная структура белка

Ключевой этап определения структуры белка — расшифровка последовательности аминокислот в первичной структуре. Для этого белок сначала разделяют на полипептидные цепи (если их несколько), а затем анализируют аминокислотный состав цепей путем последовательного отщепления аминокислот. Это — чрезвычайно трудоемкая процедура, поэтому первичная структура надежно установлена только для достаточно простых белков.

Полипептидная цепь обычно свернута в спираль (у коллагена — тройная спираль) или приобретает складчатую форму. Так образуется *вторичная структура* белков. В спирали на одном витке укладываются четыре аминокислотных остатка.

Все радикалы R аминокислот находятся снаружи спирали. Между группами NH и CO, находящимися на соседних витках, образуются водородные связи, которые стабилизируют спираль. В складке полипептидная цепь растянута, ее участки располагаются параллельно друг другу и также удерживаются водородными связями. Большинство белков на одних участках содержит спирали, на других — складки.

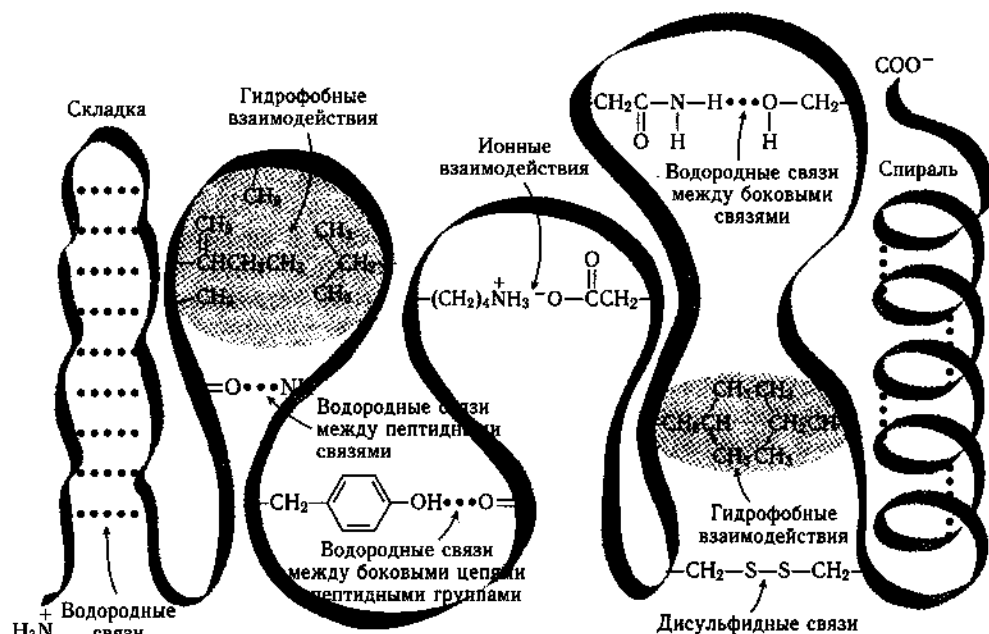


Рис. 11.10. Взаимодействия, формирующие третичную структуру белка

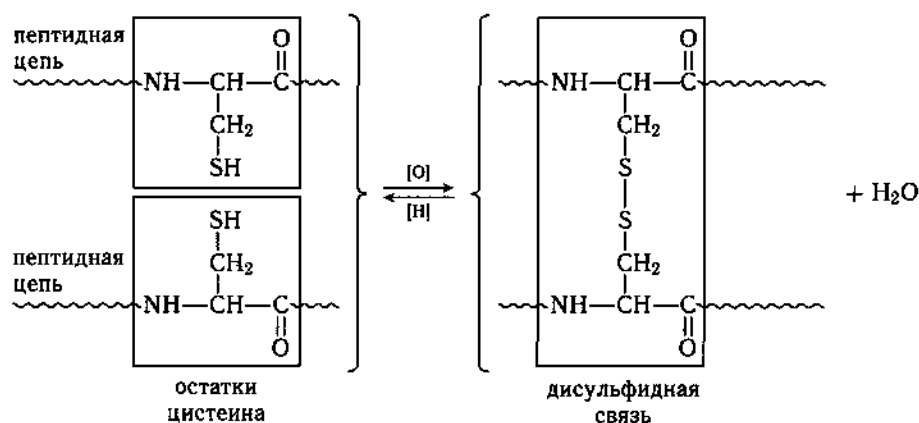


Рис. 11.11. Дисульфидная связь образуется при окислении цистеиновых остатков

Спираль или складки обычно имеют довольно большую длину и определенным образом скручены в пространстве. Порядок их размещения называют *третичной структурой* (рис. 11.10). Она образуется за счет дисульфидных связей (мостиков)

—S—S— между цистеиновыми остатками, находящимися в разных местах полипептидной цепи (рис. 11.11). Это напоминает сшивку изопреновых цепей в резине. В образовании третичной структуры участвуют также ионные взаимодействия противоположно заряженных групп NH_3^+ и COO^- и гидрофобные взаимодействия — ван-дер-ваальсово притяжение между гидрофобными углеводородными остатками.

Третичная структура — высшая форма пространственной организации белков. Однако, некоторые белки (например, гемоглобин) имеют *четвертичную структуру*, которая образуется за счет взаимодействия между разными полипептидными цепями.

Пространственную структуру белков анализируют, изучая данные рассеяния рентгеновского излучения (рентгеноструктурный анализ) или нейтронов (нейтронография). Часто применяют также спектроскопические методы, особенно для исследования структуры белков в водных растворах.

Химические свойства белков. Разрушение вторичной и третичной структуры белка с сохранением первичной структуры называют *денатурацией*. Она происходит при нагревании, изменении кислотности среды, действии излучения. В результате этих воздействий разрушаются химические связи, стабилизирующие вторичную и третичную структуры. Водородные связи разрушаются, под действием некоторых реагентов, например, мочевины; гидрофобные связи — при внесении в раствор поверхностно-активных веществ, дисульфидные связи — в присутствии восстановителей или солей свинца.

Денатурация бывает обратимой и необратимой. Обратный процесс называют ренатурацией. Необратимая денатурация может быть вызвана сильным нагреванием или образованием нерастворимых веществ. Денатурированные белки теряют свою биологическую активность.

Гидролиз белков — это необратимое разрушение первичной структуры в кислом или щелочном растворе с образованием аминокислот. Анализируя продукты гидролиза, можно установить количественный состав белков.

Для белков известны несколько качественных реакций. Все соединения, содержащие пептидную связь, дают фиолетовое окрашивание при действии на них солей меди (II) в щелочном растворе. Эту реакцию называют *биуретовой*. Белки, содержащие остатки ароматических аминокислот (фенилаланина, тирозина), дают желтое окрашивание при действии концентрированной азотной кислоты (*ксанто-протеиновая* реакция, см. § 11.2).

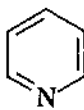
Белки жизненно необходимы любому организму и являются поэтому важнейшей составной частью продуктов питания. В процессе пищеварения белки под действием ферментов гидролизуются до аминокислот, которые служат исходным сырьем для синтеза других белков, необходимых данному организму. Существуют такие аминокислоты, которые организм не в состоянии синтезировать сам и приобретает их только с пищей. Эти аминокислоты называют *незаменимыми*. Из 20 аминокислот, составляющих белки, незаменимыми являются 8 (см. табл. П.7 в Приложении).

Существует возможность искусственного синтеза белков — для этого используют химические и микробиологические методы. В живой природе синтез белков происходит чрезвычайно быстро, всего за несколько секунд. Живые клетки — это хорошо организованные «фабрики», в которых четко налажена система поставки сырья (аминокислот) и технология сборки. Информация о первичной структуре всех белков организма содержится в дезоксирибонуклеиновой кислоте (ДНК).

§ 11.4. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

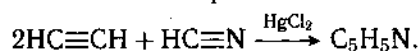
Гетероциклические соединения содержат в своих молекулах циклы, в образовании которых принимают участие неуглеродные атомы (гетероатомы). Гетероциклические соединения классифицируют по числу атомов в цикле и по типу гетероатома. Здесь мы рассмотрим только некоторые азотсодержащие гетероциклы, производные которых имеют важное биологическое значение.

Пиридин C_5H_5N — простейший шестичленный ароматический гетероцикл с одним атомом азота. Его можно рассматривать как аналог бензола, в котором одна группа CH заменена на атом азота:



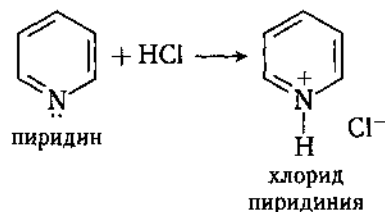
По электронному строению пиридин напоминает бензол. Все атомы углерода и атом азота находятся в sp^2 -гибридном состоянии. Шесть электронов (по одному от каждого атома), находящихся на негибридных орбиталях, образуют π -электронную ароматическую систему. Из трех гибридных орбиталей атома азота две вступают в образование σ -связей $C-N$, а третья содержит неподеленную пару электронов.

Пиридин — бесцветная жидкость, немного легче воды, с характерным неприятным запахом; с водой смешивается в любых отношениях. Пиридин выделяют из каменноугольной смолы, в которой его содержание составляет сотые доли процента. В лабораторных условиях пиридин можно синтезировать из синильной кислоты и ацетилена:

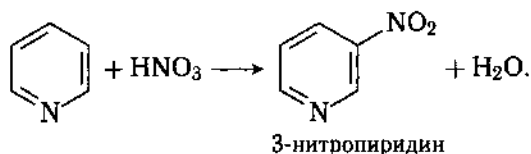


Химические свойства пиридина определяются наличием ароматической системы и атома азота с неподеленной электронной парой.

Основные свойства. Пиридин — более слабое основание, чем алифатические амины ($pK_b = 8,8$). Его водный раствор окрашивает лакмус в синий цвет. При взаимодействии пиридина с сильными кислотами образуются соли пиридиния:

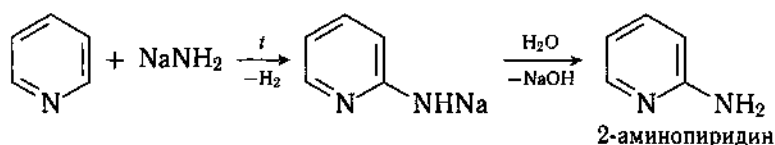


Ароматические свойства. Подобно бензолу, пиридин вступает в реакции электрофильного замещения, однако его активность в этих реакциях ниже, чем бензола. Пиридин нитруется при $300^\circ C$ с низким выходом:

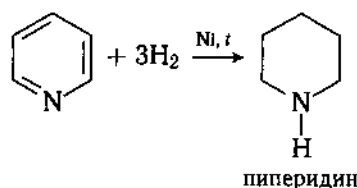


Атом азота в реакциях электрофильного замещения ведет себя как заместитель II-го рода, поэтому электрофильное замещение происходит в *мета*-положение.

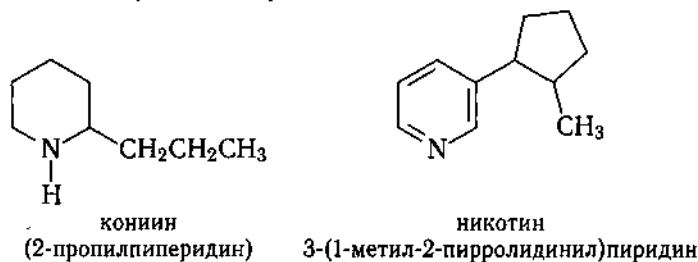
В отличие от бензола, пиридин способен вступать в реакции нуклеофильного замещения, поскольку атом азота оттягивает на себя электронную плотность из ароматической системы, и *орто-пара*-положения по отношению к атому азота обеднены электронами. Так, пиридин может реагировать с амидом натрия при нагревании в неполярных растворителях, образуя преимущественно 2-аминопиридин (*реакция Чичибабина*):



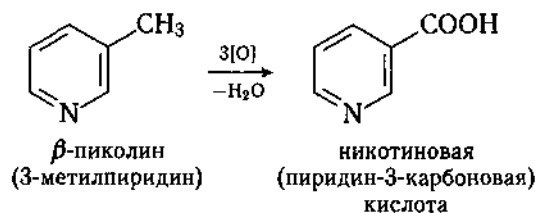
При гидрировании пиридина образуется пиперидин, который представляет собой циклический вторичный амин и является гораздо более сильным основанием, чем пиридин:



Многие производные пиридина и пиперидина встречаются в природе. Такие природные азотсодержащие соединения сложного строения принято называть алкалоидами. Термин алкалоиды, буквально означающий «подобный щелочи» (многие алкалоиды проявляют свойства оснований), объединяет разные по структуре природные соединения, используемые в медицине. Так, в плодах и семенах некоторых растений содержится 2-пропилпиперидин — алкалоид конииин, представляющий собой сильный яд нервно-паралитического действия, а в листьях табака — алкалоид никотин, сильнодействующий нейротоксин:

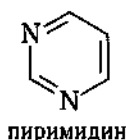


Ближайшие гомологи пиридина (метилпиридины) называют пиколинами. При окислении β -пиколина образуется никотиновая (пиридин-3-карбоновая) кислота — витамин PP:



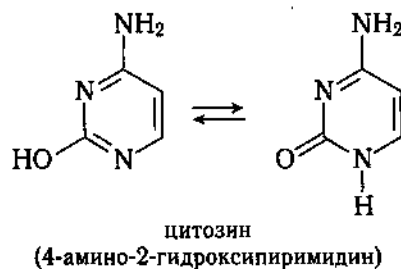
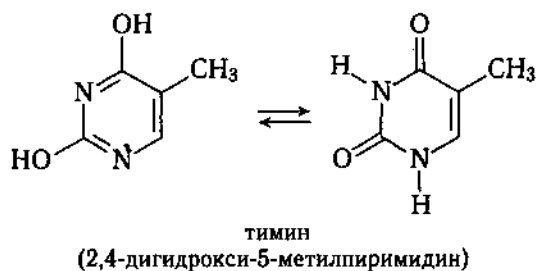
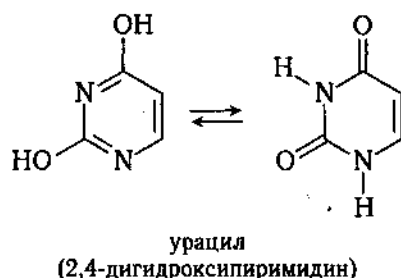
По физиологическому действию никотиновая кислота не имеет ничего общего с алкалоидом никотином, просто она была впервые получена окислением никотина.

Пиримидин $C_4H_4N_2$ — шестичленный гетероцикл с двумя атомами азота. Его можно рассматривать как аналог бензола, в котором две группы CH заменены на атомы N :



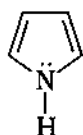
Благодаря наличию в кольце двух электроотрицательных атомов азота, пиримидин еще менее активен в реакциях электрофильного замещения, чем пиридин. Его основные свойства также выражены слабее, чем у пиридина.

Важное значение пиримидина состоит в том, что он является родоначальником класса *пиримидиновых оснований*. Это — производные пиримидина, остатки которых входят в состав нуклеиновых кислот: *урацил, тимин, цитозин*:



Каждое из этих оснований может существовать в двух таутомерных формах (это явление называют лактим-лактамой таутомерией). В свободном состоянии основания существуют в ароматической форме, а в состав нуклеиновых кислот они входят в NH-форме.

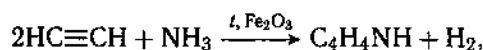
Пиррол C_4H_4NH — пятичленный гетероцикл с одним атомом азота:



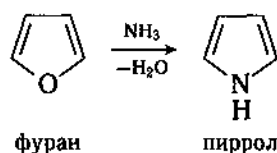
пиррол

Все атомы углерода и атом азота находятся в sp^2 -гибридном состоянии. Четыре электрона, находящиеся на негибридных орбиталях атомов углерода, и два электрона на негибридной орбитали атома азота образуют π -электронную ароматическую систему.

Пиррол — бесцветная жидкость с приятным запахом. Он слабо растворим в воде, но растворим в органических растворителях. На воздухе быстро окисляется и темнеет. Пиррол получают конденсацией ацетилена с аммиаком



или взаимодействием аммиака с другими пятичленными гетероциклами — фураном или тиофеном (*реакция Юрьева*):

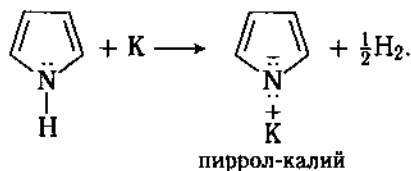


фуран

пиррол

Химические свойства. В отличие от пиридина, электронная пара атома азота в пирроле входит в состав ароматической системы, поэтому пиррол практически лишен основных свойств. Под действием сильных минеральных кислот пиррол превращается в неустойчивое соединение, которое сразу полимеризуется. Неустойчивость пиррола в кислой среде называют «ацидофобностью».

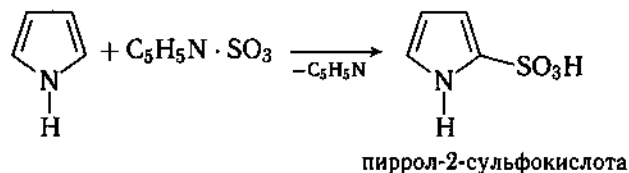
Пиррол проявляет свойства очень слабой кислоты ($pK_a = 16,5$), по силе сравнимой со спиртами. Он реагирует с калием, образуя ионное соединение — пиррол-калий:



пиррол-калий

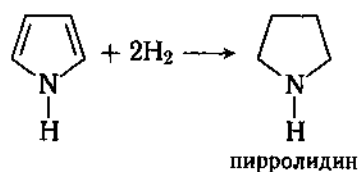
Пиррол как ароматическое соединение способен к реакциям электрофильного замещения, которые протекают преимущественно у α -атома углерода (соседнего с атомом азота). Поскольку пиррол под действием кислот полимеризуется, то для

проведения замещения используют реагенты, не содержащие протонов. Так, для сульфирования пиррола используют комплекс пиридина с оксидом серы (VI):

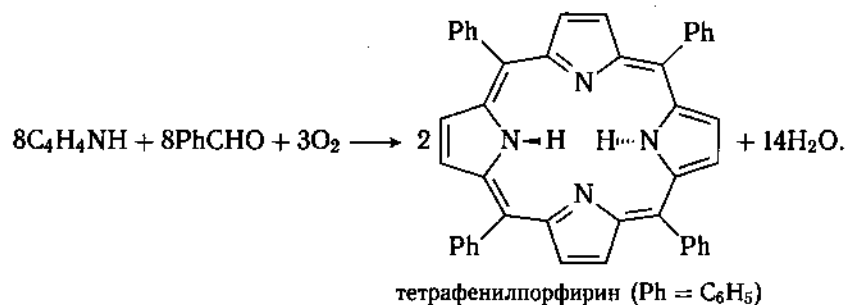


Под действием алкилгалогенидов происходит алкилирование как атома азота, так и атома углерода, находящегося в α -положении к гетероатому.

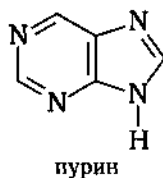
При гидрировании пиррола образуется пирролидин — циклический вторичный амин, проявляющий основные свойства:



При конденсации пиррола с альдегидами образуются порфирины — ароматические вещества, содержащие тетрапиррольный цикл и составляющие основу многих природных соединений, например, хлорофилла, гемоглобина, витамина B12:

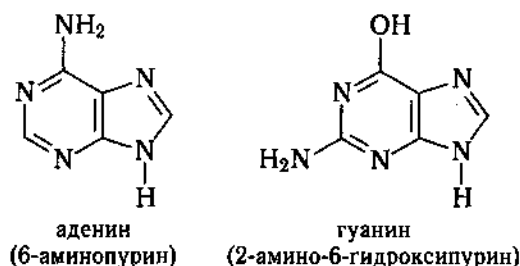


Пурин — гетероцикл, включающий два сочлененных цикла: шестичленный пиримидиновый и пятичленный-имидазольный:



Ароматическая система пурина содержит 10 π -электронов (8 электронов двойных связей и два неподеленных электрона пиррольного атома азота). Пурин — амфотерное соединение. Слабые основные свойства пурина связаны с атомами азота шестичленного цикла, а слабые кислотные свойства — с группой NH пятичленного цикла.

Важное значение пурина состоит в том, что он является родоначальником класса *пуриновых оснований* — *аденина* и *гуанина*, остатки которых входят в состав нуклеиновых кислот:



§ 11.5. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Нуклеиновые кислоты — это природные высокомолекулярные соединения (полинуклеотиды), которые хранят наследственную информацию организма и на ее основе управляют биосинтезом белка. Они были открыты и выделены из клеточных ядер еще в XIX в. (отсюда название, от лат. *nucleus* — «ядро»), однако их биологическая роль была выяснена только во второй половине XX в.

Молекулы нуклеиновых кислот невероятно велики: их молекулярная масса изменяется в пределах от 100 тыс. до 60 млрд. Строение нуклеиновых кислот можно установить, анализируя продукты их гидролиза. При полном гидролизе нуклеиновых кислот образуется смесь пиримидиновых и пуриновых оснований, углеводов (его иногда называют сахаром) и фосфорная кислота. Это означает, что нуклеиновые кислоты построены из фрагментов этих веществ.

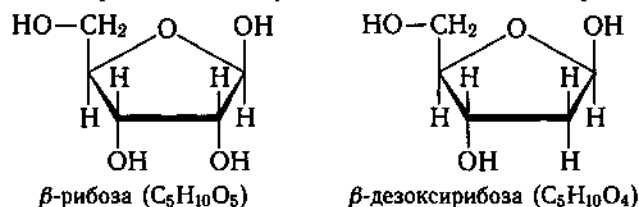
Каждая из трех частей играет свою роль в нуклеиновых кислотах. Самая главная принадлежит азотистым основаниям — именно они являются носителями наследственной информации. Молекулы сахара играют структурную роль — они составляют остов, фундамент нуклеиновой кислоты. С каждой молекулой сахара соединена одна молекула азотистого основания (рис. 11.12). Разные молекулы сахара соединены между собой в единую гигантскую молекулу нуклеиновой кислоты остатками фосфорной кислоты.



Рис. 11.12. Структура нуклеиновых кислот

Известны два типа нуклеиновых кислот: ДНК (дезоксирибонуклеиновая кислота) и РНК (рибонуклеиновая кислота). В РНК роль сахара выполняет углевод

рибоза $C_5H_{10}O_5$, а в ДНК — дезоксирибоза $C_5H_{10}O_4$. В основе обеих молекул лежит 5-членный гетероцикл, в котором есть один атом кислорода:



Фрагмент нуклеиновой кислоты, состоящий из остатков сахара в циклической форме и соединенного с ним азотистого основания, называют *нуклеозидом*. В состав молекул ДНК входят дезоксирибонуклеозиды, содержащие четыре основания: два пуриновых — аденин и гуанин и два пиримидиновых — цитозин и тимин. Остатки этих оснований связаны с первым атомом углерода β -дезоксирибозы, причем пиримидиновые основания находятся не в ароматической, а в NH-форме (рис. 11.13). Названия этих нуклеозидов начинаются с приставки «дезокси-», кроме тимидина, так как тимин присутствует только в ДНК.

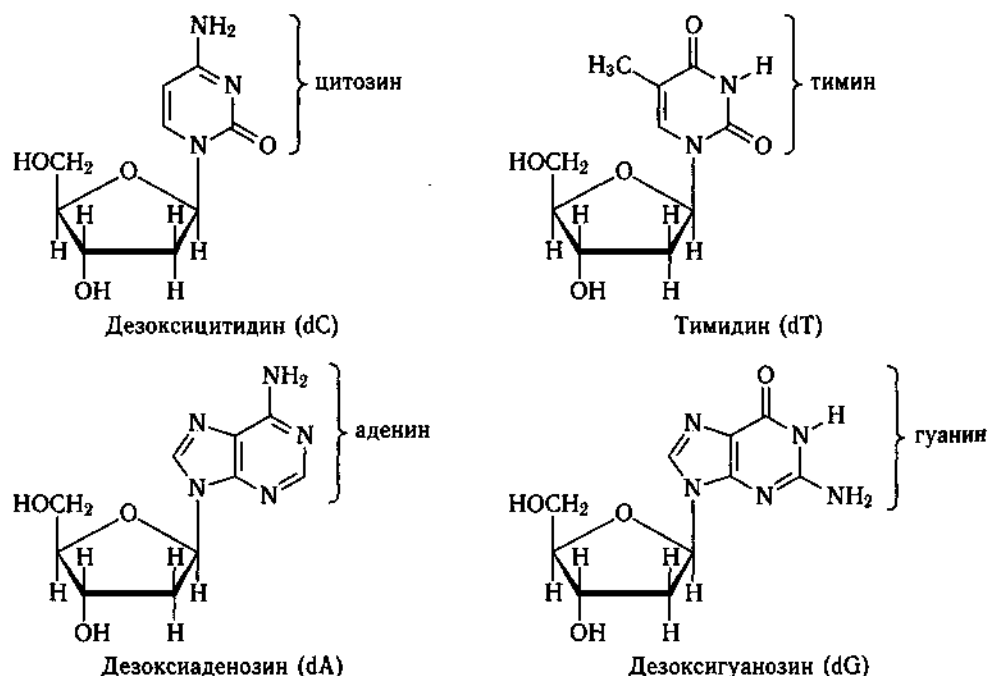


Рис. 11.13. Структурные формулы дезоксирибонуклеозидов

Рибонуклеозиды построены аналогично, однако в их состав вместо тимина входит урацил (рис. 11.14).

Для обозначения азотистых оснований используют однобуквенные сокращения: аденин — А, гуанин — G, тимин — Т, цитозин — С, урацил — U. Так же обозначают и рибонуклеозиды, а в обозначениях дезоксирибонуклеозидов используют приставку d: А — аденозин, dA — дезоксиаденозин.

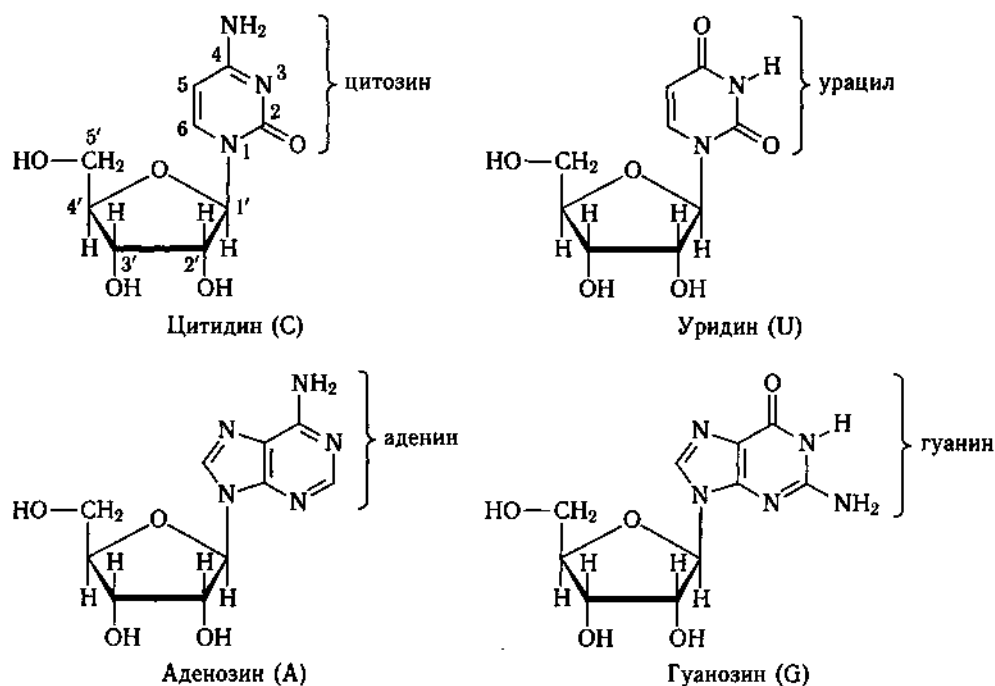
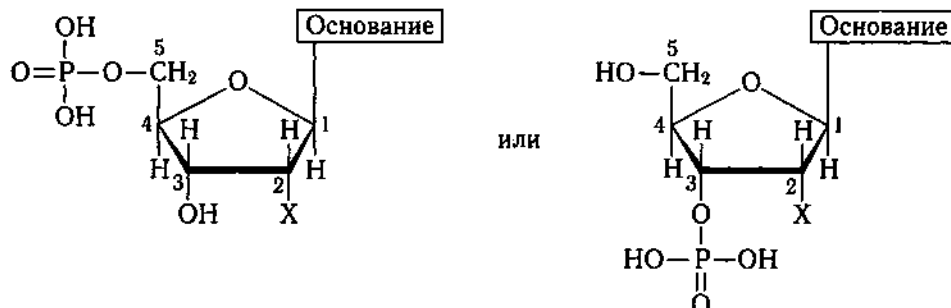


Рис. 11.14. Структурные формулы рибонуклеозидов

По химической природе нуклеозиды представляют собой N-гликозиды — гликозидная связь образуется при взаимодействии гликозидной группы OH углевода и группы NH азотистого основания. Нуклеозиды устойчивы к гидролизу в нейтральной и слабощелочной среде, но расщепляются в кислой среде.

Молекулы нуклеозидов содержат спиртовые группы OH и могут образовывать сложные эфиры с фосфорной кислотой. Моноэфиры нуклеозидов и фосфорной кислоты называются *нуклеотидами*. Чаще всего остаток фосфорной кислоты связан с 3-м или 5-м атомом углерода моносахарида. Общие формулы нуклеотидов:



где X = OH для рибонуклеотидов, X = H для дезоксирибонуклеотидов. Названия нуклеотидов строят, добавляя к названию соответствующего нуклеозидов слово «фосфат» и указывая номер атома углерода (со штрихом), с которым связан фосфат (рис. 11.15).

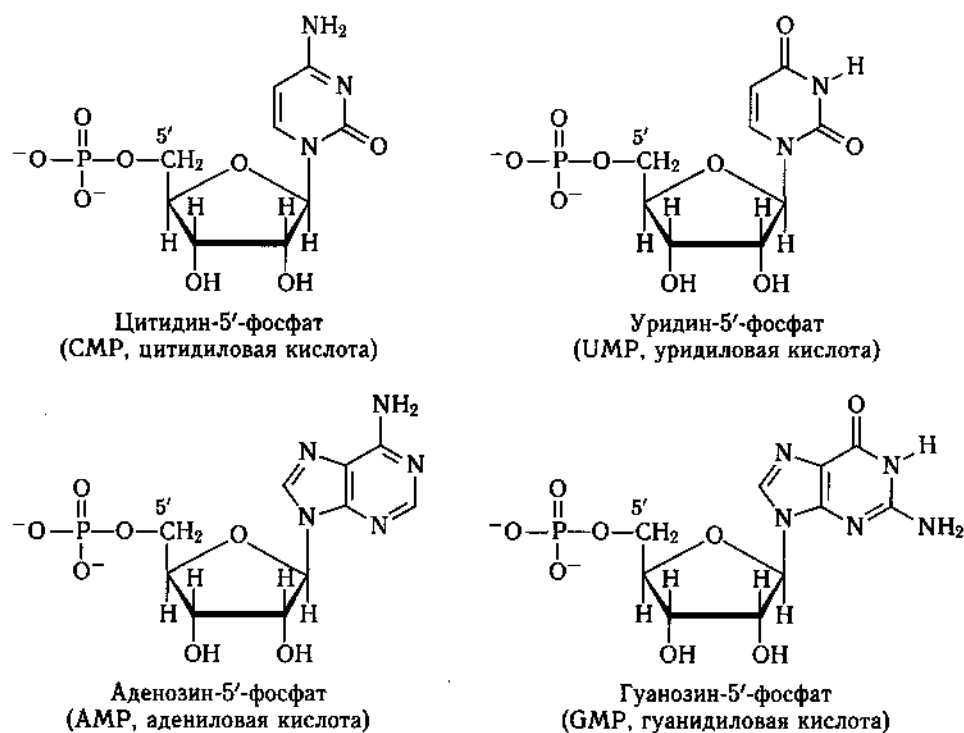


Рис. 11.15. Структурные формулы 5'-рибонуклеотидов в ионизированной форме

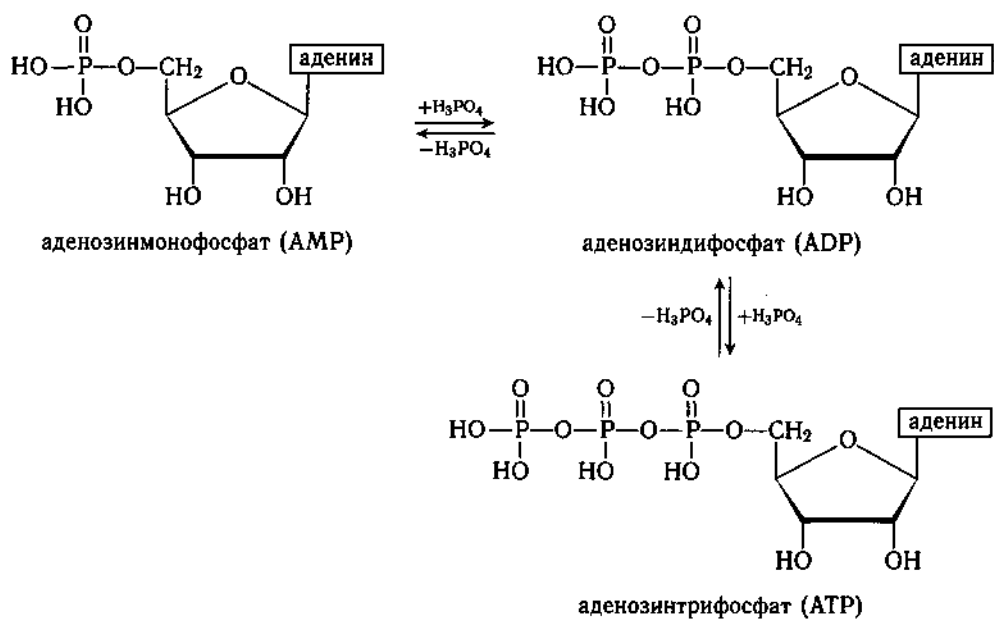


Рис. 11.16. Равновесие между моно-, ди- и трифосфатом аденозина

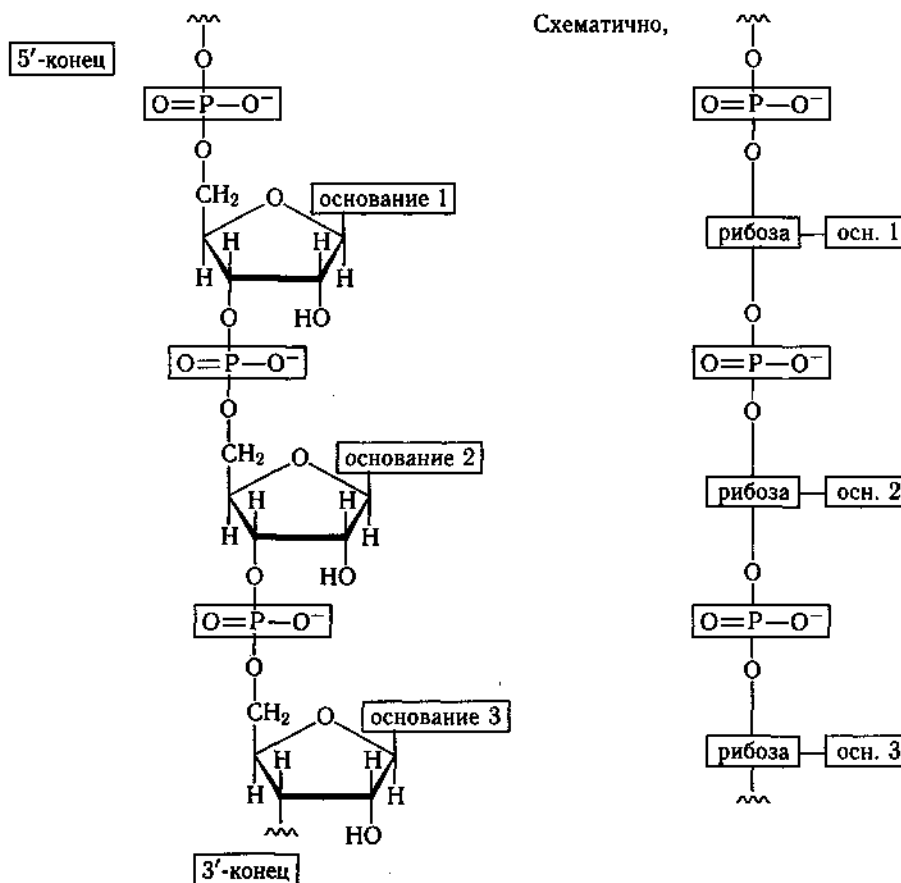


Рис. 11.17. Фрагмент молекулы РНК

Остаток фосфорной кислоты содержит два атома водорода, поэтому нуклеотиды обладают кислотными свойствами, что отражается в их названиях (рис. 11.15). Буква «М» в названиях рибонуклеотидов обозначает «моно», т. е. один фосфат. Существуют также ди- и трифосфаты (рис. 11.16) — например, аденозинтрифосфат АТР (русское название — АТФ) служит одним из веществ, в которых запасается энергия живого организма. При гидролизе фосфоэфирной связи выделяется значительная энергия — около 32 кДж/моль.

Именно нуклеотиды являются основной структурной единицей нуклеиновых кислот, их мономерным звеном. Они содержат две функциональные группы, способные реагировать друг с другом, — фосфат и гидроксил. Благодаря им отдельные нуклеотиды могут соединяться за счет образования сложноэфирных связей между остатками фосфорной кислоты и гидроксильными группами при 3-м и 5-м атомах углерода моносахарида. Фрагмент полимерной цепи РНК приведен на рис. 11.17.

Свойства ДНК и РНК определяются последовательностью оснований в полинуклеотидной цепи и пространственным строением цепи. Последовательность оснований содержит генетическую информацию, а остатки моносахаридов и фосфорной кислоты играют структурную роль (носители оснований).

Пространственная структура полинуклеотидных цепей ДНК и РНК была определена методом рентгеноструктурного анализа. Одним из самых крупных открытий биохимии XX в. оказалась модель трехмерной структуры ДНК, которую предложили в 1953 г. Дж. Уотсон и Ф. Крик.

Эта модель состоит в следующем. Молекула ДНК представляет собой двойную спираль и состоит из двух полинуклеотидных цепей, закрученных в противоположные стороны вокруг общей оси (рис. 11.18).

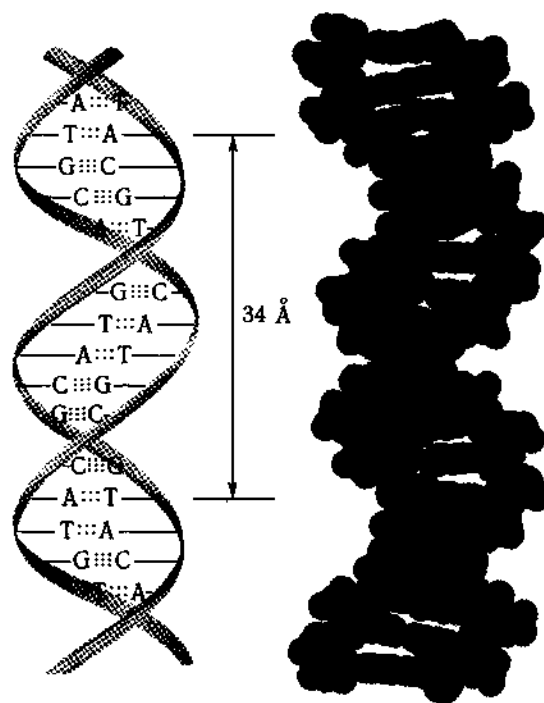


Рис. 11.18. Двухспиральная структура молекулы ДНК: а) водородные связи между основаниями; б) молекулярная модель

Пуриновые и пиримидиновые основания расположены внутри спирали, а остатки фосфата и дезоксирибозы, — снаружи. Диаметр спирали — 20Å (2 нм), расстояние между соседними основаниями вдоль оси спирали $3,4\text{Å}$, они повернуты относительно друг друга на 36° . Таким образом, на полный виток спирали (360°) приходится 10 нуклеотидов, что соответствует длине спирали по оси 34Å .

Две спирали удерживаются вместе водородными связями между парами оснований. Важнейшее свойство ДНК — избирательность в образовании связей (комплементарность). Размеры оснований и двойной спирали подобраны в природе таким образом, что тимин (Т) образует водородные связи только с аденином (А), а цитозин (С) — только с гуанином (Г) (рис. 11.19). Обратите внимание на то, что в первой паре оснований две водородные связи, а во второй паре — три.

Таким образом, две спирали в молекуле ДНК комплементарны друг другу. Последовательность нуклеотидов в одной из спиралей однозначно определяет последовательность нуклеотидов в другой.

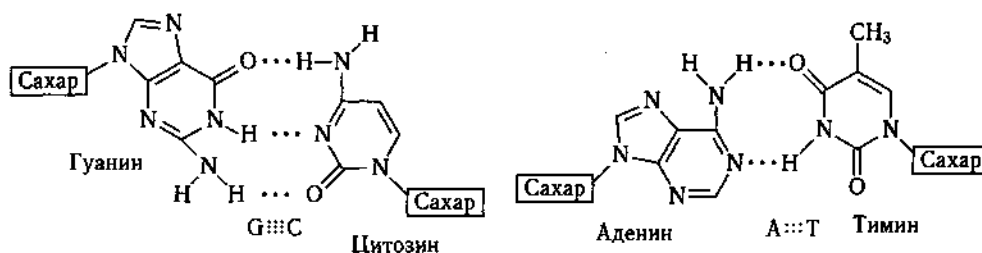


Рис. 11.19. Водородные связи между парами оснований в ДНК

В каждой паре оснований, связанных водородными связями, одно из оснований — пуриновое, а другое — пиримидиновое. Отсюда следует, что общее число остатков пуриновых оснований в молекуле ДНК равно числу остатков пиримидиновых оснований.

Двухспиральная структура ДНК с комплементарными полинуклеотидными цепями обеспечивает возможность самоудвоения (репликации) этой молекулы. Этот сложный процесс можно упрощенно представить следующим образом. Перед удвоением водородные связи разрываются, и две цепи разделяются. Каждая цепь затем служит матрицей (шаблоном), на которой по принципу комплементарности синтезируется вторая цепь. Таким образом, после репликации образуются две дочерние молекулы ДНК, в каждой из которых одна спираль взята из родительской ДНК, а другая (комплементарная) синтезирована заново. Синтез новых цепей происходит с участием специального катализатора — фермента ДНК-полимеразы. Когда Уотсон и Крик предложили двухспиральную модель ДНК с комплементарными основаниями, они сразу увидели возможность удвоения ДНК.

Размеры молекул ДНК в разных живых организмах сильно различаются (табл. 11.2). Но даже самые короткие ДНК — это очень крупные молекулы. Небольшие ДНК вирусов состоят из нескольких тысяч пар оснований. Каждой тысяче пар оснований соответствует длина оси спирали (называемая контурной длиной) $3400\text{\AA}$ и молекулярная масса примерно 660 тыс. Геном человека (весь набор ДНК в хромосомах клетки) включает 6 млрд. оснований и достигает в длину 1 м. При этом только 10% ДНК содержит собственно генетическую информацию, остальные участки играют вспомогательную роль, зачастую еще не выясненную.

Таблица 11.2. Параметры некоторых молекул ДНК

Организм	Число пар оснований	Контурная длина, см	Молекулярная масса, млн
Вирус SV40	5 100	$1,7 \cdot 10^{-4}$	3,4
Бактериофаг T4	110 000	$3,7 \cdot 10^{-3}$	73
Бактерия E.coli	4 000 000	0,14	2600
Дрозофила	165 000 000	5,6	$1,1 \cdot 10^5$
Человек	2 900 000 000	100	$1,9 \cdot 10^6$

В отличие от ДНК, молекулы РНК состоят из только из одной полинуклеотидной цепи, которая не имеет определенной структуры и может принимать различную форму. Она может складываться и образовывать отдельные двухцепочечные участки с водородными связями между пуриновыми и пиримидиновыми основаниями.

Водородные связи в РНК не подчиняются таким строгим правилам, как в ДНК. Так, гуанин (G) может образовывать водородные связи как с урацилом (U), так и с цитозином (C). Поэтому двухцепочечные участки РНК некомплементарны, и нуклеотидный состав РНК может меняться в широких пределах.

РНК значительно меньше по размерам, чем ДНК: число нуклеотидов в цепи колеблется от нескольких десятков до нескольких тысяч, а молекулярная масса РНК может изменяться в пределах от 25 тыс. до нескольких миллионов (табл. 11.3).

Таблица 11.3. Параметры молекул РНК бактерии *E. coli*

Тип РНК	Число оснований	Молекулярная масса, тыс.
Рибосомная		
23S	3700	1200
16S	1700	550
5S	120	36
Транспортная	75	25
Информационная	1200 (средн.)	390 (средн.)

ДНК — главная молекула в живом организме, ее называют «молекулой жизни». Она хранит генетическую информацию, которую организм передает от одного поколения к другому. В молекулах ДНК в закодированном виде записан состав всех белков организма. Каждой аминокислоте, входящей в состав белков, соответствует свой код в ДНК, т. е. некоторая последовательность азотистых оснований.

ДНК содержит всю генетическую информацию, но непосредственно в синтезе белков не участвует. Роль посредника между ДНК и местом синтеза белка выполняет РНК. Процесс синтеза белка на основе генетической информации схематично можно разбить на две основные стадии: считывание информации (транскрипция) и синтез белка (трансляция):



Клетки содержат три типа РНК (табл. 11.3), которые выполняют различные функции.

Информационная, или матричная, РНК (ее обозначают мРНК) считывает и переносит генетическую информацию от ДНК, содержащейся в хромосомах, к рибосомам, где происходит синтез белка со строго определенной последовательностью аминокислот. Молекула мРНК под действием фермента РНК-полимеразы синтезируется на отдельном участке одной из двух цепей ДНК, причем последовательность оснований в РНК строго комплементарна последовательности оснований ДНК по схеме:

ДНК	мРНК
аденин	урацил
тимин	аденин
гуанин	цитозин
цитозин	гуанин

Таким образом, информация, содержащаяся в ДНК, переходит в мРНК, а последняя доставляет ее в рибосомы.

Транспортная РНК (тРНК) переносит аминокислоты к рибосомам, где они соединяются пептидными связями в определенной последовательности, которую задает мРНК (рис. 11.20).

Рибосомная РНК (рРНК) непосредственно участвует в синтезе белков в рибосомах. Рибосомы — это сложные надмолекулярные структуры, которые состоят из четырех рРНК и нескольких десятков белков. Фактически, рибосомы — это фабрики по производству белков. Все виды РНК синтезируются на двойной спирали ДНК.

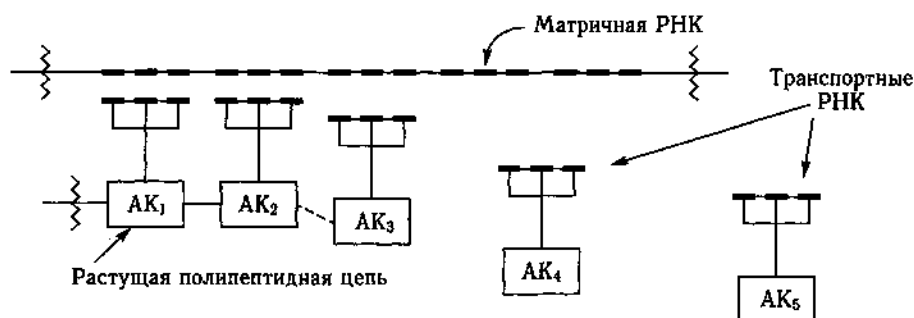


Рис. 11.20. Роль РНК в биосинтезе белков

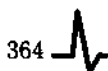
Каким же образом зашифрована генетическая информация в ДНК? Основу генетического кода составляют азотистые основания. Последовательность оснований в цепи ДНК и связанная с ней последовательность в мРНК кодирует аминокислотный состав белков: каждая тройка оснований (ее называют кодоном) соответствует одной аминокислоте. В ДНК имеется четыре типа оснований, из которых можно составить $4^3 = 64$ различных тройки, а аминокислот — всего 20, поэтому некоторым аминокислотам соответствует не один, а несколько кодонов.

Генетический код — соответствие между 64 кодонами и 20 аминокислотами — был расшифрован в течение 1961–1966 годов. Замечательная его особенность состоит в том, что он универсален для всех живых организмов. Одинаковым кодоном в различных живых организмах, от вируса до человека, соответствуют одни и те же аминокислоты.

Генетический код вырожден. Так, лейцину, серину и аргинину соответствует по шесть кодонов, пяти аминокислотам — по четыре кодона, изолейцину — три кодона, девяти аминокислотам — по два кодона, а метионину и триптофану — по одному. Таким образом, 20 аминокислотам соответствует 61 кодон. Еще три кодона являются сигналами для прекращения синтеза полипептидной цепи и называются кодонами-терминаторами.

Расшифровка генетического кода позволяет в перспективе управлять химическими процессами в живых организмах, поскольку к настоящему времени разработаны химические методы синтеза нуклеиновых кислот с заданной последовательностью нуклеотидов.

В настоящее время состав ДНК человека (геном) известен полностью, все данные о последовательности из нескольких миллиардов пар оснований опубликованы. Международный многомиллиардный проект «Геном человека» закончен в 2004 г. Основная задача, которую теперь решают биохимики, — установить функцию каждого участка ДНК, т. е. определить, за что он отвечает в организме человека.



Коротко о главном

1. **Амины** — органические основания; это органические производные аммиака, в которых атомы водорода частично или полностью замещены углеводородными радикалами. Электронодонорные заместители усиливают основность аминов, электроноакцепторные — ослабляют ее. Алифатические амины — более сильные основания, чем аммиак, ароматические амины — более слабые.
2. **Аминокислоты** — амфотерные соединения: аминогруппа $-\text{NH}_2$ придает им основные свойства, карбоксильная группа $-\text{COOH}$ — кислотные. В твердом виде и в нейтральном растворе аминокислоты существуют преимущественно в виде биполярных ионов. Большинство α -аминокислот обладает оптической активностью. В живых системах аминокислоты существуют в виде *L*-изомеров.
3. Аминокислоты способны к конденсации друг с другом с образованием *пептидов*, в которых остатки аминокислот связаны пептидной связью $-\text{CO}-\text{NH}-$. Молекулы пептидов несимметричны, их свойства зависят не только от того, какие аминокислоты входят в их состав, но и в каком порядке они связаны друг с другом. При гидролизе пептидов в кислой среде происходит полное или частичное расщепление пептидной цепи и образуются более короткие пептиды или аминокислоты, составляющие цепь.
4. **Белки** — природные полипептиды, имеющие большую молекулярную массу и обладающие сложной многоуровневой структурой. Первичная структура — это последовательность аминокислотных остатков в полипептидной цепи. Цепь свернута в спираль или имеет форму складки — это элементы вторичной структуры. Третичная структура — пространственная форма полипептидной цепи, она стабилизируется за счет дисульфидных мостиков, водородных связей, ионных и ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Благодаря сложности своей структуры белки способны выполнять разнообразные биологические функции.
5. В **гетероциклических соединениях** атом N входит в состав цикла. Если электронная пара азота не участвует в образовании π -электронной системы, то соединение проявляет основные свойства, примеры — ароматическое соединение пиридин $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ и его гидрированное производное пиперидин $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$. Если электронная пара азота входит в ароматическую систему, основные свойства исчезают, пример — пиррол $\text{C}_4\text{H}_4\text{NH}$, очень слабая кислота. Многие производные пиридина и пиррола обладают биологической активностью, тетрапиррольный цикл составляет основу порфиринов, входящих в состав хлорофилла, гема и витамина B12.
6. Пять азотсодержащих гетероциклических оснований — урацил, тимин, цитозин, аденин и гуанин входят в состав **нуклеиновых кислот** — ДНК и РНК. Нуклеиновые кислоты — это природные полинуклеотиды, которые хранят наследственную информацию организма и на ее основе управляют биосинтезом белка. Их мономерной единицей служат нуклеотиды, в основе которых — молекула углевода (рибозы или дезоксирибозы), соединенная с остатками азотистого основания и фосфорной кислоты. Различные нуклеотиды связаны между собой фосфодиэфирными связями. Молекула ДНК состоит из двух комплементарных цепей, соединенных в двойную спираль водородными связями «аденин–тимин» и «гуанин–цитозин». Генетическая информация содержится в последовательности азотистых оснований в ДНК. Каждые три последовательных основания кодируют одну аминокислоту.

ЧАСТЬ | СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА



Изучение строения вещества и установление связи между строением и свойствами веществ — одна из ключевых задач химии. Для ее решения химики применяют современные физические методы — как экспериментальные (см. рис. 1.1), так и теоретические. Фундаментом всех теоретических подходов к описанию строения химических систем служит квантовая механика. Квантово-механические модели и методы решения химических задач составили основу специального раздела химии — квантовой химии, главная задача которой — расчет уровней энергии и пространственной структуры атомов, ионов, молекул и их совокупностей. В данном разделе мы рассмотрим ключевые подходы, используемые в химии для описания строения вещества. Мы полагаем, что основные понятия и принципы квантовой механики читателю известны, и сконцентрируемся на химических приложениях. Материал изложен в традиционной для химии иерархической последовательности атом → молекула → вещество.

К атомным частицам относятся собственно атомы и их ионы — положительные (катионы) и отрицательные (анионы). Катионы образуются из атомов в результате удаления одного или нескольких электронов. Заряд катионов не превышает заряд ядра $+eZ$ (e — элементарный заряд, Z — порядковый номер элемента). В то же время, значение отрицательного заряда аниона принципиально ничем не ограничено. В действительности *свободные* атомы практически не способны приобрести более одного дополнительного электрона, так как многозарядные *анионы* неустойчивы, т. е. имеют конечное время жизни. Ниже под атомной частицей будем подразумевать любую систему, состоящую из одного ядра и определенного числа электронов.

§ 12.1. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЧАСТИЦ, ВАЖНЫЕ ДЛЯ ХИМИИ

Если в поле ядра движется единственный электрон, то такие частицы называют *водородоподобными*. К ним относится атом водорода H, катионы He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} и т. п. В дальнейшем мы будем называть любую такую частицу *водородоподобным атомом*. Кроме того, такие сильно возбужденные состояния многоэлектронных атомов¹, когда один из *внешних* электронов имеет большие квантовые числа, во многом напоминают по свойствам водородные. В этих состояниях возбужденный электрон в среднем находится на большом расстоянии от ядра и его движение приближенно можно рассматривать как движение в кулоновском поле *атомного остатка*, т. е. ядра и остальных электронов. В особенности это относится к атомам щелочных металлов, у которых сильно возбужден единственный электрон, первоначально находившийся в валентной оболочке. При этом оставшиеся электроны образуют замкнутую сферически симметричную оболочку, так что поле атомного остатка с зарядом $+1$ на больших расстояниях от ядра близко к кулоновскому полю атома водорода.

Размер индивидуальных атомов и ионов. Важнейшей характеристикой атома, влияющей на его химическое поведение, является размер. Не следует думать, что атомы непременно имеют шарообразную форму, поскольку электронная плотность (и плотность вероятности) в общем случае распределена вокруг ядра отнюдь не сферически симметрично. Последнее имеет место только для тех состояний атома, в которых его полный орбитальный момент импульса (L) равен нулю, в частности, при замкнутых (полностью заполненных) электронных оболочках, как

¹ Эти состояния называют *ридберговскими*.

в атомах благородных газов. Тем не менее, говорят о *радиусе* атома как о величине, определяющей его характерный линейный размер. Для свободных частиц это понятие не имеет точного смысла еще и по той причине, что электронная плотность отлична от нуля на сколь угодно больших расстояниях r от ядра. Однако в *связанном* (т. е. устойчивом к распаду) состоянии атома она очень быстро (экспоненциально) падает с увеличением r , и разумным определением размера атома следует считать линейный размер области, в которой в основном сосредоточена электронная плотность.

Если бы движение электронов описывалось классической механикой, то они могли бы двигаться по орбитам сколь угодно малого размера (но с огромной средней скоростью)². Квантовые законы в корне меняют дело. Благодаря соотношению неопределенности ограничение объема, в котором может двигаться частица, неизбежно влечет за собой увеличение ее средней кинетической энергии, так что существует уровень с минимальной энергией (основной уровень). При этом частица не может сосредоточиться в сколь угодно малом объеме пространства. В результате получается, что размер атома ограничен снизу.

Рассмотрим атом водорода, в котором единственный электрон движется в чисто кулоновском поле ядра. Пусть электрон локализован в окрестности силового центра в пределах некоторого радиуса a_0 . Тогда данный размер соответствует максимальной неопределенности его положения. Согласно соотношению $\Delta x \cdot \Delta p \sim \hbar$ неопределенность величины импульса имеет порядок $\hbar/a_0$. Можно считать это значение оценкой для абсолютной величины импульса p . Тогда средняя кинетическая энергия электрона $p^2/2m_e \sim \hbar^2/(2m_e a_0^2)$. При этом среднее значение потенциальной энергии $\sim -e^2/(4\pi\epsilon_0 a_0)$. Следовательно, для средней полной энергии (суммы кинетической и потенциальной) имеем (пользуемся системой единиц СИ)

$$\bar{E} = \frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}. \quad (12.1)$$

Из вида функции $\bar{E}(a_0)$ следует, что средняя энергия не может иметь бесконечно больших отрицательных величин, так что падение частицы на центр не происходит. Поэтому энергетический спектр атома водорода начинается с некоторого конечного отрицательного уровня. Из условия минимума выражения (12.1) найдем a_0 и соответствующую ему минимальную энергию:

$$\frac{d\bar{E}}{da_0} = -\frac{\hbar^2}{m_e a_0^3} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0^2} = 0 \quad \Rightarrow \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ м}. \quad (12.2)$$

Подставляя a_0 в (12.1), получаем

$$E_{\min} = \frac{1}{16\pi^2 \epsilon_0^2} \left(\frac{m_e e^4}{2\hbar^2} - \frac{m_e e^4}{\hbar^2} \right) = -\frac{m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} = -13,6 \text{ эВ}. \quad (12.3)$$

² В атоме водорода такое движение соответствует нулевому моменту импульса электрона ($l = 0$), что является классическим аналогом квантового s -состояния со сферически-симметричной волновой функцией. При этом траектория представляет собой отрезок прямой, начинающийся в силовом центре (в центре ядра). Чем меньше длина отрезка d , тем более отрицательной становится полная энергия ϵ электрона. При $d \rightarrow 0$ $\epsilon \rightarrow -\infty$ и $\epsilon_{\text{кин}} = -\epsilon \rightarrow \infty$ (см. задачу Кеплера в механике, например в книге Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица «Механика», § 15).

Размер a_0 является не чем иным, как *первым радиусом Бора*, а $E_{\min}$ — энергией основного состояния атома водорода. Замечательно, что столь простые оценки дают точные значения этих величин, получаемых путем решения квантово-механической задачи для электрона в поле ядра. Боровский радиус представляет собой расстояние от ядра, на котором с наибольшей вероятностью можно обнаружить электрон. Его используют в качестве атомной единицы длины.

Подчеркнем, что говоря о размерах (радиусах) атомов и атомных ионов, химики подразумевают не изолированные частицы, а те, которые входят в состав соединений или простых веществ. Речь идет о минимальных расстояниях, на которые способны сблизиться ядра атомов в молекулах, ионных или атомных кристаллах, жидкостях. Поэтому размер (радиус) атома или иона зависит от того, в составе какой химической системы его рассматривают. Например, *ковалентным радиусом* атома кислорода О считают половину равновесного межъядерного расстояния в двухатомной молекуле кислорода O_2 . Аргон (Ar) не вступает в ковалентную связь, но в твердом состоянии вещества соседние атомы располагаются на некотором достаточно определенном расстоянии, разделив которое на два, получим *радиус Ван-дер-Ваальса* атома данного элемента. Конечно, приведенные в примерах характеристики прямым образом связаны с размером электронной оболочки свободных атомов.

Всегда следует помнить, что размер, скажем, иона натрия Na^+ в вакууме, в кристалле NaCl или в водном растворе этой соли — разные величины и определяют их разными методами. В последнем случае радиус Na^+ можно установить, измеряя электропроводность раствора, которая обусловлена способностью иона к перемещению под действием электрического поля. Скорость установившегося движения ионов в растворе зависит от их радиусов. Сопоставление данных о размерах частиц в разных соединениях и средах дает информацию о природе их связей с окружающими частицами.

Энергия ионизации и сродство к электрону. Фундаментальной характеристикой свободных атомов, в значительной степени определяющей их химические свойства, является способность отдавать и присоединять электроны. Количественным выражением этого свойства служит *энергия ионизации* I (устаревшее название *потенциал ионизации*) и *сродство к электрону* A . В англоязычной литературе используются обозначения IE (*ionization energy*), и EA (*electron affinity*) соответственно. Данные понятия применимы не только к атомам, но и к молекулам. Об энергиях последовательного отрыва от нейтральной химической частицы X одного, двух или более электронов говорят как о *первой* (I_1), *второй* (I_2) и т. д. энергиях ионизации. Запишем уравнение процесса однократной ионизации:



Затрата энергии в данном процессе по определению равна I_1 , если частицы X и X^+ находятся в своих основных состояниях и покоятся. Образовавшийся свободный электрон должен находиться на бесконечном расстоянии от иона X^+ и также пребывать в состоянии покоя. Первое сродство к электрону A_1 частицы X определяют как энергию процесса



взятую с противоположным знаком. Очевидно, что энергия ионизации молекулы X является одновременно сродством к электрону иона X^+ . Отрицательное значение

сродства к электрону означает, что образование аниона требует *затраты* энергии, поэтому энергия аниона оказывается выше суммы энергий двух разделенных частиц — молекулы и электрона.

Для химической активности атомов определяющую роль играют только несколько первых энергий ионизации. Значения I_1 в основном лежат в диапазоне 4–10 эВ и сопоставимы с энергиями химических связей. Исключения составляют атом водорода (13,6 эВ) и атомы благородных газов с полностью заполненными электронными оболочками. Так, $I_1(\text{He}) = 24,6$ эВ, $I_1(\text{Ne}) = 21,6$ эВ, $I_1(\text{Ar}) = 15,8$ эВ. Уже вторые энергии ионизации значительно выше, например $I_2(\text{He}) = 54,5$ эВ, $I_2(\text{C}) = 24,4$ эВ, $I_2(\text{Al}) = 18,8$ эВ. Приведем для сопоставления четвертую энергию ионизации атома бора (имеющего 5 электронов): $I_4(\text{B}) = 259,4$ эВ. Столь высокая энергия связи внутренних электронов с остальной частью атома исключает их участие в химических процессах. Самые низкие первые энергии ионизации присущи щелочным металлам, являющимся типичными восстановителями (Na — 5,14, K — 4,34 эВ). Зато вторые энергии ионизации щелочных металлов довольно заметно выделяются на фоне значений I_2 для других элементов. Это обусловлено тем, что при однократной ионизации катион приобретает устойчивую замкнутую электронную оболочку благородного газа. Так, $I_2(\text{Na}) = 47,3$ эВ.

Сродство к электрону всех атомов лежит ниже диапазона энергий ионизации. Даже у атома Cl, имеющего самое высокое сродство (3,62 эВ), оно меньше самой низкой энергии ионизации, наблюдаемой у атома Cs (3,89 эВ). Полезно сравнить между собой величины I_1 и A_1 для представителей наиболее и наименее электроотрицательных элементов — щелочного металла и галогена:

	Na	F
I_1 , эВ	5,14	17,42
A_1 , эВ	0,55	3,45

Обратим внимание, что согласно этим данным свободный ион Na^+ (как и анионы других щелочных металлов) является вполне устойчивой частицей, в то время как в составе химических соединений и в растворах натрия практически всегда является катионом, и фигурирует в виде аниона лишь в очень редких случаях³.

Ранее уже говорилось о неустойчивости многократно заряженных анионов. Но для некоторых атомов даже первое сродство к электрону отрицательно. Это относится к благородным газам и некоторым щелочноземельным металлам. Так, $A_1(\text{Ar}) = -1$ эВ, $A_1(\text{Mg}) = -0,22$ эВ. Оба данных атома характеризуются замкнутыми электронными оболочками. По некоторым данным отрицательным сродством обладает атом N (–0,07 эВ), у которого оболочка не замкнута.

Следует особо отметить, что размеры атомов коррелируют с их энергетическими характеристиками. Так, большой радиус атома означает, что внешние электроны находятся на больших расстояниях от ядра, поэтому характеризуются низкой энергией связи.

³Отрицательный ион натрия можно получить из металлического натрия за счет комплексообразования. При растворении натрия в аммиаке в присутствии органических веществ — криптанов, являющихся отличными комплексообразователями, происходит образование ионных соединений вида $[\text{Na}^+ \cdot \text{Crpt}]\text{Na}^-$, где Crpt обозначает молекулу криптана (см. § 7.3). Эти соединения получены в виде кристаллов.

§ 12.2. АТОМНЫЕ ТЕРМЫ

Масса атомного ядра всегда на 3–4 порядка больше суммарной массы электронов. Поэтому в системе отсчета, связанной с центром инерции атома, ядро можно считать неподвижным. Тогда речь идет только о движении электронов в поле ядра. Конечность массы ядра при необходимости может быть легко учтена в качестве малых поправок к уровням энергии. Размерами ядра ($\sim 10^{-15}$ м) также можно пренебречь по сравнению с размерами атома ($\sim 10^{-10}$ м). Электронная система атома имеет $3N_e$ классических степеней свободы (N_e — число электронов), относящихся к движению электронов в пространстве. С учетом спина у каждого электрона имеется еще две возможности для ориентации спинового момента в пространстве.

Подчеркнем, что строго говорить о состояниях отдельных электронов в атоме нельзя, поскольку между ними имеется взаимодействие. Квантовые числа, характеризующие индивидуальные электроны имеют смысл только в случае, когда взаимодействием между электронами можно полностью пренебречь. Разумеется, это будет недопустимо грубой моделью, непригодной для физико-химических приложений. В хорошем приближении ввести понятие о стационарных состояниях отдельного электрона можно в рамках метода *самосогласованного поля* (сокращенно ССП, *метод Хартри*), когда движение выделенного электрона рассматривается в *усредненном* поле остальных электронов.

Описание состояний любой квантово-механической системы, характеризуемых волновой функцией, производится на основе полного набора одновременно измеримых физических величин, число которых равно числу степеней свободы⁴. Для классификации состояний естественно использовать сохраняющиеся в данной системе величины и имеющие для нее *как целого* определенные значения⁵. В первую очередь речь идет о величинах, которые в классической механике называют *аддитивными интегралами движения*, и сохранение которых для *изолированной* системы вытекает из фундаментальных свойств симметрии пространства и времени. Это — энергия, импульс и момент импульса — всего 7 интегралов, учитывая векторную природу последних двух величин. Полная энергия системы сохраняется по причине однородности времени, полный импульс — благодаря однородности свободного пространства, а полный момент импульса — вследствие его изотропности. В квантовой механике к указанным сохраняющимся величинам добавляется *четность состояния*, сохранение которой является следствием симметрии пространства по отношению к зеркальным отражениям⁶. Отдельно стоят свойства, вытекающие из симметрии по отношению к перестановкам тождественных частиц. Применительно к атому речь идет о *полном* его спине.

В неизолированных системах сохранение всех указанных величин или некоторых из них зависит от свойств симметрии поля, в которое система помещена. В атоме рассматриваемой системой является совокупность электронов в не зависящем от времени кулоновском поле ядра, поэтому состояния изолированного

⁴ Для систем, описываемых матрицей плотности возможен только ограниченный набор таких величин.

⁵ Подчеркнем, что сохранение физической величины не обязательно означает ее измеримость вместе с другими сохраняющимися величинами.

⁶ В классической механике данное свойство не приводит к новым законам сохранения.

атома стационарны. Стационарные состояния всегда характеризуются определенной энергией, и ее можно выбрать в качестве одной из величин, характеризующих состояние атома. Сферическая симметрия поля приводит к тому, что кроме *полной* электронной энергии E при движении электронов сохраняется и *полный* орбитальный момент импульса $\vec{L}$ электронов, точнее, квадрат его величины $\vec{L}^2$. Совместно с моментом сохраняется проекция L_z на произвольно выделенную в пространстве ось Z , проходящую через ядро. Будем обозначать абсолютные величины момента и его z -компоненту буквами L и M_L соответственно⁷. Тогда состояния электронной оболочки можно характеризовать тремя величинами: E, L, M_L . При заданном моменте L числа M_L пробегают следующий ряд значений: $M_L = -L, -L+1, \dots, +L$. Эти состояния обладают одинаковой энергией, т. е. уровни вырождены с кратностью $2L+1$.

В поле, обладающем центральной симметрией, сохраняется четность состояния, поэтому каждое состояние атома характеризуется еще своей четностью. Что касается полного импульса электронов, то он, как и для отдельных электронов, не имеет определенного значения и не сохраняется, так что не может использоваться для классификации атомных состояний.

Кроме того, как показывается в квантовой механике, в системе тождественных частиц, имеющих спин не выше $1/2$, каждому уровню энергии соответствует определенное значение полного спина системы S ⁸. Значит, в дополнение к уже упомянутым признакам стационарные состояния атома будут характеризоваться полным спином электронной оболочки. При $2S+1 = 1, 2, 3$ ($S = 0, 1/2, 1$) говорят о *синглетном*, *дублетном* и *триплетном* состоянии соответственно. В общем случае число $2S+1$ называют *мультиплетностью* состояния. Аналогично орбитальному моменту, состояния с определенным спиновым моментом S вырождены по квантовым числам M_S проекции спина S_z на ось Z , а кратность вырождения равна $2S+1$. Таким образом, учитывая вырождение по числу M_L , полная кратность вырождения уровней энергии атома (или, как принято говорить, *атомного терма*) составляет $(2L+1)(2S+1)$.

Такое положение имеет место, однако, только при пренебрежении релятивистскими эффектами. В водородоподобном атоме речь может идти о спин-орбитальном взаимодействии. В многоэлектронных атомах имеет место еще *спин-спиновое взаимодействие*. Все взаимодействия в электронной системе имеют электромагнитную природу, но если в нерелятивистском приближении они сводятся к кулоновским силам между электронами и ядром и между отдельными электронами, то в более точном приближении учитывается магнитное поле, создаваемое спиновыми моментами электронов и движением электронов в пространстве. Через это

⁷Под символами L и M_L подразумеваются числа, отвечающие собственным значениям данных величин. Сами же собственные значения выражаются через них следующим образом: $\vec{L}^2 = \hbar^2 L(L+1)$, $L_z = \hbar M_L$. В отличие от классической механики, в которой все три компоненты вектора $\vec{L}$ имеют точные значения, в квантовой механике эти величины не измеримы одновременно. Это означает, что в состоянии с определенным значением L_z (одно из собственных значений оператора $\hat{L}_z$) остальные компоненты L_x и L_y определенного значения не имеют и можно говорить только о средних значениях $\bar{L}_x$ и $\bar{L}_y$. В то же время, величины $\vec{L}^2$ и L_z измеримы одновременно.

⁸Если бы спин электрона был равен, скажем, $3/2$, то такого однозначного соответствия не было бы.

поле осуществляется дополнительное влияние электронов друг на друга. Другими словами, взаимодействие становится зависящим от взаимной ориентации спинов электронов, и как следствие от полного спина атома.

В условиях, когда имеется взаимодействие магнитных моментов, сохранение по отдельности орбитального момента L и спина S перестает быть точным законом. Точному закону сохранения, вытекающему из сферической симметрии поля ядра, должен подчиняться *полный момент* электронной оболочки J^9 . В классической механике момент импульса обладает свойством аддитивности (независимо от наличия взаимодействия между частями системы). В квантовой механике складываются соответствующие операторы: $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$. Из этого следует *правило сложения моментов*, согласно которому возможные значения квантового числа J пробегают ряд

$$J = L + S, \quad L + S - 1, \quad \dots, \quad |L - S|. \quad (12.6)$$

Строго говоря, квантовые числа L и S , также как и соответствующие им моменты, теряют точный смысл. Однако ввиду слабости спин-спинового и спин-орбитального взаимодействия по сравнению с кулоновским вносимые поправки имеют характер *возмущения*. Это позволяет по-прежнему использовать L и S в качестве «хороших» квантовых чисел, т. е. характеризовать ими состояния электронной системы. Возмущение же приводит к *частичному* снятию вырождения уровней энергии. Именно, уровень, первоначально вырожденный с кратностью $(2L + 1)(2S + 1)$, расщепляется на ряд уровней, отвечающих различным значениям числа J . Данный факт отражает то обстоятельство, что релятивистские поправки приводят к зависимости энергии атома не только от спина и орбитального момента в отдельности, но и от их взаимной ориентации. С помощью правила (12.6) нетрудно подсчитать, что если $L > S$, то количество образовавшихся уровней с различной энергией равно $2S + 1$, если $L < S$, то $2L + 1$. Каждый из этих уровней остается вырожденным с кратностью $2J + 1$ соответственно возможным значениям чисел M_J проекции J_z полного момента J на ось Z : $M_J = -J, -J + 1, \dots, +J$. Легко убедиться, что полное число состояний, имеющихся в данном наборе уровней по-прежнему равно $(2L + 1)(2S + 1)$, но теперь не все они имеют одинаковую энергию. Говорят, что атомный терм приобретает *тонкую структуру*, а ее наличие называют *мультиплетным расщеплением* (см. рис. 12.2).

Для термов с различными L приняты те же обозначения, что и для состояний одной частицы с орбитальным моментом l , с той лишь разницей, что используются заглавные латинские буквы:

$$\begin{array}{cccccccc} L = & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & \dots \\ S & P & D & F & G & H & \dots \end{array}$$

Мультиплетность указывается левым верхним, а полный момент — правым нижним индексом, так что символ терма выглядит следующим образом:

$$^{2S+1}L_J.$$

⁹Чтобы используемая терминология не приводила к путанице, укажем, что величины L и S тоже полные моменты, в том смысле, что они складываются из соответствующих моментов отдельных частиц. Вообще под полной физической величиной мы понимаем ту, которая относится к системе в целом.

Например, если $S = 1/2$, $L = 1$, то согласно (12.6) возможны два значения полного момента, $J = 3/2, 1/2$. В соответствии с этим тонкая структура состоит из двух термов, для которых имеем обозначение

$${}^2P_{3/2}, {}^2P_{1/2}.$$

Вырожденность (или, как часто говорят, *статистический вес*) первого уровня равна 4, а второго 2. Разность в энергии между компонентами тонкой структуры (ΔE_f) обычно мала по сравнению с разностью энергии состояний с различными значениями L или S .

Рассмотренная выше схема классификации атомных термов не всегда применима. Как можно было видеть, она основана на том, что спиновые и орбитальные моменты отдельных электронов складываются соответственно в полный спин и орбитальный момент всей системы. После этого эти две величины складываются в полный момент атома. Однако такое положение, называемое случаем *Рассела-Саундерса* или *LS-типом связи*, возможно лишь в том случае, когда разность в энергии между компонентами тонкой структуры (ΔE_f) мала по сравнению с разностью энергии состояний с различными значениями L или S . Другими словами, релятивистские поправки должны быть малы относительно энергии электронного отталкивания, приводящего к различию в энергии термов с разными L или S .

Противоположный случай имеет место тогда, когда связь «спин-орбита» у отдельных электронов сильная. Тогда взаимодействие спина электрона (s) с его же собственным орбитальным моментом (l) велико, и порядок сложения моментов другой: сначала величины s и l складываются в полный момент каждого электрона j и только затем моменты j объединяются в полный момент J всего атома. Величина J , как и ранее, подчиняется точному закону сохранения, вытекающему из эквивалентности всех направлений в пространстве, исходящих из центра ядра. Что касается спина S и орбитального момента L , то теперь они не сохраняются в отдельности даже приближенно. Данный случай носит название *jj-связи*.

§ 12.3. ЭЛЕКТРОННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ АТОМА

Все изложенное ниже применимо как к атомам, так и к одноатомным анионам и катионам с любыми зарядами.

Уже говорилось, что наличие электронного отталкивания в многоэлектронных атомах приводит к исчезновению понятия о квантовых состояниях отдельных электронов. Если о таких состояниях все же можно говорить в приближенном смысле, то они описываются одночастичными волновыми функциями, зависящими от трех пространственных переменных, называемыми также *атомными орбиталями* (АО). При учете спина электронов волновая функция электрона имеет спиновую компоненту, и говорят о *спин-орбиталях*. Метод самосогласованного поля, являющийся способом частичного учета электронного отталкивания, позволяет сохранить (но уже в приближенном смысле) понятие орбиталей в сложном атоме. В этом методе рассматривают движение электрона в электрическом поле, складывающемся из поля ядра и поля остальных электронов, усредненного по их квантовому движению¹⁰. Важно, что в данной процедуре получающееся *эффективное* поле не

¹⁰ Если рассматривать отдельный электрон в *истинном* поле остальных (движущихся) электронов, то будет невозможно не только решить для него полную механическую задачу, но даже записать функцию Гамильтона, так как силовое поле для этого электрона задать нельзя (мы не знаем, как ведут себя остальные электроны).

зависит от времени, и также как и собственное поле ядра, обладает сферической симметрией. Поэтому угловая часть волновой функции электрона имеет тот же вид и характеризуется теми же квантовыми числами (l и m_l), что и в водородоподобном атоме.

Забегая вперед, отметим, что аналогичным образом вводится понятие *молекулярной орбитали* (МО), которое является чрезвычайно полезным и удобным в качестве языка для описания химических свойств молекул (см. гл. 13).

Оставаясь сферически симметричным, эффективное поле уже не будет кулоновским. Зарядовая плотность, создаваемая электронами, обладает экранирующим действием, поэтому поле при удалении от ядра спадает быстрее, чем по закону $1/r^2$.

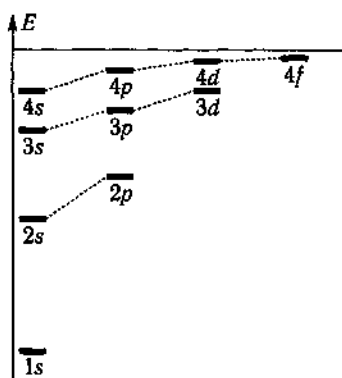


Рис. 12.1. Схема уровней энергии орбиталей в многоэлектронном атоме

энергии: $n = l + 1, l + 2, \dots$ по аналогии с водородоподобными атомами. Однако если в атомах с одним электроном состояние с большим n всегда обладает большей энергией и не зависит от l , в сложных атомах порядок возрастания уровней энергии может нарушаться.

Понятие о состоянии отдельного электрона в атоме позволяет говорить о *заселении* состояний электронами, т. е. о распределении электронов по состояниям с различными числами l и n , которое называется *электронной конфигурацией*. Перечисление состояний всех электронов в совокупности с указанием значений чисел L, S, J дает полное описание состояния атома¹¹. Формула для обозначения состояния имеет вид $n_1 l_1^{k_1} n_2 l_2^{k_2} \dots n_N l_N^{k_N} 2S+1 L_J$, где n_i — главные квантовые числа. Числа k_i указывают, сколько электронов занимают состояния с одинаковыми значениями l, n . Так, для основного (нижнего по энергии) состояния атома скандия Sc (атомный номер 21) имеем $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2 D_{3/2}$. Орбитали записаны в порядке увеличения их энергии, определяемой приближением ССП. В данном случае он совпадает с последовательностью уровней водородоподобного атома. Видно, однако, что заполнение орбиталей у данного элемента не соответствует этому порядку:

Как следствие, состояния с различными значениями l имеют различную энергию, т. е. полностью исчезает *случайное* вырождение, что показано на рис. 12.1. Следует сказать, что смещения энергии орбиталей по сравнению с водородоподобными атомами на несколько порядков больше, чем интервалы тонкой структуры, поскольку обусловлены не сравнительно слабым спин-орбитальным взаимодействием, а намного более сильным кулоновским отталкиванием электронов. На фоне этих изменений релятивистские поправки совершенно незаметны и нет никакого смысла их учитывать.

В многоэлектронном атоме главное квантовое число n теряет свой точный смысл и уже не определяет однозначно энергию электрона. Тем не менее, принято использовать его для нумерации состояний (при заданном значении l) в порядке возрастания

¹¹ Строго говоря, состояния могут еще отличаться числами M_J , однако ориентация полного момента в свободном пространстве не имеет значения для внутренних свойств атома. В частности, она не влияет на его энергию.

два электрона на $4s$ -орбитали должны были бы занимать свободные $3d$ -орбитали. Причина, по которой наиболее низкая энергия всего атома Sc достигается именно при написанной конфигурации, будет рассмотрена в § 12.5. Последний символ в формуле состояния атома расшифровывается как $S = 1/2$, $L = 2$, $J = 3/2$. Спин атома $1/2$ возникает за счет неспаренного электрона, занимающего d -орбиталь. Как видим, спиновый момент атома ориентирован относительно орбитального таким образом, что они частично компенсируют друг друга, поэтому результирующий момент J меньше, чем орбитальный.

Электроны, имеющие одинаковые пары квантовых чисел l и n , называются *эквивалентными*. Эта возможность существует благодаря тому, что электрон может обладать различными значениями проекций орбитального (m_l) и спинового момента (m_s) на ось Z . Поскольку число m_l принимает $2l + 1$ значение, а возможные проекции спина ограничиваются двумя значениями ($\pm 1/2$), то максимальное число эквивалентных электронов l -типа равно $2(2l + 1)$. Согласно принципу Паули в каждом из этих состояний может находиться не более одного электрона. Если заняты все состояния, то образуется, как говорят, *замкнутая оболочка*. Ниже на примере d -электронов показан один из возможных способов изображения замкнутой оболочки:



В замкнутых s -, p -, d - и f -оболочках содержится 2, 6, 10 и 14 электронов соответственно. Полный орбитальный момент (L) и полный спин (S) замкнутой оболочки равны нулю. Важно отметить также, что *полная* волновая функция такой оболочки *сферически симметрична*, как и вообще волновая функция любого состояния с равным нулю моментом, $L = 0$. Подчеркнем, что речь идет о *точной* многочастичной волновой функции, а не обязательно той, которую можно составить из всех возможных эквивалентных орбиталей.

Существует терминология, согласно которой электрон с главным квантовым числом $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ принадлежит соответственно K -, L -, M -, N -, ... оболочке. Оболочки, о которых говорилось выше, входят в состав этих, более обширных, оболочек. Нетрудно подсчитать число электронов, которое могут вместить указанные оболочки (общая формула $2n^2$):

$K:$	$n = 1$	$l = 0$	2	2
$L:$	$n = 2$	$l = 0, 1$	2 + 6	8
$M:$	$n = 3$	$l = 0, 1, 2$	2 + 6 + 10	18
$N:$	$n = 4$	$l = 0, 1, 2, 3$	2 + 6 + 10 + 14	32
...	...	...	...	...

В § 12.2 было указано, что состояния атома как целого обладают определенной четностью. Замена кулоновского поля ядра на самосогласованное поле в методе Хартри дает возможность рассматривать электроны как независимые составные части электронной системы. Волновая функция такой системы представляет собой произведение волновых функций отдельных частей. Отсюда вытекает *правило сложения четностей*, т.е. формула, с помощью которой вычисляется четность системы, если ее части 1, 2, ..., слабо взаимодействующие друг с другом, характеризуются определенной четностью:

$$P = P_1 P_2 \dots$$

Это правило довольно очевидно. Например, когда имеются две независимые части, полная волновая функция будет четной, если состояния обеих частей имеют одинаковую четность. Напротив, если они обладают различной четностью, то волновая функция системы в целом будет нечетной. Четность состояний отдельных электронов определяется формулой

$$P = (-1)^{l_1+l_2+\dots}$$

То есть четность состояния атома зависит от алгебраической суммы орбитальных моментов электронов, которая в общем случае не равна полному орбитальному моменту атома L . В частности, волновая функция замкнутой оболочки всегда четна. То же справедливо для оболочки любого типа, содержащей четное число (эквивалентных) электронов.

Если в атоме все оболочки замкнутые, то он имеет нулевые значения орбитального, спинового и соответственно полного момента, т.е. символ его терма — $^1S_0$. Таково, например, основное состояние атомов благородных газов и однозарядных ионов щелочных металлов. Поскольку полностью заполненные оболочки не влияют на характер атомных термов, то в записи электронной конфигурации данные электроны обычно не перечисляют. Вместо этого указывают химический символ благородного газа, электронная система которого соответствует совокупности замкнутых оболочек рассматриваемого атома. Для атома Sc, в котором замкнутые оболочки идентичны атому аргона (Ar), краткое обозначение основного состояния будет иметь вид $[Ar]3d^1 4s^2 \ ^2D_{3/2}$.

В случае неполного заполнения оболочек при заданной электронной конфигурации имеется целый набор термов, отличающихся значениями квантовых чисел L или S , и возникает вопрос об определении возможных состояний (тонкую структуру мультиплетных уровней во внимание пока не принимаем). Эта задача решается путем отыскания возможных проекций указанных моментов, имея в виду, что максимальная из них дает значение момента. Если электроны не эквивалентные, то результат получается непосредственно из правила сложения моментов (12.6)¹². Рассмотрим для примера конфигурацию из двух таких электронов. У нейтральных атомов химических элементов в основном состоянии такие случаи, правда, отсутствуют, но у атомных ионов они встречаются. Пусть это будет ион Sc^+ с конфигурацией $[Ar]3d^1 4s$. Поскольку $l_1 = 2$, $l_2 = 0$, возможно только одно значение $L = 2$ и два значения полного спина $S = 1$, $S = 0$, так что имеются термы ^3D и ^1D , т.е. один триплетный и один синглетный терм. Возьмем еще случай, когда оба электрона занимают p -состояния с различным главным квантовым числом, например $2p\ 3p$. Полный орбитальный момент может иметь значения $L = 2, 1, 0$, а полный спин $S = 1, 0$. Комбинируя эти возможности, получаем термы $^3D, ^1D, ^3P, ^1P, ^3S, ^1S$.

Когда имеются эквивалентные электроны, то при комбинировании состояний необходимо учитывать принцип Паули. Процедура нахождения термов довольно громоздка при большом числе электронов. Мы подробно разберем два примера, ограничившись случаями, когда все участвующие электроны принадлежат оболочке одного типа: три p -электрона (конфигурация p^3) и два d -электрона (конфигурация d^2).

¹² Для системы, состоящей из двух слабо взаимодействующих частей с моментами L_1 и L_2 это правило гласит: $L = L_1 + L_2, L_1 + L_2 - 1, \dots, |L_1 - L_2|$.

На первом этапе записывают все возможные состояния (*микросостояния*) системы электронов, совместимые с принципом Паули. Это наиболее подробное описание с перечислением всех возможных квантовых чисел каждого электрона. В пределах p -оболочки ($l = 1$) у электрона возможны следующие пары чисел m_l и m_s (1, 1/2), (0, 1/2), (-1, 1/2), (1, -1/2), (0, -1/2), (-1, -1/2). Три электрона надо расположить в трех из указанных 6 состояний всеми допустимыми способами. Легко подсчитать, что этих способов 20. Вообще, при наличии n состояний и $k \leq n$ эквивалентных электронов число способов определяется формулой

$$\frac{n!}{k!(n-k)!}.$$

Одновременно для выписанных состояний следует найти (простым сложением) проекции полного орбитального момента M_L и полного спина M_S . Для конфигурации p^3 все это проделано в табл. 12.1, где крестиком обозначены электроны, а стрелками — возможные сочетания ориентаций их спинов. Хотя состояния с отрицательными значениями M_L и M_S можно не рассматривать (поскольку они не вносят ничего нового), для полноты картины выписаны все 20 микросостояний.

Таблица 12.1. Характеристики микросостояний для конфигурации p^3

Число состояний	m_l			M_L	M_S							
	+1	0	-1		↑↑↑	↑↑↓	↑↓↑	↓↑↑	↑↓↓	↓↑↓	↓↓↑	↓↓↓
2	××	×		+2		+1/2			-1/2			
2	××		×	+1		+1/2			-1/2			
2	×	××		+1		+1/2			-1/2			
8	×	×	×	0	+3/2	+1/2	+1/2	+1/2	-1/2	-1/2	-1/2	-3/2
2		××	×	-1		+1/2			-1/2			
2	×		××	-1		+1/2			-1/2			
2		×	××	-2		+1/2			-1/2			

На втором этапе из состояний с наибольшей абсолютной величиной M_L выбирают одно состояние с максимальным значением модуля M_S . Для p^3 это будет $|M_L| = 2$, $|M_S| = 1/2$. Отсюда следует, что имеется терм ^2D . Он включает в себя $(2L+1)(2S+1) = 5 \cdot 2 = 10$ микросостояний, среди которых есть также 6 состояний с $M_L = \pm 1$, 0 и $M_S = \pm 1/2$. Эти 10 микросостояний с указанными комбинациями квантовых чисел надо вычесть из их общего числа 20.

Далее из оставшегося набора микросостояний с максимальным $|M_L|$ снова выбирают одно состояние с максимальным $|M_S|$. Это будет 1 и 1/2 соответственно, так что должен иметься терм ^2P , включающий $3 \cdot 2 = 6$ микросостояний, в том числе 2 состояния $M_L = 0$ и $M_S = \pm 1/2$. Их также надо вычесть из общего числа 20. Остаются 4 состояния, все с $M_L = 0$, причем $M_S = \pm 3/2, \pm 1/2$. Они соответствуют терму ^4S . На этом все микросостояния исчерпаны. Таким образом, для конфигурации p^3 возможно по одному терму типа ^2D , ^2P и ^4S .

В случае конфигурации d^2 имеется уже 45 микросостояний (табл. 12.2). Наличие значения $|M_L|_{\max} = 4$ говорит о том, что существует терм с $L = 4$, т. е. G -терм. Поскольку указанное значение совместимо только с $S = 0$, когда оба электрона *спарены*, то это синглетный терм ^1G , включающий 9 микросостояний. В остав-

Таблица 12.2. Характеристики микросостояний для конфигурации d^2

Число состояний	m_l					M_L	M_S			
	+2	+1	0	-1	-2		$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\downarrow$
1	×	×				+4	0			
4	×	×				+3	+1	0	0	-1
1		×	×			+2	0			
4	×		×			+2	+1	0	0	-1
4		×	×			+1	+1	0	0	-1
4	×			×		+1	+1	0	0	-1
4	×				×	0	+1	0	0	-1
4		×		×		0	+1	0	0	-1
1			×	×		0	0			
4		×			×	-1	+1	0	0	-1
4			×	×		-1	+1	0	0	-1
4			×		×	-2	+1	0	0	-1
1				×	×	-2	0			
4				×	×	-3	+1	0	0	-1
1					×	-4	0			

Таблица 12.3. Атомные термы, возникающие из различных электронных конфигураций

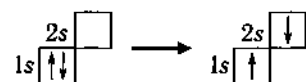
Конфигурация	Термы						
p, p^5	^2P						
p^2, p^4	^1S	^1D					
	^3P						
p^3	^2P	^2D					
	^4S						
d, d^9	^2D						
d^2, d^8	^1S	^1D	^1G				
	^3P	^3F					
d^3, d^7	^2P	$^2D \times 2$	^2F	^2G	^2H		
	^4P	^4F					
d^4, d^6	$^1S \times 2$	$^1D \times 2$	^1F	$^1G \times 2$	^1I		
	$^3P \times 2$	^3D	$^3F \times 2$	^3G	^3H		
	^5D						
d^5	^2S	^2P	$^2D \times 3$	$^2F \times 2$	$^2G \times 2$	^2H	^2I
	^4P	^4D	^4F	^4G			
	^6S						

шихся состояниях $|M_L|_{\max} = 3$, $|M_S|_{\max} = 1$ и мы получаем триплетный терм ${}^3F$ (21 микросостояние). Продолжая процедуру до исчерпания остальных 15 состояний, получаем еще следующий ряд термов: ${}^3P$, ${}^1D$, ${}^1S$. Таким образом, конфигурация d^2 расщепляется на 5 различных термов (рис. 12.2). В табл. 12.3 приведены результаты подобных расчетов для различных конфигураций из эквивалентных p - и d -электронов. Как видим, один и тот же тип терма может встречаться для данной конфигурации несколько раз. Обратим также внимание на то, что набор термов одинаков для конфигураций d^k и d^{n-k} , т.е. для таких, из которых одна имеет столько электронов, сколько недостает у другой для образования замкнутой оболочки. Этот факт легко объяснить в рамках *дырочного формализма*, рассматривая отсутствующий электрон как *дырку*, описываемую теми же квантовыми числами.

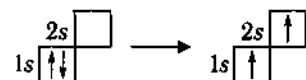
§ 12.4. ЭНЕРГИЯ АТОМНЫХ ТЕРМОВ

Для физико-химических процессов важны главным образом электроны внешних оболочек. Особенно сильно на электронную энергию влияют переходы, связанные с изменением главного квантового числа. Несколько меньше типичные энергии переходов типа $ns \rightarrow np \rightarrow nd$, при которых меняется только орбитальное квантовое число. Рассмотрим для примера переходы в атоме Na, связанные с изменением состояния единственного внешнего электрона. В основном состоянии атома он занимает $3s$ -орбиталь. Разность энергий для перехода $3s \rightarrow 4s$ составляет примерно 3,15 эВ. Для перехода $3s \rightarrow 3p \rightarrow 3d$ она равна 2,05 и 1,55 эВ соответственно. Поскольку электрон один, то все термы, отвечающие данным конфигурациям, дублетные. В обозначениях термов указанные переходы надо записывать в виде $3^2S \rightarrow 3^2P \rightarrow 3^2D$. Обратный переход $3^2S \leftarrow 3^2P$ отвечает за характерный желтый свет натриевой лампы. С учетом тонкой структуры этот переход в основное состояние атома следует записывать в более подробном виде $3^2S_{1/2} \leftarrow 3^2P_{1/2,3/2}$. В действительности «желтая линия» натрия является дублетом с близкими длинами волн (5890 и 5895 Å).

В атоме Na, как и вообще у всех щелочных металлов, внешний электрон относительно слабо связан с атомным остовом с замкнутой оболочкой неона (Ne), сильно экранирующей ядро. В атоме гелия (He) и других благородных газов, где уже имеется замкнутая оболочка, изменения энергии гораздо больше. Так, переход $1s^2 \rightarrow 1s2s$ имеет энергию, близкую к 20,5 эВ. Это значение относится к случаю, когда в начальном и конечном состоянии спины электронов ориентированы противоположно, т.е. полный спин равен нулю (оба терма синглетные, ${}^1S$):

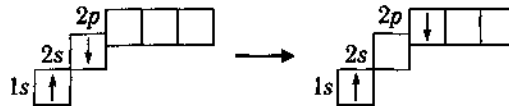


Если же при сохранении прежней электронной конфигурации возбужденное состояние триплетное (${}^3S$),



то энергия уменьшается до 19,77 эВ, т.е. на величину 0,73 эВ, вполне сравнимую с энергией перехода между *разными* конфигурациями в атомах щелочных металлов.

Уместно здесь обратить внимание на довольно сильную зависимость энергии термов от полного спина атома. Для перехода $1s2s \rightarrow 1s2p$ (без изменения главных квантовых чисел)



энергия составляет приблизительно 0,7 эВ.

Использованные выше численные значения энергии основаны на экспериментальных спектроскопических данных. Энергии атомных термов не могут быть вычислены точно, поскольку уравнение Шредингера для атома, содержащего более одного электрона (т. е. уже для гелия He), не может быть решено в аналитическом виде. Соответствующий гамильтониан имеет вид

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(\hat{H}_i^0 + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right), \quad i \neq j, \quad (12.7)$$

где $\hat{H}_i^0$ — гамильтониан водородоподобного атома для каждого из N электронов. Второе слагаемое есть потенциальная энергия отталкивания между электронами. Релятивистские поправки, в том числе спин-орбитальное и спин-спиновое взаимодействие в данном гамильтониане не учитываются. Приближенное решение задачи можно получить, используя теорию возмущений первого порядка.

Метод самосогласованного поля учитывает в основном экранирование поля ядра электронами, движение которых усредняется и в большой степени не учитывает электронное отталкивание. Если бы отталкивания не было вовсе, то все термы, отвечающие определенной электронной конфигурации атома, имели бы одинаковую энергию. Например, при конфигурации d^2 кратность вырождения уровня была бы равна 45 (рис. 12.2). В действительности этот уровень расщепляется на несколько компонент, соответствующих различным типам термов. Это легко понять, если иметь в виду, что межэлектронное отталкивание приводит к тому, что в каждый момент времени электроны на отдельных орбиталях стремятся находиться как можно дальше друг от друга. Это явление, влияющее на энергию в сторону ее понижения, называют электронной корреляцией. Насколько велик вклад в энергию, вносимый данным фактором, можно судить по следующим данным: разность между точной энергией и энергией, полученной методом ССП (*корреляционная энергия*) для атомов Li и He составляет $-1,23$ и $-1,14$ эВ.

Хотя относительные энергии термов нелегко предсказать, в отношении *основного состояния* существует закономерность, описываемая эмпирически установленными *правилами Хунда*:

- при заданной электронной конфигурации наименьшей энергией обладает терм с наибольшим значением полного спина S , т. е. с наибольшей мультиплетностью;
- из термов с одинаковой мультиплетностью самым низким является терм с наибольшим значением полного орбитального момента L .

Так, основным термом для конфигурации d^2 оказывается терм ${}^3F$. Объяснение этих правил заключается в том, что при максимальных значениях S и L электроны в среднем находятся дальше друг от друга, что способствует снижению электростатической энергии отталкивания. Выше на примере атома He мы видели,

что триплетный терм 2^3S лежит примерно на 0,7 эВ ниже синглетного терма 2^1S . Требование максимальности спина для системы из двух электронов можно обосновать следующим образом. Возможны лишь два варианта взаимной ориентации спинов, дающих либо $S = 1$, либо $S = 0$. В первом случае координатная компонента волновой функции $\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ должна быть антисимметричной, поэтому она должна обращаться в нуль при $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$. Это означает, что вероятность нахождения электронов вблизи друг друга мала, что приводит к меньшей энергии отталкивания и понижению уровня терма. Совершенно аналогичные соображения применимы к системе из большего числа электронов: чем выше полный спин, тем по большему числу координат волновая функция антисимметрична.

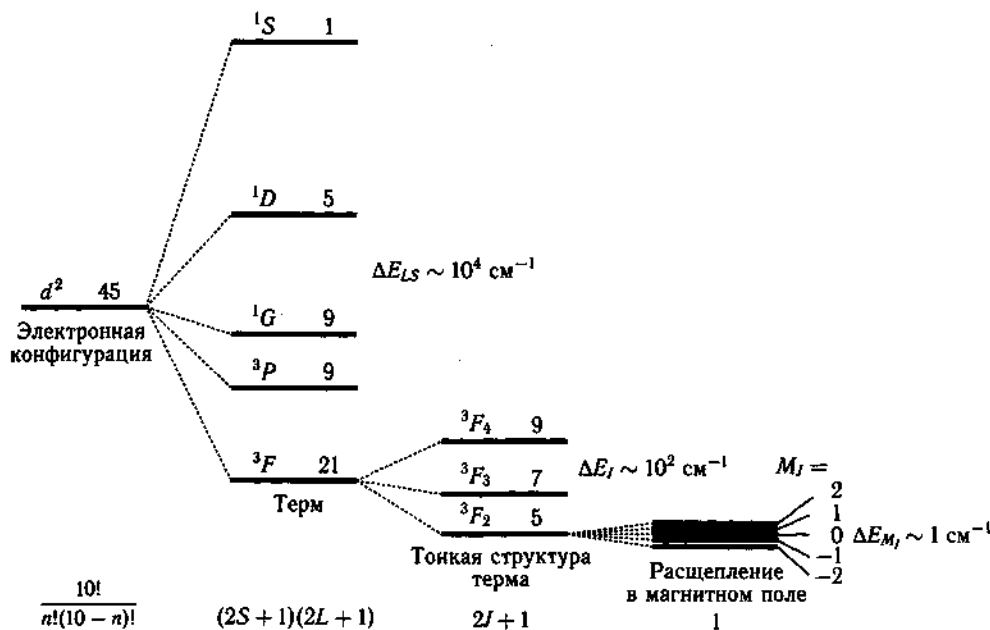


Рис. 12.2. Расщепление уровней энергии и атомные термы конфигурации d^2

Определить основной терм данной конфигурации без нахождения полного набора термов довольно легко. Проделаем это снова для случая d^2 . Оба электрона должны иметь одинаковую проекцию спина ($+1/2$ или $-1/2$), чтобы согласно первому правилу Хунда обеспечить максимальное значение полного спина $S = 1$. Далее, размещение электронов по состояниям должно быть таким, чтобы обеспечить максимально возможную проекцию полного орбитального момента. Значение $L = 4$ несовместимо с требованием $S = 1$, так как при этом электроны оказались бы спаренными, поэтому максимально возможное значение будет $L = 3$. Ниже приведена соответствующая схема:

$$m_l = \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow & & & \\ \hline 2 & 1 & 0 & -1 & -2 \\ \hline \end{array}$$

Таким образом, приходим к уже известному нам результату: основным является терм ^3F .

На рис. 12.2 показана качественная картина расщепления уровней энергии для конфигурации из двух d -электронов вне замкнутых оболочек. Разности энергий между термами в типичных случаях меньше, чем между различными конфигурациями, но, вообще говоря, сравнимы с последними. На схеме указан порядок этих разностей в обратных сантиметрах ($1 \text{ эВ} = 8065,5 \text{ см}^{-1}$, $1 \text{ см}^{-1} = 12,0 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$, см. табл. П.3 в приложении). Если речь идет о внешних электронах, то можно сказать также, что они, как и энергии промотирования, сравнимы с энергиями химических связей и химических реакций. Переходы между термами определяют, в частности, характер оптических спектров комплексных соединений с катионами переходных металлов в качестве комплексообразующего иона¹³.

Как видно из рисунка рис. 12.2, без учета тонкой структуры термов уровень ^3F , например, остается вырожденным с кратностью 21. Релятивистские эффекты приводят к дальнейшему расщеплению уровней энергии. Величина этого расщепления обычно на два порядка меньше той, которая обусловлена электронным отталкиванием, однако оно может играть значительную роль в магнитных свойствах соединений переходных металлов.

Напомним также, что уровни энергии, возникающие из расщепляющегося терма, остаются $(2J + 1)$ -кратно вырожденными. Это остаточное вырождение может быть снято только внешним полем. Магнитное поле снимает вырождение полностью, как показано на рис. 12.2. В однородном электрическом поле двукратно вырожденными остаются уровни с квантовыми числами $\pm M_J$.

§ 12.5. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ПЕРИОДИЧНОСТЬ СВОЙСТВ ЭЛЕМЕНТОВ

Общий вид и структура периодической системы элементов Д. И. Менделеева рассмотрены в § 1.5. Таблица была создана задолго до возникновения современной теории атомной структуры и была основана на сопоставлении химических свойств элементов. В первую очередь для классификации элементов по группам было избрано сходство их валентности. При этом выявляется отчетливая закономерность, заключающаяся в периодичности (повторении) основных химических черт у элементов главных подгрупп. В данном разделе эта и другие закономерности обсуждаются с точки зрения электронного строения атомных оболочек и принципов их заполнения электронами, даваемой квантовой механикой. Основную роль играет *принцип исключения Паули*, запрещающий наличие в атоме более одного электрона с одним и тем же набором четырех квантовых чисел (n , l , m_l и m_s).

Характеристики стационарных состояний атомов определяют многие их макроскопические свойства, например, способность вступать в химические реакции. В объяснении периодичности химических свойств первоочередное значение имеет сходство электронного строения внешних оболочек.

С самого начала надо отдавать себе отчет, что сложности, связанные с многоэлектронной системой, требуют введения упрощений, несмотря на то, что энергию системы электронов в поле ядра можно (в принципе) рассчитать с любой желаемой степенью точности, решая уравнение Шредингера численными методами. Для легких атомов, например гелия, были получены численные решения, давшие

¹³ При этом надо учитывать расщепление уровней под действием поля лигандов.

собственные значения энергии с относительной погрешностью 10^{-6} и выше. При полной электронной энергии He ~ 80 эВ абсолютная погрешность составляет примерно 10^{-4} эВ или $\sim 10^{-2}$ кДж $\cdot$ моль $^{-1}$, что намного меньше типичной энергии химической связи 400 кДж $\cdot$ моль $^{-1}$.

Важным преимуществом упрощенного подхода является возможность выделить качественные аспекты того или иного явления с последующей экстраполяцией к другим явлениям. Так, уже простые соображения позволяют понять, почему металлы Ag, Cu и Au совсем не похожи на щелочные металлы Li, Na, K, Rb и Cs, хотя и те и другие имеют стабильные состояния окисления +1. Ответ состоит в следующем. У атомов подгруппы Li и подгруппы Cu во внешней (валентной) *s*-оболочке имеется по одному электрону. Но в первом случае остальные электроны составляют компактный и прочный «остов», построенный из замкнутой оболочки благородного газа, в то время как во втором случае под внешним электроном находится замкнутая *d*-оболочка, гораздо более «рыхлая» и деформируемая, легче отдающая электроны. Наличием заполняющейся и глубоко лежащей *f*-оболочки у элементов ряда Ce–Lu хорошо объясняется химическое сходство редкоземельных элементов (лантанидов).

Начнем с рассмотрения *фактических* электронных конфигураций элементов, возникающих с увеличением атомного номера в различных периодах таблицы Менделеева. Подразумеваются атомы, находящиеся в своих нормальных (основных) состояниях. При этом электроны размещают на орбиталях таким образом, чтобы энергия оболочки была минимальной (так называемый *ауфбау-принцип*).

Элементы первого–третьего периодов (табл. 12.4). В атоме водорода единственный электрон занимает низшую по энергии *1s*-орбиталь ($n = 1$, $l = 0$). Магнитное квантовое число $m_l = 0$, так как в данной оболочке других значений не существует. Спинное магнитное квантовое число m_s может принимать значения $\pm 1/2$, соответствующие двум возможным ориентациям спина, причем выбор произволен и не влияет на внутреннюю энергию атома. В данном случае энергия электрона хорошо известна и составляет $-13,60$ эВ относительно ядра и электрона, отстоящих друг от друга на бесконечное расстояние. Спектроскопический символ атомного терма $^2S_{1/2}$. В атоме гелия ($Z = 2$) второй электрон располагается на той же орбитали и тем самым замыкает ее. В соответствии с принципом Паули числа m_s должны иметь противоположные знаки, так что полный спин $S = 0$. Электроны, как говорят, *спарены*, символ атомного терма $^1S_0$. Согласно теории водородоподобных атомов в ионе He $^+$ энергия электрона (*вторая* энергия ионизации I_2) по модулю в 4 раза больше, чем в атоме водорода, и составляет $-54,51$ эВ.

Можно ли что-либо сказать об энергии каждого электрона в нейтральном атоме He? Строго можно говорить об энергии всей оболочки, т. е. сразу двух электронов. В орбитальном приближении¹⁴, которым мы здесь пользуемся, энергии обоих электронов, занимающих одну и ту же орбиталь, следует считать одинаковыми. Полная энергия равна $-79,10$ эВ. Элементом He завершается не только заполнение *1s*-оболочки, но и всей *K*-оболочки, поэтому гелий — благородный газ. Его химическая инертность определяется огромной величиной *первой* энергии ионизации $I_1 = 24,59$ эВ.

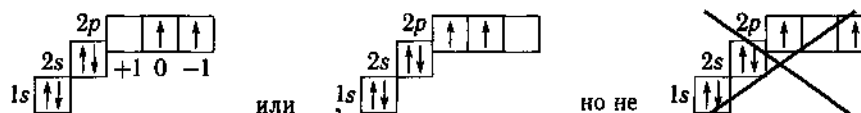
¹⁴Напомним, что вне этого приближения говорить об энергии (и состоянии) отдельного электрона вообще нельзя.

Начиная с лития, заполняется L -оболочка ($n = 2$), содержащая s - и p -орбитали. Если в атоме водорода (в нерелятивистском приближении) они имеют одинаковую энергию (вырождены), то в любом атоме с числом электронов, большим 1 это не так, причем $E_{ns} < E_{np}$, как показано на рис. 12.1. Главной причиной является различная степень экранирования поля ядра «гелиевым остовом» с конфигурацией $1s^2$. Обе орбитали $2s$ и $2p$ частично проникают в область, близкую к ядру, но в первом случае проникновение более значительное. В результате $2s$ -электрон испытывает влияние *эффективно* большего заряда ядра, чем $2p$ -электрон, так что энергия $2s$ -орбитали оказывается относительно ниже. Тем не менее, абсолютное экранирование $2s$ -электрона весьма значительно. Об этом можно судить по энергии ионизации $I_1 = 5,32$ эВ (сравните с гелием). Эффективный заряд, в поле которого движется электрон, составляет всего 1,28 при заряде ядра 3. Более подробно об экранировании и проникновении будет рассказано в § 12.6. Электронная конфигурация Li, таким образом, имеет вид $1s^2 2s$. В атоме бериллия имеется 4 электрона, их конфигурация $1s^2 2s^2$. Все электроны спарены, поэтому атом не парамагнитен.

Таблица 12.4. Электронные конфигурации элементов первых трех периодов

1 H $1s$							2 He $1s^2$
3 Li $[He]2s^1$	4 Be $2s^2$	5 B $2s^2 2p$	6 C $2s^2 2p^2$	7 N $2s^2 2p^3$	8 O $2s^2 2p^4$	9 F $2s^2 2p^5$	10 Ne $2s^2 2p^6$
11 Na $[Ne]3s^1$	12 Mg $3s^2$	13 Al $3s^2 3p$	14 Si $3s^2 3p^2$	15 P $3s^2 3p^3$	16 S $3s^2 3p^4$	17 Cl $3s^2 3p^5$	18 Ar $3s^2 3p^6$

При переходе к бору пятый электрон уже должен занять $2p$ -орбиталь, чтобы не нарушался принцип Паули. Далее идет углерод, у которого 6 электронов, 2 из них находятся на $2p$ -орбиталях. Согласно первому правилу Хунда эти электроны должны иметь параллельные проекции спина, что можно реализовать тремя способами:



Только первые два варианта удовлетворяют второму правилу Хунда. Под ячейками, изображающими p -состояния, показаны возможные значения проекции орбитального момента, т. е. чисел m_l при $l = 1$. Суммарный орбитальный момент L определяется максимально возможной суммой этих чисел. В первых двух случаях получается $L = 1$, а на правой схеме $L = 0$, что не допускается правилом. Мы уже знаем, что таким образом устанавливается характер атомного терма. Пользуясь сведениями из § 12.3, находим, что терм основного состояния атома углерода $^3P_0$.

В атоме азота три внешних электрона занимают все 3 вырожденных p -уровня, имея параллельные проекции спина. Полный спин атома $S = 3/2$, а орбитальный момент равен 0, поэтому основной терм $^4S_{3/2}$. Далее от кислорода до неона происходит постепенное заполнение p -оболочки до 6 электронов, причем на элемен-

те Ne (следующий после гелия благородный газ) завершается формирование всей замкнутой L -оболочки, вмещающей 8 электронов. Совершенно аналогично заполняется M -оболочка ($n = 3$) в третьем периоде в ряду элементов от щелочного металла Na до благородного газа Ar. Но на этот раз по завершении периода она остается не до конца заполненной.

Нетрудно видеть, что до сих пор, т. е. до атома аргона ($Z = 18$) орбитали располагались по энергии в порядке $1s, 2s, 2p, 3s, 3p$, т. е. соблюдается тот же порядок, что и в атоме водорода: большему числу n отвечает большая энергия. Иначе говоря, заполнение различных состояний происходит очень закономерно: заполняются сначала s -, а потом p -состояния каждого главного квантового числа. Также закономерны и электронные конфигурации *ионов* этих элементов: каждый ион имеет конфигурацию предыдущего атома. Так, ион Mg^+ обладает конфигурацией атома Na, ион Mg^{2+} — конфигурацией Ne. Те же закономерности имеют место вообще для всех элементов главных подгрупп, т. е. элементов s - и p -блоков периодической системы.

Повторим, что формирование M -оболочки у Ar отнюдь не завершено, так как она может содержать 18 электронов, а пока имеется только 8. Остальные 10 электронов могли бы в дальнейшем занять d -оболочку, впервые появляющуюся при $n = 3$. Так было бы для водородоподобного атома, тогда M -оболочка замкнулась бы при $Z = 28$, т. е. у никеля (Ni). Обладал бы этот элемент свойствами благородного газа, сказать трудно. Во всяком случае, следующий такой газ криптон (Kr, $Z = 36$), как и вообще все инертные газы тяжелее гелия, имеют внешнюю заполненную оболочку с конфигурацией ns^2p^6 , а замкнутые d -оболочки (если они есть) лежат в глубине.

Элементы четвертого периода. Четвертый период, как и следует, начинается с щелочного металла — калия (K, $Z = 19$) и в отличие от 2-го и 3-го периодов, содержит 18 элементов (на 10 больше). Здесь впервые появляются электроны с главным квантовым числом $n = 4$ и d -электроны. Когда число электронов в атоме становится большим, эффекты экранирования и взаимопроникивания орбиталей могут приводить к сближению уровней энергии состояний с различными главными квантовыми числами. В четвертом периоде это явление особенно сильно выражено у элементов калия (K) и кальция (Ca). Для них $4s$ -орбитали лежат *ниже* по энергии, чем $3d$ -орбитали. Поэтому в атоме K очередной электрон попадает не в $3d$ -, а в $4s$ -состояние, аналогичное $3s$ -состоянию Na (табл. 12.5). Это и объясняет тот факт, что элемент с номером 19 становится щелочным металлом. У элемента Ca $4s$ -оболочка замкнута.

Начиная с атома скандия (Sc) энергия $3d$ -орбиталей снова становится ниже, чем у $4s$ -орбиталей и происходит заполнение d -состояний (табл. 12.6). Заметим, что при этом s -электроны, которые появляются у K и Ca, *не переходят* на d -орбитали. Это показывает, что приближение независимых электронов (в самосогласованном поле), в котором силовое поле для каждого электрона является сферически симметричным, далеко не достаточно. Необходим гораздо более точный учет электронного отталкивания. В действительности электроны стремятся находиться как можно дальше друг от друга, а вовсе не образовывать сферическое облако. Об этом явлении говорят как *электронной корреляции*, и она может вносить значительный вклад в энергию оболочки.

Таблица 12.5. s -Элементы четвертого периода

19	20
K	Ca
$[Ar]4s^1$	$[Ar]4s^2$

Другой характерной чертой ряда переходных элементов является «конкуренция» между d - и s -состояниями. Так, у атома хрома (Cr) вместо конфигурации $3d^4 4s^2$, которая должна была возникнуть при продолжении предыдущей закономерности, образуется конфигурация $3d^5 4s^1$ с *наполовину* заполненной d -оболочкой. После никеля (Ni) с 8 d -электронами следует атом меди (Cu) с *полностью* заполненной d -оболочкой (с 10 электронами). Особая устойчивость атомов с наполовину заполненными внешними оболочками имеет те же причины, что и первое правило Хунда — при параллельных проекциях спина положения электронов (электронных облаков) в пространстве скоррелированы так, что среднее расстояние между ними максимально. Как следствие энергия отталкивания уменьшается и понижает полную энергию атома.

Таблица 12.6. d -Элементы (переходные металлы) четвертого периода

21 Sc [Ar] $3d^1 4s^2$	22 Ti $3d^2 4s^2$	23 V $3d^3 4s^2$	24 Cr $3d^5 4s^1$	25 Mn $3d^5 4s^2$	26 Fe $3d^6 4s^2$	27 Co $3d^7 4s^2$	28 Ni $3d^8 4s^2$	29 Cu $3d^{10} 4s^1$	30 Zn $3d^{10} 4s^2$

Такое же отсутствие закономерности наблюдается в отношении *ионов* — электронные конфигурации ионов не совпадают с конфигурацией предыдущих атомов. Например, конфигурация иона ванадия V^+ $3d^4$, а не $3d^2 4s^2$, как у титана (Ti), т. е. при удалении одного из пяти внешних электронов из нейтрального атома V оставшиеся 4 электрона все попадают на d -оболочку, и ни один из них не удерживается на s -оболочке. Эта особенность имеет общий характер: все катионы переходных элементов имеют конфигурацию d -оболочки вида d^k . Здесь особенно наглядно видно, что даже *относительное* расположение определенных орбиталей по энергии зависит не только от числа электронов в оболочке, но и от заряда ядра.

В приведенном примере атом Ti и ион V^+ имеют одинаковое число электронов (как говорят, *изoeлектронные* частицы). Но заряд ядра ванадия на единицу больше и это сказывается на порядке заполнения орбиталей. Очевидно, что с увеличением заряда ядра при сохранении числа электронов понижение энергии d -орбиталей оказывается значительней, чем s -орбиталей и последние перестают конкурировать.

Надо сказать, что для химии электронное строение катионов металлов d -блока важнее, чем конфигурации нейтральных атомов. Эти катионы (например, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{2+}) встречаются в растворах и ионных кристаллах и играют огромную роль в химических реакциях. Электронная конфигурация d -оболочки этих и многих других катионов является одним из определяющих факторов в вопросах устойчивости и строения *комплексных* (координационных соединений), а также при изучении реакций, катализируемых этими соединениями.

Таблица 12.7. p -Элементы четвертого периода

31 Ga $3d^{10} 4s^2 4p^1$	32 Ge $3d^{10} 4s^2 4p^2$	33 As $3d^{10} 4s^2 4p^3$	34 Se $3d^{10} 4s^2 4p^4$	35 Br $3d^{10} 4s^2 4p^5$	36 Kr $3d^{10} 4s^2 4p^6$

В коротком варианте периодической системы переходные металлы помещаются в побочные подгруппы. Ряд d -элементов 4-го периода заканчивается медью с *полностью* заполненной d -оболочкой. У остальных элементов периода эта оболочка

продолжает оставаться замкнутой, как и $4s$ -оболочка, но появляются $4p$ -электроны. Когда их число у Kг достигает шести, эта оболочка также замыкается (табл. 12.7).

Примерно так же происходит заполнение оболочек электронами в 5-м периоде. Главное отличие состоит в том, что среди 10 переходных элементов 4-го периода только два элемента (Сг и Си) имеют на внешней s -оболочке по 1 электрону. В 5-м периоде такая ситуация встречается 6 раз, т. е. у большинства элементов.

Шестой период. Лантаниды. Данный период интересен тем, что в принадлежащих ему элементах появляются f -электроны (табл. 12.8). Впервые это имеет место у церия (Ce). Предшествующий ему элемент лантан (La) имеет конфигурацию $[\text{Xe}]5d^16s^2$. Поскольку емкость f -оболочки равна 14, то число элементов в данном периоде на 14 больше, чем в предыдущем — 32 элемента. Здесь мы рассмотрим только те элементы, в которых идет последовательное заполнение f -состояний. Как и у d -элементов, оно происходит не вполне регулярным образом, но на этот раз характеризуется конкуренцией между $4f$ -, $5d$ - и $6s$ -состояниями. d -Электроны могут перемещаться на f -орбиталь с образованием конфигураций f^7 и f^{14} , обладающих меньшей энергией. Например, основным состоянием атома гадолиния (Gd) является $[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$, а не $[\text{Xe}]4f^65d^26s^2$.

Таблица 12.8. f -Элементы (лантаниды)

58 Ce $[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$	59 Pr $4f^36s^2$	60 Nd $4f^46s^2$	61 Pm $4f^56s^2$	62 Sm $4f^66s^2$	63 Eu $4f^76s^2$	64 Gd $4f^75d^16s^2$
65 Tb $4f^96s^2$	66 Dy $4f^{10}6s^2$	67 Ho $4f^{11}6s^2$	68 Er $4f^{12}6s^2$	69 Tm $4f^{13}6s^2$	70 Yb $4f^{14}6s^2$	71 Lu $4f^{14}5d^16s^2$

Химические свойства атомов, в частности валентность и типичные степени окисления, которые они могут иметь в составе соединения, зависят главным образом от внешних областей электронных оболочек. В этой связи очень существенна особенность d - и f -состояний, состоящая в том, что в них электрон находится в основном значительно ближе к ядру, чем в s - и p -состояниях. Поэтому при заполнении $4f$ -состояний в ряду элементов Ce–Lu добавляемые электроны слабо сказываются на химических свойствах, т. е. все они химически подобны друг другу и элементу La. Именно по этой причине данная группа элементов носит название *лантаниды* (или *редкоземельные элементы*) и выделяются в отдельную совокупность в периодической таблице. В некоторых вариантах таблицы La также помещается в этот ряд в качестве элемента, который его начинается. Аналогично 14 элементов ряда тория (Th) называют актинидами, а предшествующий им элемент актиний (Ac) тоже можно поместить в начало ряда.

Теперь можно дать полный перечень орбиталей *нейтральных атомов* в том порядке, в котором они фактически заполняются:

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

В заключение сделаем еще одно замечание. В классификации элементов по принадлежности к d - и f -блокам может применяться физический и химический подход. Рассмотрим снова ряд переходных металлов 4-го периода (табл. 12.6). При

физическом подходе элементы Cu и Zn следовало бы исключить из d -блока и переместить в разряд главных подгрупп, поскольку в них d -оболочка уже полностью заполнена. Точно также элементы иттербий (Yb) и лютеций (Lu) можно считать принадлежащими ряду платины (Pt) и золота (Au) на том основании, что у всех у них имеется замкнутая оболочка f^{14} . Однако периодическая система Менделеева в любом ее варианте построена по химическому принципу, на основе химического сходства элементов. С химической точки зрения совершенно не оправдано помещать в одну группу с щелочными металлами медь, серебро или золото, несмотря на то, что у них внешняя оболочка (s^1) имеет одну и ту же конфигурацию.

§ 12.6. ПРИБЛИЖЕНИЕ НЕЗАВИСИМЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Теория обычно строится путем последовательных уточнений, начиная со схематических моделей. Так, на начальной стадии для оценки электронной энергии атома принимается, что каждый электрон испытывает только некоторое эффективное притяжение к ядру. Такие представления позволяют объяснить ряд свойств, например оболочечную структуру атомов и их размер. Затем для получения более подробных сведений об энергетических уровнях используют все более реалистические выражения для энергии взаимодействия. Если считать, что электроны движутся только под действием кулоновского притяжения к ядру ($F = -eZ/r^2$), то их энергетические уровни (с одинаковым набором для всех электронов) зависят только от главного квантового числа n . Среднее расстояние электрона от ядра зависит в основном от n и быстро увеличивается с ростом n . При сделанном предположении электроны образуют оболочки в порядке увеличения n с числом состояний n^2 , а с учетом спиновых состояний — $2n^2$. Подобная оболочечная структура привела бы к тому, что в n -м горизонтальном ряду (периоде) периодической системы находилось бы всегда $2n^2$ элементов (2, 8, 18, 32, 50, 72, ...). В действительности периодическая система выглядит несколько иначе (2, 8, 8, 18, 18, 32), что объясняется отличием средней силы притяжения от кулоновской.

Экранированный и центробежный потенциалы. Потенциальная энергия каждого электрона в атоме, находящегося в определенной точке пространства, в каждый момент времени зависит от положения всех других электронов в этот момент, поэтому полная потенциальная энергия всех электронов записывается в виде

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i<j}^N \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|}.$$

Тем не менее, в приближении независимых электронов принимается, что потенциальная энергия электрона зависит только от его расстояния r от ядра, как будто распределение плотности всех остальных $N - 1$ электронов *сферически симметрично* и не зависит от положения рассматриваемого электрона. В этих условиях сила, действующая на электрон на расстоянии r от ядра, определяется законом Кулона, в котором заряд ядра Z должен быть заменен на заряд, складывающийся из Z и отрицательного заряда той части электронной плотности, которая находится в пределах сферы радиуса r (рис. 12.3). При этом результирующий заряд $Z_{\text{эфф}}$ можно считать сосредоточенным на ядре, а электронная плотность за пределами сферы не оказывает никакого влияния на рассматриваемый электрон. Пусть $\rho(r)$ —

плотность заряда, создаваемая всеми остальными электронами, тогда сила притяжения равна

$$F(r) = - \left[Z - \int_0^r 4\pi r'^2 \rho(r') dr' \right] \frac{e^2}{r^2}. \quad (12.8)$$

Потенциальную энергию электрона найдем интегрированием силы (12.8) в пределах от ∞ до r , прибегнув при этом к интегрированию по частям:

$$U(r) = - \left[Z - \int_0^r 4\pi r'^2 \rho(r') dr' \right] \frac{e^2}{r} + e^2 \int_r^\infty 4\pi r' \rho(r') dr'. \quad (12.9)$$

Интеграл, стоящий внутри скобок, называется *константой внутреннего экранирования* (σ). Сами же скобки представляют собой эффективный заряд ядра $Z_{\text{эфф}}$. Величина σ описывает влияние электронов внутри сферы (которое сводится к уменьшению эффективного заряда ядра) и обращается в нуль при $r \rightarrow 0$, а при $r \rightarrow \infty$ стремится к зарядовому числу атомного «остова» $Z - 1$, так что $Z_{\text{эфф}}$ стремится к единице. Расстояние r_0 , при котором константа σ достигает значения, близкого к пределу на бесконечности, можно интерпретировать как радиус атома. Оказывается, что для всех атомов этот радиус составляет около $1 \text{ \AA}$. Последнее слагаемое в правой части (12.9) представляет потенциальную энергию *внешнего экранирования*.

Электронная плотность заряда $\rho(r)$ и потенциальная энергия $U(r)$ может быть найдена методом самосогласованного поля Хартри (ССП). В этом методе задаются пробной функцией $U_0(r)$ и численно решая квантовомеханическую задачу, вычисляют суммарную плотность $\rho_1(r)$ и новый потенциал $U_1(r)$ согласно уравнению (12.9). Если выбор $U_0(r)$ был удачен, то найденный потенциал согласуется с ним. В противном случае процедуру повторяют до тех пор, пока не будет получено удовлетворительное согласие. Строго говоря, плотность $\rho(r)$ зависит от состояния электрона, экранирование которого рассматривается. Однако на практике часто используют среднюю функцию $\rho(r)$ по всем состояниям. На рис. 12.3 показано проникновение внешней $3s$ -орбитали атома Na в электронный остов, отвечающий предыдущему элементу Ne. Энергия орбитали зависит не только от распределения электронной плотности в остова, но и от пространственных свойств самой орбитали: очевидно, что сила поля вблизи ядра менее искажена экранированием и больше похожа на кулоновскую. Поэтому, если плотность вероятности волновой функции электрона значительна на малых расстояниях, то это сильнее скажется на энергии орбитали, чем для случая, когда вероятность проникновения электрона к ядру небольшая. Это наглядно видно из данных табл. 12.9, где приведены эффективные заряды ядер легких элементов для различных типов ор-

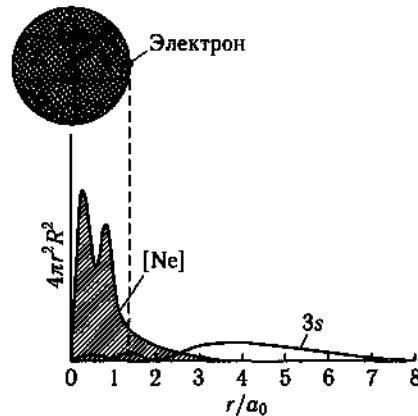


Рис. 12.3. Проникновение $3s$ -орбитали в неоновый остов атома Na

биталей. Так, в атоме углерода (C) при полном заряде ядра 6 он «воспринимается» $2s$ -орбиталью как 3,22, а $2p$ -орбиталью — как 3,14, поскольку волновые функции p -типа менее глубоко проникают вглубь атома, чем функции s -типа. Сравнение эффективных и истинных зарядов показывает, что поле ядра достаточно сильно экранируется замкнутой оболочкой $1s$.

Таблица 12.9. Эффективные заряды $Z_{\text{эф}}$ ядер (расчет методом ССП)

	H							He
Z	1							2
$1s$	1,00							1,69
	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Z	3	4	5	6	7	8	9	10
$1s$	2,69	3,68	4,68	5,67	6,66	7,66	8,65	9,64
$2s$	1,28	1,91	2,58	3,22	3,85	4,49	5,13	5,76
$2p$	—	—	2,42	3,14	3,83	4,45	5,10	5,76
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Z	11	12	13	14	15	16	17	18
$1s$	10,63	11,61	12,59	13,57	14,54	15,52	16,52	17,51
$2s$	6,57	7,39	8,21	9,02	9,82	10,63	11,43	12,23
$2p$	6,80	7,83	8,96	9,94	10,96	11,98	12,99	14,01
$3s$	2,51	3,31	4,12	4,90	5,64	6,37	7,07	7,76
$3p$	—	—	4,07	4,29	4,89	5,48	6,12	6,76

Выбрав экранированный потенциал $U(r)$, можно записать радиальное уравнение Шредингера для любого независимого электрона в атоме в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \psi + \left[U(r) + \frac{|\vec{l}|^2}{2m_e r^2} \right] \psi = E\psi, \quad (12.10)$$

Каждой волновой функции электрона следует приписать квантовые числа n , l , m_l , а также m_s . Но как мы знаем, в приближении ССП по аналогии с водородоподобным атомом пользуются главным квантовым числом n вместо радиального числа n_r , хотя это и не совсем законно, но допустимо ввиду того, что взаимодействие электронов носит характер возмущения по отношению к взаимодействию электронов с ядром. Таким образом, полное обозначение волновой функции (без времени) в сферических координатах имеет вид $\psi_{nlm_l m_s}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \cdot \chi_{m_s}$, где R — радиальная, Y — угловая, а χ — спиновая части волновой функции. Что касается собственных значений энергии (энергетических уровней), которые получаются решением уравнения (12.10), то в данном приближении они зависят только от чисел n и l , т. е. $E = E_{nl}$ ¹⁵. Квадрат орбитального момента электрона,

¹⁵ Напомним, что в водородоподобных атомах энергия электрона является функцией одного числа n .

стоящий в центробежной энергии¹⁶ (второе слагаемое в квадратных скобках) равен $[\vec{l}]^2 = \hbar^2 l(l+1)$. Зависимость энергии от орбитального числа l в некоторых случаях оказывается чувствительной функцией атомного номера (Z), что как мы увидим ниже, может объяснить ряд важных черт периодической системы элементов.

Состоянию с радиальной функцией R_{nl} отвечает среднее значение расстояния электрона от ядра

$$\bar{r}_{nl} = \int_0^{\infty} r R_{nl}^2(r) 4\pi r^2 dr,$$

с которым связана средняя константа экранирования

$$\sigma_{nl} = \int_0^{\bar{r}_{nl}} \rho(r) 4\pi r^2 dr,$$

эффективный заряд ядра

$$(Z_{\text{эфф}})_{nl} = Z - \int_0^{\bar{r}_{nl}} \rho(r) 4\pi r^2 dr$$

и эффективная потенциальная энергия внешнего экранирования

$$(U_{\text{внеш}})_{nl} = e^2 \int_{\bar{r}_{nl}}^{\infty} \rho(r) 4\pi r dr.$$

Все это дает возможность выразить энергию электрона в форме собственных значений водородоподобного атома, но с параметром экранированного потенциала:

$$E_{nl} = -\frac{m_e Z_{\text{эфф}}^2 e^4}{2\hbar^2 n^2} + U_{\text{внеш}}.$$

Отсюда видно, что роль внешней энергии экранирования заключается в установлении шкалы энергетических уровней, поскольку нулевой уровень этой шкалы должен соответствовать значению потенциальной энергии при $r = \infty$.

Обозначим число электронов в каждой оболочке (эквивалентные электроны) через N_{nl} , тогда полная электронная энергия атома, будучи в рассматриваемом приближении суммой энергий отдельных электронов, выразится формулой

$$E = \sum_{nl} N_{nl} E_{nl}. \quad (12.11)$$

¹⁶ Мы пользуемся устоявшейся терминологией. Данную величину не следует смешивать с центробежной энергией, возникающей в *неинерциальных* системах отсчета в связи с появлением (фиктивных) *сил инерции*, одной из которых является *центробежная сила*. Наша задача рассматривается в *инерциальной* системе, где такие силы отсутствуют. Укажем также, что «настоящая» центробежная энергия, хотя и выражается той же формулой, имеет противоположный знак. Вклад центробежной энергии в эффективное поле движения электрона в атоме имеет характер «отталкивания».

Мы знаем, что состояния отдельных электронов в экранированном потенциальном поле $U(r)$ идентифицируются набором квантовых чисел (n, l, m_l, m_s) . Следовательно, в приближении независимых электронов стационарное состояние атома в целом должно описываться N -кратным числом таких наборов. Согласно принципу Паули среди них не может быть совпадающих наборов. Например, одно из возбужденных состояний атома бериллия (Be, 4 электрона) характеризуется четырехкратным набором $(1, 0, 0, 1/2)$ $(1, 0, 0, -1/2)$ $(2, 0, 0, 1/2)$ $(2, 1, 1, 1/2)$. Как следует из формулы (12.11), энергия всего атома зависит только от числа N_{nl} и не зависит от выбора значений m_l и m_s в N -кратном наборе. Иначе говоря, все состояния атома, характеризующиеся одной и той же электронной конфигурацией, в этом приближении *вырождены*. Способ подсчета кратности вырождения был рассмотрен в § 12.3. Как мы уже знаем, более точный учет взаимодействий частиц в атоме приводит к частичному расщеплению вырожденных уровней полной энергии.

Модель независимых электронов и периодический закон. Приближение независимых электронов позволяет объяснить основные особенности периодической системы элементов.

1. Характерной чертой электронных конфигураций основного состояния атомов, принадлежащих к одной группе, является одинаковое число электронов в самой внешней оболочке. У всех таких оболочек одно и то же квантовое число l . Этим объясняется сходство спектроскопических и химических свойств элементов группы.

2. В ряду элементов (периоде) с возрастающим числом электронов в той же оболочке наблюдается постепенное увеличение энергии ионизации. Это обусловлено возрастанием притяжения к ядру, в результате чего каждый одноэлектронный энергетический уровень E_{nl} понижается с ростом Z . С началом заполнения новой оболочки энергия ионизации резко падает.

Атомы химически инертных элементов выделяются тем, что внешние воздействия не должны заметно сказываться на основном состоянии атома. Это говорит о том, что оно должно быть *невыврожденным*, т. е. соответствующая электронная конфигурация должна содержать только замкнутые оболочки. Кроме того, такой атом не должен иметь состояний с низкой энергией возбуждения, т. е. уровней, лежащих близко к основному. Оба эти условия удовлетворяются в атомах благородных газов, конфигурация основного состояния которых состоит только из полностью заполненных оболочек. Хотя у щелочноземельных элементов (Ca, Sr, Ba), являющихся химически активными металлами, все оболочки тоже замкнуты (конфигурация внешних электронов ns^2), энергия перехода $ns^2 \rightarrow ns^1p^1$ у них мала и составляет всего лишь несколько электрон-вольт. Тем самым нарушается второе условие инертности.

Некоторые важные особенности строения периодической системы, в частности существование переходных и редкоземельных элементов, можно объяснить резкой зависимостью одноэлектронных собственных значений энергии от атомного номера. Для некоторых таких атомов дело обстоит так, что энергии E_{nl} с различными парами индексов n, l (например, E_{4s} и E_{3d}) приблизительно одинаковы, т. е. уровни *приблизительно вырождены*. Квантовая механика предсказывает, что уровни с близкими энергиями, точнее состояния, отвечающие этим уровням, имеют склонность к «перемешиванию», они как бы «взаимодействуют». В результате может размываться сама идея электронной конфигурации основного состояния. Для лучшего

понимания сказанного следует рассмотреть потенциальные функции радиального движения электронов в сложных атомах.

Начнем, однако, со случая водородоподобных атомов. На рис. 12.4 изображены кривые эффективной потенциальной энергии, которая стоит в квадратных скобках в уравнении Шредингера (12.20) для радиальной составляющей движения, при трех значениях орбитального числа l (0, 1 и 2). Выбор заряда ядра $Z = 21$ соответствует скандию (Sc), т. е. речь идет об ионе Sc^{20+} . При наличии только одного электрона энергия $U_{\text{эфф}}(r)$ представлена кулоновским $U_{\text{кул}}(r) = -Ze^2/r$ и центробежным $\hbar^2 l(l+1)/2m_e r^2$ вкладом. Второй из них, отличный от нуля при $l \neq 0$, имеет характер отталкивания, которое противодействует кулоновскому притяжению¹⁷. В силу обратной квадратичной зависимости центробежного потенциала от радиуса ($\sim 1/r^2$) отталкивание особенно сильно на расстоянии, близком к ядру, не позволяя электрону проникнуть в эту область пространства. На расстоянии, большем, чем $l(l+1)/Z$ боровских радиусов (a_0) преобладает сила притяжения. В результате получается кривая с одним минимумом (потенциальная яма), которая и определяет вид радиальной части волновых функций $R(r)$ и уровни энергии электрона¹⁸. В интервале от 0 до r_{min} кривая быстро, почти вертикально, спадает, а затем начинает подниматься, асимптотически приближаясь к нулю.

Обратим внимание, что для s - и p -состояний эти кривые в своей возрастающей части проходят очень близко друг к другу. Это означает, что в этих состояниях электрон в среднем находится примерно на одинаковых расстояниях от ядра. Кривая же для d -состояний располагается значительно левее; ограничиваемая ею классически доступная область радиального движения заканчивается существенно ближе к ядру при той же полной энергии электрона. Иными словами, в d -состояниях электрон в основном находится заметно ближе к ядру, чем в s - или p -состояниях. В еще большей степени это выражено у кривых для f -состояний, не показанных на рисунках.

Функции $R(r)$, $R^2(r)$, а также функции радиального распределения $P(r) = 4\pi r^2 R^2(r)$, описывающие плотность вероятности нахождения электрона на определенном расстоянии от ядра, показаны на рисунках 12.5–12.7. В единственном случае, когда $l = 0$ (s -состояния) минимум у функции $U_{\text{эфф}}$ отсутствует, что приводит к отличному от нуля значению $R(0)$. На кривых $P(r)$ описанная выше особенность d -состояний проявляется в том, что главные максимумы функций распределения для s - и p -состояний расположены значительно дальше от ядра, чем для d -со-

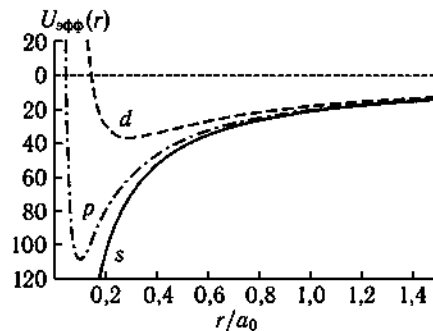


Рис. 12.4. Радиальная зависимость эффективной потенциальной энергии для s -, p - и d -состояний

¹⁷ В отличие от кулоновского потенциала, центробежный потенциал не зависит от заряда ядра.

¹⁸ Стоит отметить, что благодаря большому заряду ядра и полному отсутствию экранирования минимум потенциальной кривой расположен намного ближе к ядру и является гораздо более глубоким, чем в атоме водорода.

стояния (рис. 12.7). В водородоподобном атоме эти обстоятельства не приводят к различию в энергиях s -, p -, d - и f -орбиталей: мы знаем, что соответствующие им уровни вырождены, т. е. имеют одинаковую энергию. Однако в многоэлектронных достаточно *тяжелых* атомах (с большим зарядом Z) они имеют принципиальное значение, приводя к быстрой зависимости энергии d -состояний от числа Z и, как следствие, к изменению порядка заполнения состояний электронами. Следует при этом иметь в виду, что замена кулоновского поля ядра на экранированное поле изменяет вид радиальных волновых функций, но качественно зависимость остается неизменной. Что же касается потенциальной кривой, то здесь могут произойти качественные изменения. Это связано с зависимостью эффективного заряда ядра $Z_{\text{эфф}}$ от расстояния r .

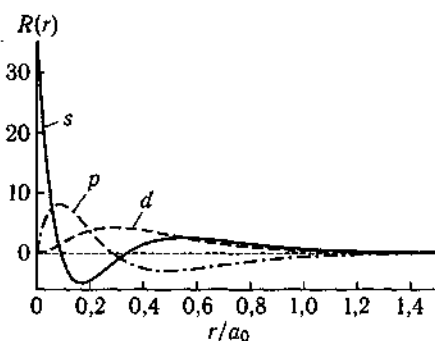


Рис. 12.5. Радиальные волновые функции для s -, p - и d -состояний

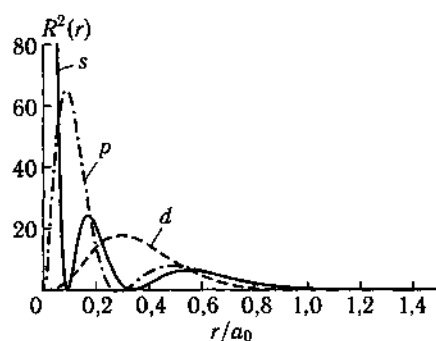


Рис. 12.6. Квадраты радиальных волновых функций для s -, p - и d -состояний

Уже говорилось, что в нейтральном атоме со многими электронами для выбранного электрона на большом расстоянии эффективный заряд приближенно равен 1 ($\sigma \approx Z - 1$). В данном случае это расстояние порядка $l(l+1)$ боровских радиусов, т. е. в Z раз больше, чем в водородоподобном атоме. Для $3d$ -электрона это соответствует $\approx 6a_0$. Можно сказать, что на таких расстояниях экранированный потенциал почти такой же, как у атома водорода, так что преобладает притяжение. На меньших расстояниях от ядра, порядка 2–3 боровских радиусов, константа внутреннего экранирования по-прежнему близка к $Z - 1$ и преобладает (при $l > 1$) центробежный потенциал, т. е. отталкивание, поскольку он быстро растет с уменьшением r . При дальнейшем приближении к ядру экранирование быстро ослабевает и снова преобладает притяжение к ядру. Таким образом, результирующий потенциал характеризуется *двумя минимумами*, что проиллюстрировано на рис. 12.8 для $3d$ -электрона в атомах Ag и Sc. Этот выбор элементов с близкими атомными номерами обусловлен тем, что для них небольшое изменение атомного номера играет важную роль. Электрон, состояние которого отвечает орбитальным квантовым числам $l \geq 2$, может нахо-

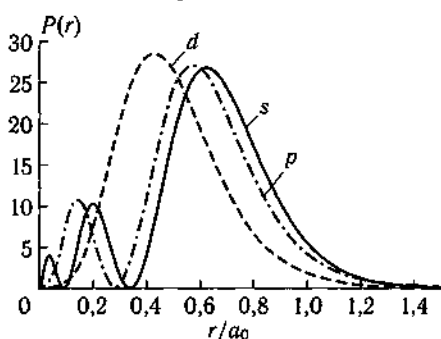


Рис. 12.7. Функции радиального распределения для s -, p - и d -состояний

двумя минимумами, что проиллюстрировано на рис. 12.8 для $3d$ -электрона в атомах Ag и Sc. Этот выбор элементов с близкими атомными номерами обусловлен тем, что для них небольшое изменение атомного номера играет важную роль. Электрон, состояние которого отвечает орбитальным квантовым числам $l \geq 2$, может нахо-

даться в любой из этих впадин¹⁹. Внешняя впадина неглубока, так что находящийся в ней электрон обладает (средними) потенциальной и кинетической энергией порядка 1 эВ. Другими словами, энергия связи такого электрона на порядок меньше, чем у электронов в основном состоянии. Поэтому состояние атома, характеризующееся высокой плотностью электронов в области внешней впадины, будет *возбужденным состоянием*. Внутренняя впадина всегда сравнительно узка и глубока. Электрон может находиться в ней, если притяжение к ядру достаточно велико для того, чтобы во впадине существовал, по крайней мере, один энергетический уровень.

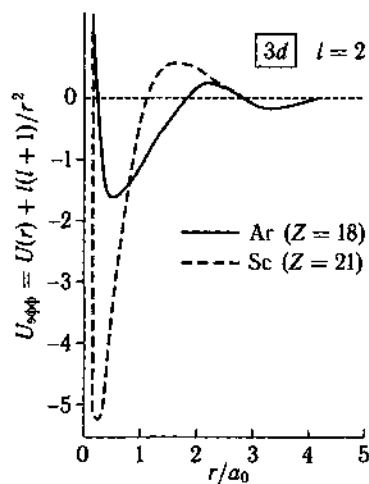


Рис. 12.8. Пример потенциала с двумя впадинами

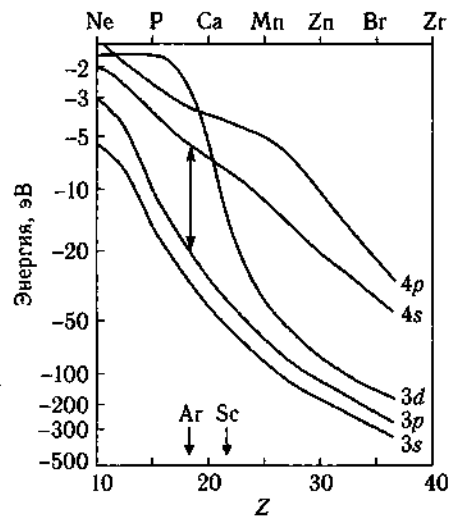


Рис. 12.9. Зависимость одноэлектронных уровней энергии от атомного номера Z

Если вблизи некоторых Z как глубина внутренней впадины, так и высота барьера между минимумами очень резко зависят от атомного номера, то быстрые изменения результирующего потенциала при переходе от одного элемента к другому приводят к быстрым изменениям одноэлектронных энергетических уровней. На рис. 12.9 видно резкое уменьшение энергии уровня $3d$ при изменении Z от 20 до 25. С помощью результатов, показанных на рисунке, можно интерпретировать некоторые характерные изменения свойств элементов при движении по периодической системе. В частности, принадлежность Ar к благородным (инертным) газам становится понятной ввиду наличия при $Z = 18$ широкой энергетической щели (показана двусторонней стрелкой) между уровнем основного состояния E_{3p} и ближайшим уровнем E_{4s} . При $Z = 18$ уровень E_{3d} расположен все еще выше, чем E_{4s} . Это происходит потому, что внутренняя впадина, показанная для Ar на рис. 12.9, недостаточно глубока для того, чтобы в ней удержался электрон с орбитальным квантовым числом $l = 2$; поэтому максимум плотности $3d$ -электронов лежит в неглубокой

¹⁹ Имеется в виду, что электронная плотность в основном сосредоточена в классически доступной области, ограниченной ниспадающей ветвью потенциальной кривой слева и восходящей частью — справа. Напомним, что квантовая механика не запрещает проникновение частиц и в классически недоступную область.

внешней впадине. Для Sc ($Z = 21$) внутренняя впадина гораздо глубже и барьер между впадинами ниже. И действительно, в этом случае во внутренней впадине может находиться электрон, о чем говорит присутствие $3d$ -электрона в конфигурации основного состояния атома скандия, который становится уже переходным элементом. На рисунке видно резкое понижение уровня $3d$ при $Z > 20$.

Таким образом, замена кулоновского поля ядра на самосогласованное поле в приближении независимых электронов, будучи весьма приближенной формой учета межэлектронного отталкивания, приводит к результатам, с помощью которых можно объяснить многие важные особенности периодической системы и химические свойства элементов. Вместе с тем эта теория не в состоянии объяснить, например, особую устойчивость наполовину заполненных электронных оболочек, а также дает очень неточные значения полной энергии атома. Одна из главных причин заключается в том, что сферическое поле совершенно не учитывает стремление электронов находиться как можно дальше друг от друга, проистекающее из наличия у них полупцелого спина.

§ 12.7. РАДИУСЫ, ЭНЕРГИИ ИОНИЗАЦИИ И СРОДСТВО К ЭЛЕКТРОНУ АТОМОВ

В § 12.1 были даны основные представления об этих характеристиках, необходимых при обсуждении химических свойств элементов. Можно без большого преувеличения утверждать, что перечисленные параметры определяют характер химической связи в индивидуальных молекулах и твердых соединениях. Их геометрическое строение и структурные особенности. Так же как и электронное строение атомов, размеры и ионизационные характеристики испытывают периодические изменения с изменением атомного номера элемента.

Атомные радиусы. В химических соединениях размеры атомов и ионов проявляются, прежде всего, в межъядерных расстояниях в молекулах и ионных или металлических кристаллах, а также обуславливают степень максимального сближения молекул между собой в молекулярных кристаллах и жидкостях. Существенно, что межатомные расстояния зависят не только от сорта атомов, но и от того, связаны ли данные атомы химической связью или нет. Так, в жидком (или твердом) азоте расстояние N—N в молекулах N_2 ($1,098 \text{ \AA}$) очень заметно отличается от расстояния максимального сближения между атомами, принадлежащими разным молекулам ($3 \text{ \AA}$). В первом случае половину указанного расстояния называют *ковалентным радиусом* атома азота, а во втором — *радиусом Ван-дер-Ваальса*. Более того, ковалентный радиус зависит от кратности связи данного атома: кратные связи короче, чем одинарные. В данном случае в молекуле N_2 имеется тройная связь, поэтому межъядерное расстояние достаточно мало. Атомы благородных газов, такие как гелий, неон и аргон, которые не образуют ковалентных химических связей, характеризуются только вандерваальсовыми радиусами. Более детально различные типы радиусов и способы их определения будут рассмотрены в разделах, посвященных химическим связям. Здесь же речь пойдет о *свободных атомах*.

Строгое определение радиуса свободного атома или иона отсутствует. Существует понятие *орбитального радиуса*, который представляет собой рассчитанное квантово-механически расстояние от ядра, соответствующее главному максимуму функции радиального распределения электронной плотности $\rho(r)$ для основного со-

стояния атома. Впервые такие расчеты были выполнены в работе Уобера и Кромера, где они определили положения максимальной электронной плотности орбиталей, принадлежащих внешним оболочкам, для всех элементов таблицы Менделеева. Расстояние от ядра наиболее удаленного максимума можно считать за орбитальный радиус атома. В водородоподобном атоме *внешние* максимумы для состояний ns , np , nd , nf расположены в порядке убывания орбитального квантового числа l : для s -орбитали максимум находится всегда дальше от ядра, чем для p -орбитали с тем же числом n , а для нее — дальше, чем для d -орбитали, и т. д. В многоэлектронном атоме эта закономерность может нарушаться.

На рис. 12.10 показано изменение орбитальных радиусов у атомов элементов 2-го периода (кривая с квадратными значками). Плавный ход этой зависимости отражает постепенное сжатие электронной оболочки в целом из-за увеличения заряда ядра. В пределах данного периода внешние оболочки атомов характеризуются общим главным квантовым числом $n = 2$. График с треугольными символами соответствует расстояниям от ядра самого внешнего (и наиболее высокого) максимума радиального распределения для состояния $2s$ при *полном отсутствии* экранирования данной орбитали остальными электронами. Эта кривая приведена для того чтобы продемонстрировать «в чистом виде» влияние заряда ядра на размер атома. Поскольку максимум радиальной плотности $2s$ -орбитали расположен дальше от ядра, чем $2p$ -орбитали, то отложенные на оси ординат расстояния можно условно считать радиусом атома при указанном выше гипотетическом условии. Теоретически, в безразмерных единицах Zr/a_0 положение последнего максимума на кривой $P_{20}(r)$ соответствует округленно числу 6, откуда видно, что в единицах длины расстояние уменьшается обратно пропорционально зарядовому числу Z . Наконец, на третьей кривой (с круглыми символами) показаны расстояния до данного максимума при учете экранирования путем замены Z на $Z_{\text{эфф}}$, взятые из табл. 12.9. Благодаря эффекту экранирования эта кривая целиком лежит существенно выше, чем в его отсутствие. Разумеется, орбитальные радиусы при всей условности наиболее точно отражают реальные размеры свободных атомов. Такое же плавное уменьшение с ростом порядкового номера элемента в периоде имеет место и для ковалентных радиусов атомов.

Чтобы показать тенденцию изменения атомных радиусов в пределах одной группы элементов, на рис. 12.11 приведены аналогичные графики для атомов щелочных металлов и водорода, с той лишь разницей, что вместо результатов, получающихся с использованием $Z_{\text{эфф}}$ взяты реальные металлические радиусы. В данном случае растет не только заряд ядра, но и главное квантовое число n , характеризующее валентную оболочку. Указанные факторы влияют на радиус противоположным образом. В чисто кулоновском поле первый фактор (Z) превалирует, так что при отсутствии экранирования размеры атома уменьшались бы, хотя и медленно, вниз

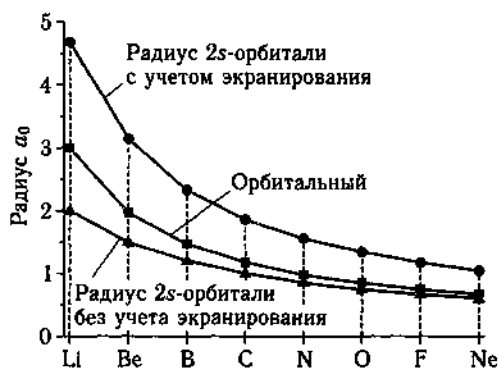


Рис. 12.10. Орбитальные радиусы элементов 2-го периода

по группе, обратно в действительности наблюдаемому ходу. Это показывает особенно большую роль экранирования в атомах щелочных металлов. В самом деле, единственный внешний электрон движется в поле ядра, сильно экранированном



Рис. 12.11. Радиусы атомов щелочных металлов и водорода

замкнутой оболочкой благородного газа. Ниспадающий ход зависимости заметно нарушается только при переходе от водорода к литию, что объясняется тем, что атомный остов Li состоит всего лишь из двух электронов. Теоретические положения последних максимумов функций $P_{n0}(r)$, с помощью которых построена гипотетическая кривая (с треугольными символами), в единицах Zr/a_0 даются числами 1, 6, 14, 25, 40 и 59 при $n = 1-6$. Заряды же ядер растут следующим образом: 1, 3, 11, 19, 37 и 55. Нетрудно видеть, что после Li эти изменения практически компенси-

руют друг друга. Что же касается реальных радиусов, то наблюдается сильный рост с увеличением номера периода. Эта тенденция характерна для всех главных подгрупп периодической системы.

Общая картина распределения орбитальных радиусов в периодической таблице показана на рис. 12.12. На графиках даны отдельные кривые для некоторых внешних орбиталей. Характеристикой радиуса того или иного электронного облака условно считается положение максимума радиальной электронной плотности. Эти облака расположены в атомах как бы слоями, характеризующимися главным квантовым числом 1, 2, 3, ... В первом слое имеются только s -электроны, в дальнейшем появляются p -, d - и f -электроны. Значения радиусов, отвечающие одному и тому же квантовому числу n , довольно близки друг к другу. Степень этого сближения самая высокая у $2s$ - и $2p$ -орбиталей, так как находящиеся на них электроны недалеко от ядра, и его сильное поле нивелирует влияние центробежного потенциала, возникающего в p -состояниях. Кривые $3s$, $3p$ и $3d$ уже заметно отодвинуты друг от друга. Еще больший разброс имеет место между размерами $4s$ -, $4p$ -, $4d$ - и $4f$ -облаков. Он обусловлен различием в центробежных потенциалах, которое благодаря возросшему расстоянию от центра и экранированию играет более выраженную роль в конкуренции с полем ядра.

При увеличении ядерного заряда внутри серии линий, отвечающей определенному главному квантовому числу, замечается тенденция к пересечению кривых, ведущая к смене их порядка. Линия s -электронов начинает отвечать уже не наименьшим, а наибольшим радиусам, а линия d наоборот, наименьшим радиусам. Такое явление объясняется тем, что s -орбитальные облака слабее сжимаются в радиальном направлении при нарастании ядерного заряда. То же можно сказать о p -орбиталях по сравнению с d - и о d -орбиталях по сравнению с f -.

На рис. 12.13 показаны (в менее представительном варианте) атомные радиусы, полученные на основе структурных данных для большого набора веществ, т.е. данных о межъядерных расстояниях в кристаллах или индивидуальных молекулах. Для металлов даны металлические радиусы; для остальных элементов — ковалентные радиусы, соответствующие одинарным химическим связям. Для благо-

родных газов данные отсутствуют, так как они характеризуются вандерваальсовыми радиусами, которые некорректно сравнивать с радиусами атомов в составе соединения. На графике отчетливо видны закономерности, рассмотренные выше в двух частных случаях и общем виде для орбитальных радиусов. Атомные радиусы увеличиваются внутри группы при движении сверху вниз, например, в ряду $\text{Li}-\text{Na}-\text{K}-\text{Rb}-\text{Cs}$ или $\text{F}-\text{Cl}-\text{Br}-\text{I}$, и уменьшаются для элементов s - и p -блоков при движении слева направо по периоду, например, в ряду $\text{Na}-\text{Mg}-\text{Al}-\text{Si}-\text{P}-\text{S}-\text{Cl}$. Однако очевидны некоторые отличия, касающиеся главным образом поведения радиусов у переходных элементов (d -блока). Как можно заметить, во всех трех рядах переходных металлов радиусы сначала убывают, а затем начинают расти, образуя на кривых локальные минимумы. Имеются также различия в абсолютных величинах орбитальных и ковалентных (или металлических) радиусов. Так, у Na они равны 1,71 и 1,91 Å соответственно, у Cl — 0,72 и 0,99 Å, у Fe — 1,23 и 1,26 Å. Все эти факты связаны с тем, что в металлах и ковалентных соединениях электроны (или их часть), принадлежащие валентным оболочкам, обобществляются, т. е. становятся принадлежащими молекуле или кристаллу в целом. Это не может не сказаться на форме электронных орбиталей, они перестают быть похожими на атомные орбитали.

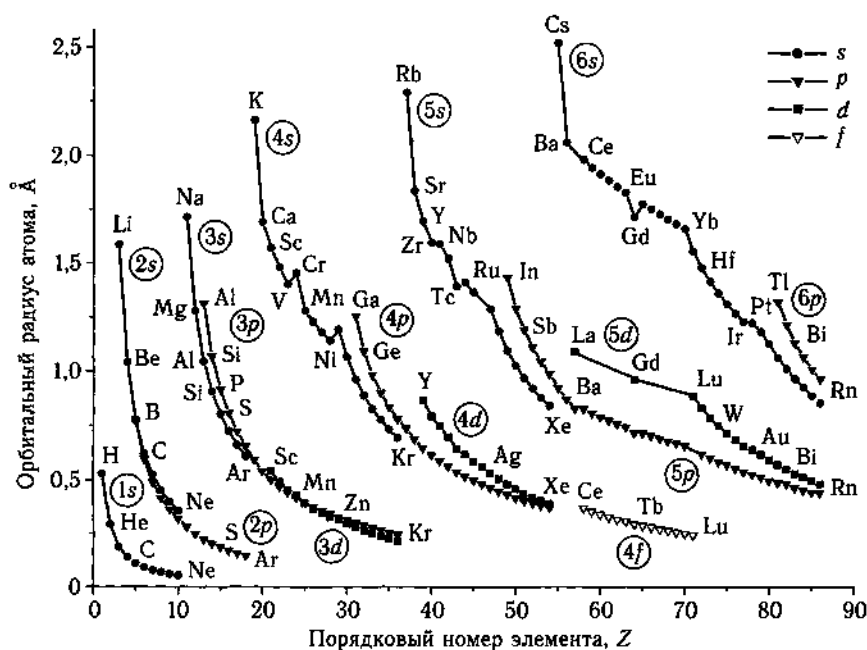


Рис. 12.12. Зависимость орбитальных радиусов атомов от порядкового номера элемента

Упомянутые выше минимумы смещаются вверх при переходе от первого ко второму ряду d -металлов, что соответствует общей тенденции увеличения размера атомов с ростом номера периода. Если бы эта тенденция продолжалась и для третьего ряда переходных металлов (шестой период таблицы Менделеева), то ожидаемые радиусы были бы заметно больше тех, которые имеются на самом деле. Рассмотрим для примера элементы Cr , Mo и W , точки которых соединены

на рис. 12.13 пунктирной линией. Эти металлы принадлежат одной и той же побочной подгруппе. Если при переходе от хрома к молибдену радиус увеличивается от 1,29 до 1,40 Å, то для следующего элемента (вольфрама) не наблюдается почти никакого роста (1,41 Å). И это несмотря на то, что атом W ($Z = 74$) содержит на 32 электрона больше, чем атом Mo ($Z = 42$).

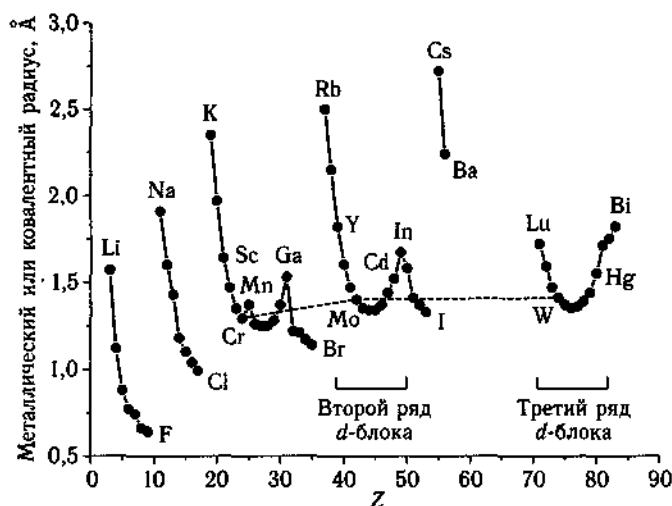


Рис. 12.13. Атомные радиусы некоторых элементов

Эффект уменьшения радиусов тяжелых переходных металлов против ожидаемых на основании простой экстраполяции величин называется *лантаноидным сжатием*. В названии отражена причина данного эффекта. В отличие от первого и второго рядов d -металлов, в третьем ряду имеется разрыв, образованный 14 лантанидами: за лантаном (La) с номером 57 сразу следует гафний (Hf) с номером 72. В лантанидах происходит заполнение электронами $4f$ -оболочки. Но как мы знаем, электроны в f -состояниях производят относительно слабое экранирующее действие, в результате чего оболочки переходных металлов, следующих за лантанидами, эффективнее стягиваются к ядру под действием увеличивающегося заряда, делая атомы более компактными. Обратим внимание, что тот же эффект демонстрируют орбитальные радиусы переходных металлов. Для рассмотренных выше элементов, эти величины, соответствующие размерам $4s$ -, $5s$ - и $6s$ -орбиталей, составляют 1,453 Å (Cr), 1,520 Å (Mo) и 1,360 Å (W). Как видно, у вольфрама наблюдается даже падение орбитального радиуса, причем весьма сильное.

Аналогичный, хотя и менее выраженный эффект имеет место и у p -элементов, следующих за d -блоком. Так, у атомов галлия (Ga) в 4 периоде таблицы радиус увеличивается всего на 0,1 Å по сравнению с алюминием (Al) — элементом той же 13-й группы. В то же время, у самого алюминия рост радиуса по отношению предыдущему элементу группы бору (B) составляет 0,55 Å. Это объясняется присутствием в 4-м периоде переходных металлов Sc–Zn с заполняющейся d -оболочкой, за которыми следует Ga. Также как и f -, d -электроны характеризуются более слабыми экранирующими свойствами по сравнению с электронами с меньшим орбитальным квантовым числом l .

Следует подчеркнуть, что рассмотренные изменения размеров атомов хорошо коррелируют с изменением многих химических свойств. При этом различия всего в 0,05 Å, кажущиеся незначительными, могут иметь глубокие последствия для структуры веществ и их реакционной способности. Атомные и ионные радиусы помогают химикам вырабатывать наглядные геометрические представления о строении соединений и делать логические заключения.

При ионизации атома его линейный размер изменяется. Когда образуются катионы, то радиус всегда уменьшается, когда анионы — всегда увеличивается. Однако степень этих изменений сильно зависит от того, что происходит в качественном смысле с внешней (валентной) оболочкой после ионизации. Если, например, ионизировать атом кальция (Ca) с образованием однозарядного катиона Ca^+ , то уменьшение радиуса будет намного менее значительно, чем при двукратной ионизации с образованием Ca^{2+} . Причина в том, что во втором случае полностью ликвидируется внешняя 4s-оболочка, а остается наиболее компактная замкнутая внутренняя электронная оболочка. При образовании аниона F^- к семи электронам уже существующей 2p-оболочки добавляется еще один, эквивалентный остальным, и оболочка становится замкнутой. Размер оболочки обычно слабо зависит от числа эквивалентных электронов в ней, если при изменении этого числа оболочка не исчезает вовсе или не образуется новая оболочка. Поэтому можно ожидать очень небольшого увеличения радиуса F^- по сравнению с нейтральным атомом F.

Таблица 12.10. Сравнение радиусов нейтральных атомов, катионов и анионов

Катионы	$\Delta r, \text{Å}$		Анионы	$\Delta r, \text{Å}$	
	$r_{\text{орб}} \rightarrow r_{+}^{\text{орб}}$	$r_{\text{мет}} \rightarrow r_{+}^{\text{крист}}$		$r_{\text{орб}} \rightarrow r_{-}^{\text{орб}}$	$r_{\text{ков}} \rightarrow r_{-}^{\text{крист}}$
Li^+	-1,40	-0,81	F^-	+0,01	+0,69
Na^+	-1,43	-0,75	Cl^-	+0,01	+0,68
K^+	-1,60	-0,75	Br^-	+0,02	+0,82
Rb^+	-1,56	-0,77	I^-	+0,07	+0,73
Cs^+	-1,60	-0,84	O^{2-}	+0,01	+0,76
Be^{2+}	-0,90	-0,85	S^{2-}	+0,02	+0,80
Mg^{2+}	-1,00	-0,71	Se^{2-}	+0,01	+0,94
Ca^{2+}	-1,15	-0,64	Te^{2-}	+0,01	+0,84
Sr^{2+}	-1,15	-0,71			
Ba^{2+}	-1,19	-0,49			

В химии среди одноатомных заряженных частиц наиболее важными являются катионы и анионы с электронными оболочками благородных газов, например Na^+ , Ba^{2+} , Cl^- , O^{2-} . Катионы в основном образуются из атомов элементов, расположенных в левом краю периодической системы (щелочные и щелочноземельные металлы), а анионы — из элементов правого края таблицы (халькогены и галогены). Такие ионы чаще всего встречаются в растворах электролитов или являются узлами решетки в кристаллах ионных соединений. В свободном состоянии многозарядные анионы, такие как O^{2-} , нестабильны, так как обладают отрицательным сродством к электрону. Заметим, что даже некоторые однозарядные атомные анионы неустойчивы в вакууме, например N^- , Mg^- , Ca^- , Mn^- , Zn^- , Hg^- .

В табл. 12.10 приведены изменения орбитальных радиусов при переходе от нейтрального атома к аниону или катиону для некоторых распространенных ионов.

Для сравнения показаны разности, полученные из данных по металлическим или ковалентным радиусам атомов и радиусам ионов в кристаллах. Обращает на себя внимание резкое несоответствие результатов для свободных частиц, особенно анионов, с результатами для частиц в составе соединений. Это говорит о том, что равновесные межъядерные расстояния в веществах устанавливаются под влиянием и других факторов, а не просто в соответствии с размерами электронных оболочек индивидуальных частиц. Среди этих факторов можно назвать перекрывание электронных облаков и то обстоятельство, что атомы и ионы не являются абсолютно жесткими, вследствие чего подвергаются взаимной поляризации ближайшими соседями.

Энергии ионизации. Точное определение этого понятия дано в §12.1. Первые энергии ионизации (I_1) атомов сильно коррелируют со значениями атомных радиусов, что ясно видно из сопоставления данных на рисунках 12.13 и 12.14.

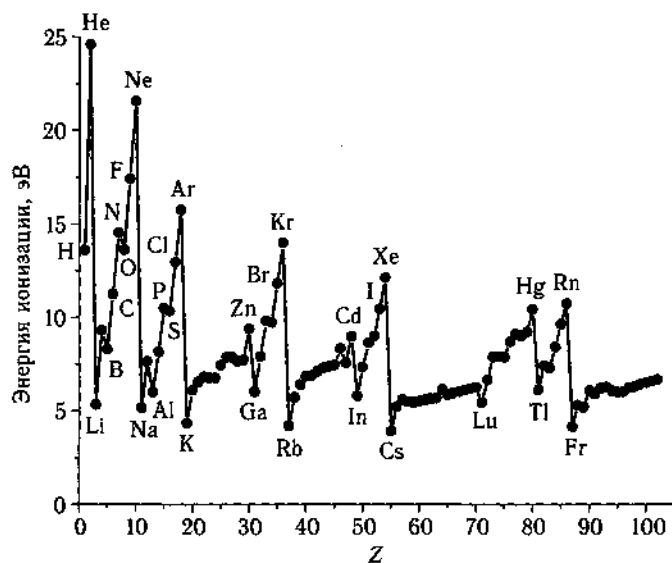


Рис. 12.14. Зависимость первой энергии ионизации от атомного номера элемента

Атомы самых больших размеров обычно имеют самую низкую энергию ионизации и наоборот. Объяснение этому очевидно: электроны внешних оболочек, размерами которых в основном определяются радиусы, в маленьких атомах испытывают более сильное электростатическое притяжение к ядру, чем в больших атомах. Наиболее ярко указанная закономерность проявляется для щелочных металлов в сравнении с галогенами или благородными газами. Отчетливо виден также эффект полного заселения отдельных электронных оболочек, приводящий к небольшим, но заметным аномалиям. Так, при переходе от Na к Mg значение I_1 возрастает сразу на 2,5 эВ в связи с образованием замкнутой оболочки $3s^2$. У следующего элемента (Al) возникает $3p$ -электрон, в среднем движущийся дальше от ядра, и энергия ионизации вновь уменьшается на 1,5 эВ. Аналогичная аномалия наблюдается в рядах элементов Cu–Zn–Ga или Ag–Cd–In, у которых замкнута d -оболочка, а внешние оболочки имеют последовательность $s^1-s^2-s^2p^1$. Эффект замкнутой оболочки особенно сильно выражен у благородных газов. Например, у Ne I_1 более чем на 4 эВ

выше, чем у следующего за ним F, несмотря на очень незначительное уменьшение орбитального радиуса. Нельзя не отметить повышенное значение энергии ионизации у атомов с наполовину заполненной оболочкой, например азота ($2p^3$) по сравнению с кислородом ($2p^4$). Разность энергий при переходе от N к O составляет $-0,9$ эВ. Здесь эффект понижения усиливается тем, что в атоме кислорода два электрона занимают одну и ту же $2p$ -орбиталь и испытывая сильное отталкивание, увеличивают энергию атома. В то же время ион O^+ , также как и атом N, обладает наполовину заполненной p -оболочкой, стабилизирующей катион. В результате разность $I_1 = E(O^+) - E(O)$ оказывается несколько меньшей, чем можно было ожидать.

Сродство к электрону. Эта важнейшая величина в настоящее время известна для многих атомов с достаточной точностью. Вообще точность экспериментального определения сродства к электрону намного ниже, чем энергий ионизации, которые обычно измеряют спектроскопическими методами, а сродство к электрону — менее точными, часто косвенными методами. Современные расчетные методы квантовой химии позволяют во многих случаях получать для атомов надежные данные с точностью, достигающей $0,001$ эВ. Для тяжелых атомов погрешность несколько выше.

Стабильность отрицательных ионов ограничена, так как электрон вне нейтрального атома притягивается к нему лишь слабыми поляризационными силами. Поэтому не существует устойчивого аниона с одним электроном в самой внешней оболочке. Но если избыточный электрон находится в частично заполненной оболочке и поэтому подвержен более сильному притяжению ядра, то отрицательные ионы обычно стабильны.

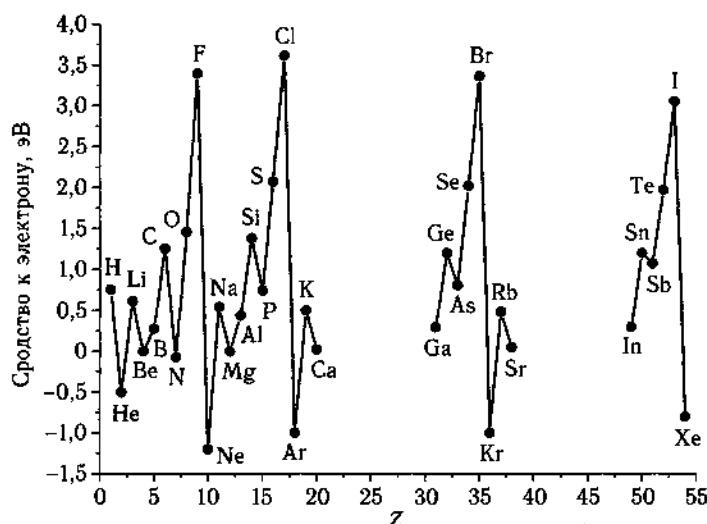


Рис. 12.15. Сродство к электрону атомов некоторых элементов

Галогены имеют самое высокое сродство к электрону (рис. 12.15), поскольку при добавлении одного электрона они приобретают завершённую электронную конфигурацию благородного газа. Щелочные металлы, анионы которых слабо удерживают два внешних электрона, имеют низкое, но все же положительное сродство.

Что касается бериллия²⁰ и щелочноземельных металлов, то их сродство к электрону близко к нулю, причем для Be и Mg имеют место небольшие отрицательные значения, для более тяжелых элементов из данной подгруппы — небольшое положительное. Благородные газы отличаются довольно значительным отрицательным сродством. Последние случаи как раз являются примерами неустойчивых анионов с одним электроном во внешней оболочке.

Коротко о главном

1. Стационарные состояния многоэлектронного атома (атомные термы) характеризуется энергией, полным моментом импульса (квантовое число L), четностью ($P = \pm 1$). В нерелятивистском приближении «хорошими» квантовыми числами являются полный орбитальный момент (L) и полный спин (S) атома.
2. Свойства терма с наименьшей энергией определяются правилами Хунда.
3. Одноэлектронное приближение позволяет говорить о состоянии отдельных электронов (орбиталях) в атоме. В многоэлектронных атомах электронная конфигурация характеризует распределение электронов по одноэлектронным орбиталям.
4. Орбитали заполняются электронами в порядке увеличения их энергии. На каждой орбитали может быть не больше двух электронов.
5. Периодичность физических и химических свойств элементов в зависимости от атомного номера (заряда атомного ядра) обусловлена сходством электронного строения внешних оболочек.
6. Периодические свойства элементов — радиус атома, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность.

²⁰ Благодаря особым химическим свойствам бериллий не относят к щелочноземельным металлам.

Молекулами называют нейтральные микрочастицы, образованные из двух или большего числа атомов, способные к самостоятельному существованию¹. Взаимодействие атомов, обеспечивающее устойчивость молекулы как целого, представляет собой *химическую связь*. Дать исчерпывающего и однозначного определения химической связи невозможно. В конечном итоге силы притяжения и отталкивания между атомами, компенсирующие друг друга при равновесной конфигурации молекулы, обусловлены кулоновским взаимодействием между электронами и ядрами, но не сводятся к нему. Адекватное описание химической связи возможно только в рамках квантовой механики. С этой точки зрения молекула представляет собой устойчивую *в свободном состоянии* систему, состоящую из атомных ядер и электронов.

Образование химической связи сопровождается понижением энергии системы по сравнению с суммой энергий удаленных друг от друга атомов. Для устойчивости молекулы необходимо более жесткое требование: энергия ее основного состояния должна быть ниже суммарной энергии отдельных фрагментов, на которые можно мысленно разбить молекулу. Тогда удаление любого фрагмента потребует затраты энергии, и каналы самопроизвольного распада будут отсутствовать. Как правило, при образовании химически устойчивых соединений выделяется энергия порядка нескольких электрон-вольт на атом (химики используют другие единицы энергии — кДж · моль⁻¹: 1 эВ = 96,48 кДж · моль⁻¹).

Современная теоретическая химия, основанная на квантовой механике, призвана объяснить, какие факторы, и в какой степени способствуют понижению энергии при образовании молекулы из атомов, а также порядок образования химических связей, геометрическую форму и спектры молекул. Однако из-за сложности задачи, связанной с большим числом степеней свободы, точное аналитическое решение уравнений квантовой механики для молекулы невозможно. Поэтому неизбежно приходится прибегать к приближенным представлениям, описывающим те или иные свойства химических связей и молекулы в целом. Одним из таких представлений является адиабатическое приближение, возможное благодаря большому различию в массе ядер и электронов (4–5 порядков). Именно оно позволяет говорить о геометрической структуре молекулы. Другим весьма плодотворным приближением является представление о квантовых состояниях *отдельных электронов* в молекуле, называемых *молекулярными орбиталями* (МО).

¹Говоря о молекулах, будем иметь в виду, что все утверждения также справедливы для радикалов и ионов.

§ 13.1. ТЕРМЫ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Уровни энергии неподвижной молекулы называют *молекулярными термами*. Имея в своем составе много электронов и ядра, даже сравнительно простые молекулы должны обладать весьма сложной системой стационарных состояний, описываемых большим набором квантовых чисел. Запишем гамильтониан молекулы, имеющей N ядер и n электронов, пронумеровав ядра индексами a , а электроны — индексами i , и обозначив их координаты символами $\vec{R}_a$ и $\vec{r}_i$ соответственно:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{a=1}^N \frac{\nabla_a^2}{M_a} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{b>a}^N \sum_{a=1}^N \frac{Z_a Z_b e^2}{R_{ab}} - \sum_{a=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_a e^2}{R_{ia}} + \sum_{i>j}^n \sum_{j=1}^n \frac{e^2}{r_{ij}}.$$

В этом выражении M и m — массы частиц, а Z — их зарядовые числа и введены обозначения $R_{ab} = |\vec{R}_a - \vec{R}_b|$, $R_{ia} = |\vec{R}_i - \vec{R}_a|$, $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$. Первые два слагаемых представляют собой операторы кинетической энергии ядер и электронов, а остальные — потенциальную энергию кулоновского взаимодействия частиц друг с другом. Соответственно виду гамильтониана волновая функция молекулы $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ зависит как от координат электронов, так и ядер². По сравнению с многоэлектронным атомом задача отыскания собственных функций и уровней энергии путем решения уравнения Шредингера существенно усложнена наличием кинетической энергии ядер и отсутствием сферической симметрии электрического поля ядер. Если известны волновые функции стационарных состояний, то энергия каждого состояния может быть вычислена по формуле

$$E = \frac{\iint \psi^* \hat{H} \psi d\vec{r} d\vec{R}}{\iint \psi^* \psi d\vec{r} d\vec{R}}. \quad (13.1)$$

Во всех случаях, за исключением молекулярного иона водорода H_2^+ , имеющего всего один электрон, точное решение данной задачи невозможно.

Приближение Борна–Оппенгеймера. Тот факт, что массы атомных ядер очень велики по сравнению с массой электрона ($m_p \cong 1836m_e$), позволяет с хорошей точностью разделить ядерные и электронные движения в молекуле. Действительно, благодаря указанной разнице средняя скорость электронов намного выше скорости ядер. Это означает, что электроны успевают «подстраиваться» к любым изменениям ядерных координат. В первом приближении можно считать ядра покоящимися, и рассматривать электронное движение при различных фиксированных положениях ядер. На квантовом языке это означает, что полная волновая функция молекулы распадается на произведение электронной и ядерной функций

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_s(\vec{r}, \vec{R}) \psi_n(\vec{R}),$$

причем ψ_s зависит от ядерных координат, как от параметров. Полная энергия молекулы будет выражаться суммой энергий электронов и ядер:

$$E = E_s + E_n.$$

² Под символами $\vec{r}$ и $\vec{R}$ понимается вся совокупность соответствующих координат.

Если молекула рассматривается в системе координат с началом в центре инерции, исключая поступательное движение молекулы как целого, то ядерное движение сводится к колебаниям и вращению. Описанный подход называется *приближением Борна–Оппенгеймера* или *простым адиабатическим приближением*. Оно эквивалентно предположению о полной независимости движения электронов и ядер. В квантовой механике доказывается теорема, согласно которой при медленном (адиабатическом!) изменении внешнего поля, в котором находится система, вероятность всякого перехода с изменением энергии стремится к нулю. Применительно к молекуле это означает, что при медленном относительном движении ядер электронное состояние остается неизменным. В следующем, более точном *адиабатическом приближении*, учитывается взаимодействие электронного и ядерного движения, называемое *вибранным взаимодействием* (от англ. *vibration* — колебание). Вообще говоря, движение ядер может привести к изменению квантового состояния электронной оболочки молекулы, т. е. к электронному переходу.

Рассмотрим двухатомную молекулу. Пусть, как было сказано выше, ядра полностью неподвижны. Решая при определенном межъядерном расстоянии R задачу для электронов, мы получим набор уровней энергии E_n . Для другой величины R , близкой предыдущей, каждая из энергий слегка изменится. Если при достаточно большом расстоянии, когда атомы почти не взаимодействуют, небольшое сближение атомов ведет к уменьшению электронной энергии, то это означает наличие сил притяжения. Проходя мысленно все возможные расстояния от 0 до ∞ , будем иметь плавную зависимость $E_n(R)$. Таким образом, *электронные термы* двухатомной молекулы представляют собой не числа, как у атомов, а некоторые функции межъядерного расстояния R , рассматриваемого в качестве параметра. Каждое электронное состояние, число которых с учетом возбужденных состояний может быть очень велико, имеет свою кривую $E(R)$. Кривые различных термов могут при некоторых значениях R как угодно близко подходить друг к другу или даже пересекаться. О необходимых условиях пересечения будет сказано позже. Заметим в этой связи, что адиабатическое приближение имеет тем большую точность, чем дальше друг от друга по энергии расположены соседние электронные термы. В пределе $R \rightarrow \infty$ энергия системы электронов молекулы должна переходить в сумму энергий отдельных атомов (или ионов, если разделение на ионы отвечает меньшей энергии, что имеет место только в очень редких случаях). В пределе $R \rightarrow 0$ электронный терм соответствует *объединенному атому*, имеющему заряд ядра, равный сумме зарядов двух ядер (масса ядер не имеет значения, важен только заряд).

Классификация электронных термов молекул осуществляется по тому же принципу, что и для атомов — с помощью сохраняющихся физических величин. Всякая двухатомная молекула обладает *аксиальной (осевой) симметрией* электрического поля ядер, поэтому помимо энергии для электронной системы сохраняется (и может иметь определенное значение) проекция момента импульса (*орбитального момента*) на ось молекулы, проходящую через ядра³. Абсолютную величину указанной проекции (в единицах $\hbar$) принято обозначать буквой L . Возможные значения данного квантового числа выражаются целыми числами 0, 1, 2, ... Общепринятая

³ Напомним, что в атомах сохраняется не только проекция момента (на любую ось), но и сам момент (его модуль или квадрат).

символика вполне аналогична случаю атомов, и применима также к *линейным* многоатомным молекулам (табл. 13.1).

Таблица 13.1. Символы термов атомов и линейных молекул

$l, L, \lambda, \Lambda =$	0	1	2	3	
Атом водорода, атомная орбиталь	l	s	p	d	f
Многоэлектронный атом	L	S	P	D	F
Ион H_2^+ , молекулярная орбиталь	λ	σ	π	δ	ϕ
Двухатомная молекула	Λ	Σ	Π	Δ	Φ

Как для всякой совокупности частиц со спином $1/2$, каждое стационарное состояние электронной системы молекулы (не только двухатомной) характеризуется определенным значением полного спина S . Число $2S + 1$ называется *мультиплетностью* терма и указывается в его символе в виде верхнего левого индекса. Так, символ $^3\Pi$ обозначает терм с $\Lambda = 1$ и $S = 1$. Как и для атомов, состояния с $S = 0$, $S = 1/2$ и $S = 1$ называются *синглетными*, *дублетными* и *триплетными* соответственно.

Силовое поле ядер двухатомной молекулы обладает также симметрией по отношению к отражению в любой плоскости, проходящей через ее ось. Эта операция оставляет неизменным гамильтониан электронной оболочки, а значит и собственные значения энергии, но приводит к смене знака проекции момента и изменению состояния. Другими словами, уровню энергии отвечают два различных состояния. Отсюда заключаем, что термы с отличным от нуля значением Λ двукратно вырождены. Если $\Lambda = 0$, то состояние не изменяется, но в соответствии с общими принципами квантовой механики может умножаться на произвольное комплексное число $c \neq 0$. Двукратное отражение означает тождественное преобразование, $c = \pm 1$. Таким образом, термы Σ -типа не вырождены, но следует различать волновые функции, меняющие и не меняющие знак при отражении. Это обстоятельство отмечается в виде символов Σ^- и Σ^+ соответственно.

Для молекул с одинаковыми атомами⁴ появляется еще один элемент симметрии — операция инверсии с центром, находящимся на оси молекулы посередине между ядрами. Поэтому электронный гамильтониан инвариантен по отношению к одновременному изменению знака координат всех электронов при неизменном расположении ядер. Как известно, свойство волновой функции изменять или не изменять знак при инверсии называется *четностью*. Поскольку оператор инверсии коммутативен с гамильтонианом, то это свойство сохраняется, и можно классифицировать состояния по данному признаку. Волновая функция *четных* состояний g (от нем. *gerade* — четный) не изменяется, а *нечетных* u (*ungerade* — нечетный) — меняет знак на противоположный. Соответствующий значок ставится в правом нижнем углу символа терма, например $^1\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_g^-$, $^3\Delta_u$. Можно показать, что у двухатомной молекулы пересекаться могут только термы *различной симметрии*, т. е. волновые функции таких электронных состояний должны вести себя по-разному по отношению хотя бы к одной из операций симметрии, допустимых для данной молекулы.

⁴Необходимо, чтобы атомы относились к одному и тому же изотопу элемента.

Роль потенциальной функции $U(R)$, задающей силовое поле для движения ядер в том или ином электронном состоянии молекулы, играет сумма энергии электронной оболочки $E_n(R)$ и энергии кулоновского отталкивания ядер:

$$U_n(R) = E_n(R) + \frac{Z_a Z_b e^2}{R}. \quad (13.2)$$

Эта зависимость от межъядерного расстояния называется *кривой потенциальной энергии* двухатомной молекулы. На рис. 13.1 показаны две такие кривые для системы из двух атомов водорода H, получающиеся при их (бесконечно медленно!) сближении, когда удаленные атомы находятся в основном состоянии ^2S . За начало отсчета принята энергия двух атомов, удаленных на бесконечное расстояние. Неограниченное возрастание кривых с приближением R к нулю обусловлено именно отталкивающим межъядерным потенциалом. Синглетный терм $^1\Sigma_g^+$, имеющий глубокий минимум, означает образование устойчивой молекулы водорода H_2 ; в этом состоянии электроны спарены. Когда электроны имеют однонаправленные проекции спинного момента, образуется триплетный терм $^3\Sigma_u^+$, для которого кривая имеет *несвязанный*, т. е. отталкивательный, характер. В этом случае атомы не могут соединиться в молекулу. По мере сближения атомов триплетный терм приобретает характер возбужденного состояния. Обратим внимание, что волновые функции двух указанных состояний отличаются четностью: первая из них симметрична относительно центра инверсии, другая антисимметрична.

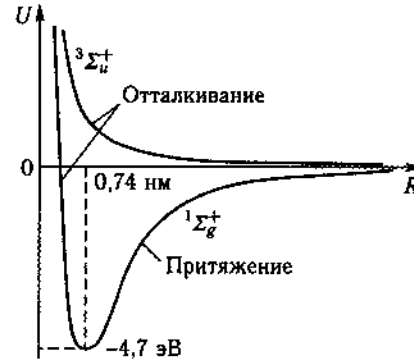


Рис. 13.1. Нижние электронные термы молекулы H_2

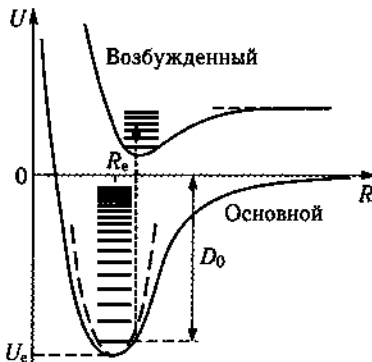


Рис. 13.2. Колебательные уровни энергии двухатомной молекулы в основном и возбужденном электронных состояниях

его глубине, кривую всегда можно аппроксимировать параболой (штриховая линия на рис. 13.2). Соответственно этому малые колебания являются гармоническими и характеризуются определенной частотой ω_e .

При полной независимости электронного, вращательного и колебательного движения в молекуле (приближение «жесткий ротор — гармонический осцилля-

При разбиении на части задачи об определении энергетических уровней молекулы на первом этапе определяются электронные уровни при неподвижных ядрах. Затем можно рассмотреть движение ядер в заданном электронном состоянии n . Это приводит к тому, что электронные термы молекулы имеют *вращательную* и *колебательную* структуру, расщепляясь на ряд уровней, характеризующихся двумя квантовыми числами — вращательным K и колебательным v . Слабо возбужденные состояния ядерного движения носят характер *малых* колебаний. Вблизи минимума энергии $U(R)$, реализующегося при равновесном межъядерном расстоянии R_e , при достаточно большой

тор») энергия молекулы является суммой энергий каждого вида движения. Для двухатомной молекулы

$$E_{nKv} = U_e + B_e K(K+1) + \hbar\omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right). \quad (13.3)$$

Коэффициент $B_e = \hbar^2/2I$, где I — момент инерции молекулы, называется вращательной постоянной. Энергия U_e определяется формулой (13.2) при $R = R_e$ и представляет собой сумму электронной энергии $E_n(R_e)$ и энергии кулоновского отталкивания ядер на равновесном расстоянии. Второй и третий члены являются соответственно вращательной и колебательной энергиями. Очень важным обстоятельством для интерпретации сложной системы энергетических уровней двухатомной молекулы является *густота* уровней, относящихся к различным видам движения. Расстояния между соседними электронными уровнями $\Delta E_{эл}$ обычно составляют несколько электрон-вольт и не зависят от массы ядер. Интервал между колебательными уровнями $\hbar\omega_e$ определяется частотой колебания. Интервалы для вращательных уровней зависят от степени возбуждения вращения (пропорциональны числу K). В подавляющем большинстве случаев

$$\Delta E_{эл} \gg \Delta E_{кол} \gg \Delta E_{вр},$$

поэтому говорят, что электронные термы молекулы колебательную структуру, которые в свою очередь имеют еще более тонкую вращательную структуру. В табл. 13.2

Таблица 13.2. Параметры молекул, характеризующие энергию различных видов движения, эВ

	H ₂	N ₂	O ₂
$-U_e$	4,7	7,5	5,2
$\hbar\omega_e$	0,54	0,29	0,20
$B_e \cdot 10^3$	7,6	0,25	0,18

приведены данные для некоторых молекул, позволяющие сопоставить роль различных видов внутримолекулярного движения.

Как можно видеть, интервалы между колебательными уровнями примерно на порядок меньше электронной энергии при равновесном межъядерном расстоянии, так что потенциальная яма может вместить несколько десятков колебательных уровней. Для вращательных уровней интервалы, определяемые значением вращательной константы B , еще на

два порядка меньше. В спектроскопии обычно приходится иметь дело с переходами между состояниями с небольшими значениями колебательных и вращательных квантовых чисел.

Минимальная энергия, необходимая для разложения двухатомной молекулы на атомы (или ионы), называется *энергией диссоциации* D_0 . Так как основной колебательный уровень расположен на $(1/2)\hbar\omega_e$ выше минимума U_e (так называемая энергия *нулевых колебаний*), то D_0 отличается от глубины потенциальной ямы.

Массивность ядер по сравнению с электронами приводит к большому различию в характерных временах электронного и ядерного движения. Речь идет о соотношении между продолжительностью электронных переходов (в типичных случаях 10^{-17} – 10^{-15} с), и периодом колебаний атомов (10^{-13} – 10^{-11} с). При электронном переходе межъядерные расстояния остаются практически неизменными, поэтому говорят о *вертикальном переходе* и изображают его вертикальной стрелкой, как показано на рис. 13.2 для перехода из основного в возбужденное состояние (пунктирная стрелка). Не происходит заметного изменения и в импульсах ядер — это утверждение называют *принципом Франка-Кондона*.

§ 13.2. ТЕОРИЯ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР (ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ)

Правило октета и структуры Льюиса. Согласно представлениям, сложившимся в начале XX в., химическая связь обусловлена образованием у каждого атома стабильной электронной оболочки, включающей некоторое «магическое» число электронов: 2 для водорода, 8 для атомов 2-го периода периодической системы элементов, 18 для атомов следующих периодов. Возможны два способа образования *октета* (оболочки из 8 электронов).

1. Переход одного или нескольких электронов от одного атома к другому с образованием пары электростатически взаимодействующих ионов (*ионная или гетерополярная связь*).

Таким способом легко объяснить механизм связи в солях. Возьмем для примера пару атомов Na и Cl на бесконечном удалении друг от друга. Энергия ионизации натрия равна 5,1 эВ, а сродство к электрону хлора составляет 3,7 эВ, так что для переноса электрона между атомами требуется затрата энергии в 1,4 эВ. Но эта затрата с лихвой компенсируется выделением энергии при сближении полученных ионов. Процесс становится экзотермическим, если расстояние между атомами меньше 10 Å. Энергия же пары ионов Na^+ и Cl^- на расстоянии 2,8 Å, при котором замкнутые электронные оболочки ионов начинают перекрываться, на 3,9 эВ меньше энергии пары нейтральных атомов, удаленных на бесконечное расстояние друг от друга. Однако механизмом ионной связи нельзя объяснить образование молекул из одинаковых или близких по электроноакцепторной способности атомов, таких как N_2 , O_2 , H_2 , NO, и др.

2. Обобществление по одному, по два или три электрона от каждого атома, участвующего в химической связи с образованием 1–3 общих электронных пар (*ковалентная или гомеополярная связь*). Каждая обобществленная пара электронов описывается черточкой в химической формуле молекулы. Структурную формулу, в которой указаны не только общие, но и неподеленные пары электронов, называют *структурой Льюиса* (например, структуры 1 и 2 для молекулы хлороводорода HCl). Положение о том, что каждая пара атомов $\text{H}:\ddot{\text{Cl}}:$ в молекуле удерживается вместе при помощи одной или нескольких общих электронных пар, составляет сущность *теории валентных связей* (ВС). *Октетная теория* соответствует более ранним представлениям о том, что молекула образуется благодаря существованию некоторого *сродства* определенных атомов друг к другу. Количественной мерой этого свойства служит целое число единиц сродства, характерное для атома данного элемента (*валентность*). Более определенно, под валентностью подразумевают число атомов водорода или кислорода (эти элементы принято считать соответственно одно- и двухвалентными), которые элемент Э присоединяет, образуя гидрид ЭH_k или оксид $\text{Э}_n\text{O}_m$. При образовании молекулы должна быть использована каждая единица валентности. У радикалов часть единиц оказывается неиспользованной. Число единиц валентности, затрачиваемых атомом для соединения с другим атомом, называют *кратностью связи*. Ковалентная связь обладает перечисленными ниже особенностями, отличающими ее от ионной связи.

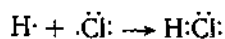
1. *Насыщаемость* ковалентной связи означает, что атом элемента обладает ограниченным (целым) числом единиц валентности по отношению к другим атомам.

Благодаря данному свойству молекулы имеют определенный химический состав и существуют в виде обособленных (дискретных) частиц.

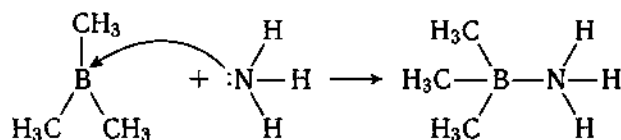
2. В представлении метода ВС химическая связь локализована между атомами, т.е. является двухцентовой и двухэлектронной, что обуславливает *пространственную направленность* связи. С точки зрения электронного строения направленность связи определяется различной формой атомных электронных облаков; их взаимное перекрывание при образовании молекулы может осуществляться разными способами.

3. Когда ковалентной связью соединены атомы двух различных элементов, электронная плотность между ними всегда в некоторой степени смещена в сторону одного из них, что приводит к возникновению электрического дипольного момента. В этом случае говорят, что связь *полярная*. Для реакционной способности молекул важно не только исходное распределение электронной плотности, но и его изменение под действием электрического поля других частиц, например партнеров по реакции, или другого внешнего поля. Это свойство называют *поляризуемостью* связи. В результате связь может становиться более или менее полярной. В частности, при химическом взаимодействии изначально неполярная связь может стать полярной.

Соединение отдельных частиц (атомов или многоатомных образований) в молекулу может происходить за счет электронов, предоставляемых атомами, принадлежащими разным частицам, как в примере с молекулой HCl:



Во многих случаях электронная пара целиком предоставляется одним атомом:

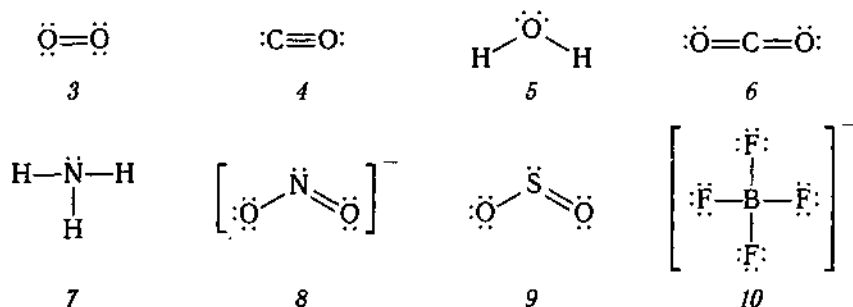


Такой тип связи называют *донорно-акцепторной* или *координационной*, хотя в рамках концепции электронных пар никакого различия с предыдущим случаем нет, если иметь в виду конечный результат — образование химической связи.

На современном языке существование «магических» чисел отвечает тому, что каждый атом в молекуле должен получить замкнутую валентную оболочку с 8-ю электронами, соответствующую электронной конфигурации инертного газа s^2p^6 . Исключение — атом водорода, которому для заполнения валентной оболочки s^2 требуются два электрона. Это можно выразить и несколько иначе: в соответствии с принципом запрета Паули в полной мере сопротивляются «взаимопроникновению» только атомы с заполненными оболочками. Если внешние оболочки двух атомов не заполнены, то электроны обоих атомов образуют единую замкнутую систему, принадлежащую всей молекуле. При этом спиновые моменты электронов «спариваются», так что полный спин молекулы, а вместе с ним и магнитный момент, равен нулю. Это обуславливает тот факт, что большинство химически стабильных веществ диамагнитны. Таким образом, атомы с незаполненными оболочками обладают валентностью, которая насыщается, когда полная электронная система молекулы приобретает характеристики замкнутой оболочки.

По данным представлениям валентность атома можно характеризовать числом, равным его удвоенному полному спину S . Так, щелочные металлы имеют в основном состоянии один неспаренный электрон ($S = 1/2$), поэтому их валентность равна единице. Атомы щелочноземельных металлов в основном состоянии не способны вступать в химическую связь, так как при конфигурации s^2 электроны спарены ($S = 0$). Однако возбужденное состояние sp ($S = 1$) расположено сравнительно близко по энергии, и валентность в этом состоянии равна двум. Элементы третьей группы (подгруппа бора) в основном состоянии обладают электронной конфигурацией s^2p со спином $S = 1/2$. При возбуждении электрона получается состояние sp^2 , близкое к основному, со спином $S = 3/2$. Соответственно этому, данные элементы могут вести себя и как одновалентные и как трехвалентные, причем склонность к проявлению различной валентности растет с атомным номером. Так, если В и Al бывают только трехвалентными, то элемент Тl может вести себя и как одновалентный (соединения $TlCl_3$ и $TlCl$). Такое поведение характерно для большинства элементов главных подгрупп. Это простое правило имеет исключения. Среди двухатомных молекул ему не подчиняются соединения O_2 и NO , полный спин которых равен 1 и $1/2$ соответственно, а среди трехатомных — NO_2 и ClO_2 , для которых $S = 1/2$. Что касается переходных элементов, то они и вовсе обладают особыми свойствами. Все это показывает несовершенство теории, основанной на представлении о спаривании электронов в качестве условия образования ковалентной связи.

Ниже показаны некоторые структуры Льюиса — все они соответствуют правилу октета. Надо отметить, что структуры Льюиса не всегда отражают геометрическую форму реальной частицы, а только показывают порядок соединения атомов и кратность связей. Так, молекула аммиака NH_3 в действительности имеет пирамидальную структуру, а анион BF_4^- — форму правильного тетраэдра.



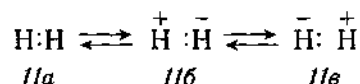
Структуры Льюиса составляют, используя следующие правила.

1. Подсчитать общее число электронов n , предоставляемых валентными оболочками всех атомов. Если рассматривается анион, то надо добавить количество электронов, равное его заряду, если катион — вычесть соответствующее количество. Так, в молекуле CO_2 (6) в образовании связей участвуют четыре электрона атома углерода (s^2p^2) по шесть электронов от каждого атома кислорода (s^2p^4), поэтому $n = 16$. В нитрит-ионе NO_2^- (8) атом азота предоставляет пять электронов (s^2p^3), так что имеем $n = 5 + 2 \cdot 6 + 1 = 18$.

2. Расположить химические символы элементов в соответствии с предполагаемым порядком образования связей, и зафиксировать это расположение.

3. Распределить электронные пары вокруг атомов в соответствии с числом электронов таким образом, чтобы каждый атом по возможности получил полный октет. Часть электронных пар может участвовать в образовании простых или кратных связей, а другая часть входить в число неподеленных пар. Любой атом должен иметь минимум одну общую электронную пару, хотя бы с одним из других атомов.

Резонанс структур. Для определенной молекулы или иона структура Льюиса может быть не единственной. Даже простейшую молекулу H_2 можно представить в виде трех различных электронных схем, называемых *каноническими формами*:



Формы 11б и 11в называются *ионными*. Простейшая квантово-механическая интерпретация этих схем состоит в том, что оба электрона могут оказаться на одной и той же орбитали, принадлежащей одному атому. В форме 11а оба электрона в равной мере принадлежат разным атомам водорода А и В. Если атомы находятся на бесконечном удалении друг от друга, то волновая функция системы представима в виде $\psi = \psi_A(1)\psi_B(2)$, где цифры условно обозначают координаты электронов, а ее энергия равна $E_A + E_B$. Будем для определенности подразумевать, что оба атома находятся в основном состоянии $1s$. В силу принципиальной неразличимости электронов с равным основанием мы вправе записать формулу $\psi = \psi_A(2)\psi_B(1)$, где координаты электронов переставлены местами. Для того чтобы удовлетворить перестановочной симметрии, которая требует, чтобы полная волновая функция (с учетом спиновой составляющей) была антисимметрична по отношению к перестановке ядер, надо записать волновую функцию в виде

$$\psi_{\text{ков}} = \psi_A(1)\psi_B(2) \pm \psi_A(2)\psi_B(1). \quad (13.4)$$

Выберем знак плюс. В этом случае спиновая функция антисимметрична и состояние отвечает полному спину $S = 0$ (спаренные электроны, синглетный терм). Такая функция соответствует форме 11а, предполагающей, что один электрон ассоциирован с одним атомом, а другой — с другим, и как было отмечено, спариванию электронов, т.е. ковалентной связи. При сближении атомов волновые функции ψ_A и ψ_B испытывают, конечно, определенное возмущение, но мы предположим, что в нулевом приближении молекулярную функцию вида (13.4) можно использовать для вычисления энергии при конечных межъядерных расстояниях. Подставляя ее в формулу (13.1), найдем энергию в зависимости от R^5 . Это даст кривую потенциальной энергии, имеющую минимум, что отвечает химической связи между атомами водорода. Глубина минимума составляет около 3 эВ при экспериментальном значении 4,7 эВ (см. табл. 13.2).

Результат можно улучшить, если допустить, что оба электрона с некоторой вероятностью можно обнаружить на орбитали, принадлежащей одному атому. Снова следуя принципу неразличимости, составим требуемую волновую функцию в виде

$$\psi_{\text{ион}} = \psi_A(1)\psi_A(2) \pm \psi_B(2)\psi_B(1).$$

⁵ Это можно сделать, поскольку атомные волновые функции известны, хотя и предполагает громоздкие и утомительные вычисления.

Эта функция названа ионной, поскольку описывает структуры 11б и 11в. Улучшение приближения состоит в составлении линейной комбинации ковалентной и ионной функций:

$$\psi = c_1\psi_{\text{ков}} + c_2\psi_{\text{ион}}.$$

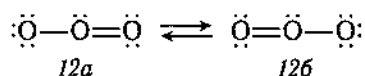
Коэффициенты c_1 и c_2 определяют вклады ковалентной и ионной форм. Для определения доли ионного вклада λ , которую называют *степенью ионности*, надо ввести нормирующий фактор, тогда

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{1 - 2\lambda + 2\lambda^2}} [(1 - \lambda)\psi_{\text{ков}} + \lambda\psi_{\text{ион}}]. \quad (13.5)$$

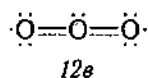
Расчет показывает, что для H_2 наилучший результат 4,1 эВ при волновой функции вида (13.5), гораздо более близкий к истинному значению, получается при доле вклада ионных форм $\lambda = 1/5$. Разумеется, вклады от форм 11б и 11в должны быть одинаковыми, поскольку нельзя предпочесть одну форму другой.

На языке структур Льюиса говорят, что между всеми написанными структурами имеет место *резонанс*, а двусторонние стрелки на схеме обозначают это обстоятельство. Концепция резонанса полезна для качественных рассуждений, но следует отдавать себе отчет в ее условности. Никакого резонанса в обычном смысле этого слова, ассоциированного с колебаниями, не существует, как не существует никаких колебаний электронов. В реальности молекула H_2 никогда не пребывает в одной из канонических форм, но используя состояния, являющиеся их *гибридом* или линейной комбинацией, можно получить удовлетворительное количественное описание химической связи, образуемой электронными парами.

Резонансные гибриды позволяют во многих случаях адекватно описывать свойства молекул, в то время как отдельные канонические формы не могут этого обеспечить. Известно, например, что длины связей между ближайшими атомами кислорода в молекуле озона O_3 одинаковы (128 пм). Между тем, любая структура Льюиса, удовлетворяющая правилу октета, предполагает наличие как одинарной $\text{O}-\text{O}$, так и двойной связи $\text{O}=\text{O}$:



Двойная связь (121 пм) должна быть заметно короче обычной связи (148 пм), поэтому формы 12а и 12б по отдельности не отвечают реальности. Рассматривая с помощью понятия резонанса суперпозицию двух канонических форм, куда они входят равным образом, получим усредненное расположение электронов, при котором связи становятся эквивалентными:

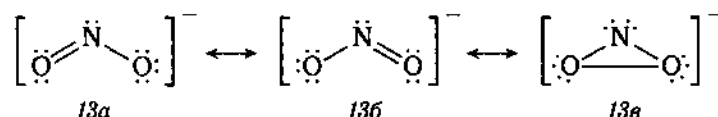


Связи в гибридной форме 12в можно назвать «полуторными».

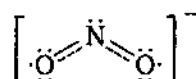
Использование для расчета по формуле (13.1) суперпозиции волновых функций вместо функций, отвечающих отдельным каноническим формам, обязательно приводит к понижению энергии молекулы, что называют *резонансной стабилизацией*. Чем ближе формы по энергии, тем больше будет энергия стабилизации; лучше всего, если исходные структуры имеют одинаковую энергию, как в случае озона. Эти

представления отвечают общему принципу квантовой механики, гласящему, что большая свобода в движении частицы всегда вызывает общее понижение системы энергетических уровней. Так, если сравнить частицу, находящуюся в потенциальном ящике разного размера, то при большем размере ящика уровни энергии будут расположены ниже.

Приведем еще несколько примеров резонанса двух и большего числа структур. Для аниона NO_2^- помимо 8 можно нарисовать еще две формы:

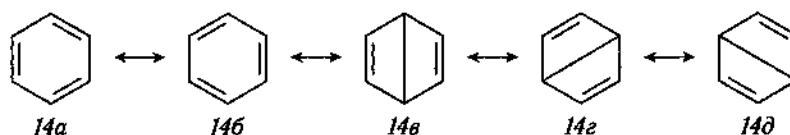


Структуры 13a и 13b эквивалентны между собой, и резонанс между ними обеспечивает равенство межъядерных расстояний N—O, имеющее место в действительности, а также наибольшую энергию резонанса, т. е. наибольшую стабилизацию аниона. Соответствующий гибрид можно изобразить в виде



Структура 13в предполагает существование ковалентной связи O—O, образование которой может произойти только при достаточном сближении атомов. Поскольку связи N—O достаточно прочны, то укорачивание расстояния O—O можно обеспечить лишь ценой значительного увеличения общей энергии, которое не компенсируется энергией, высвобождающейся при образовании связи O—O. Эти простые качественные соображения позволяют заключить, что форма 13в должна иметь намного большую энергию, и ее включение в резонансную схему вряд ли даст значимую коррекцию результата при вычислении энергии иона.

Резонансная стабилизация в молекуле бензола C_6H_6 является одним из наиболее ярких примеров. Рассмотрим следующие канонические структуры:



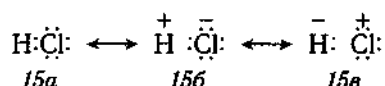
Эквивалентные формы 14a и 14б представляют собой широко известные *структуры Кекуле*, а остальные (также эквивалентные между собой) — *структуры Дьюара*. Молекула бензола имеет форму правильного шестиугольника со сторонами 139 пм. Усреднение при помощи резонанса двух первых структур (а также трех последних или сразу всех пяти) приведет к выравниванию длин связей до указанного значения, и химические связи C—C в соответствующем гибриде часто обозначают внутренней окружностью:



Химическая связь в бензольном кольце обеспечивается шестью одинарными связями (12 электронов) и шестью электронами, обобществленными по шести атомам

углерода (так называемая π -электронная система, возникающая в результате перекрывания шести атомных p -орбиталей). Такой способ обобществления электронов с образованием кольцеобразной электронной плотности обуславливает особые химические свойства бензола и других соединений, содержащих бензольные кольца, которые называют *ароматическими* (см. § 9). Энергия резонансной стабилизации в бензоле хорошо известна из термохимических данных, и составляет около $153 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Формальный заряд. Во многих случаях вопрос о включении в рассмотрение тех или иных канонических структур решается довольно просто, исходя из простейших соображений. Так, очевидно, что из трех форм для молекулы HCl



подавляющее значение имеют формы *15a* и *15b*. Все три формы вполне аналогичны структурам *11* для молекулы водорода, между которыми имеется ковалентно-ионный резонанс. В случае H_2 отсутствие дипольного момента обеспечено балансом двух противоположных ионных форм *11b* и *11в*. Молекула HCl полярная, что объясняется большей электроотрицательностью атома хлора. Сродство к электрону атома Cl значительно больше, чем атома H, поэтому электрон, предоставленный водородом, в большей степени принадлежит хлору. Отсюда вытекает, что форма *15в* должна иметь намного более высокую энергию, и молекулу HCl можно удовлетворительно описать ковалентно-ионным резонансом с участием только двух первых структур.

В более сложных случаях отбросить наименее реалистичные канонические формы можно, используя понятие *формального заряда*. По определению, это — заряд каждого атома в составе молекулы, который он имел бы в предположении *строго ковалентного* характера связи. Он определяется с помощью следующих правил:

- 1) общие (поделенные) электронные пары делятся поровну между соответствующей парой атомов;
- 2) неподеленные пары электронов полностью принадлежат атому.

Сумма формальных зарядов всех атомов должна быть равна общему заряду частицы, в случае молекулы — нулю. Таким образом, формальный заряд f показывает, сколько электронов приобрел или потерял атом при образовании структуры Льюиса. Если первоначально атом имел V валентных электронов, то

$$f = V - L - \frac{1}{2}P,$$

где L — число неподеленных электронов атома в молекуле, P — число обобществленных электронов. Рисунок 13.3 иллюстрирует способ вычисления формального заряда на примере молекулы азотной кислоты.

Число f полезно сопоставить со *степенью окисления* элемента в составе соединения (рис. 13.4). Напомним, что эта характеристика, в той же степени условная, как и формальный заряд, представляет собой заряд, который имел бы атом в предположении *строго ионного* характера химической связи. Он устанавливается, исходя из усло-

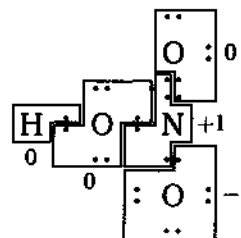


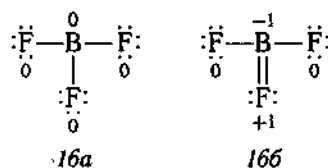
Рис. 13.3. Процедура вычисления формального заряда атомов в молекуле HNO_3

$$\begin{array}{c} +1 \quad -2 \\ \text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{N}^+ = \ddot{\text{O}}:^-2 \\ | \quad \diagdown \\ :\ddot{\text{O}}:-2 \end{array}$$

Рис. 13.4. Степени окисления элементов в азотной кислоте

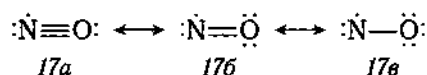
Наименьшую энергию обычно имеет та каноническая электронная форма, в которой а) формальные заряды атомов минимальны и б) наиболее электроотрицательный атом име-

ет отрицательный заряд, а наименее электроотрицательный — положительный. Рассмотрим это положение на конкретном примере, сравнив две структуры Льюиса молекулы BF_3 :



В структуре 16а все формальные заряды нулевые, тем самым удовлетворен пункт а. В структуре 16б самый электроотрицательный элемент фтор в одном случае имеет заряд +1, что противоречит пункту б. Поэтому доминировать будет структура 16а, несмотря на то, что в ней атом бора не имеет полного октета, а в другом случае правило октета соблюдено.

Отклонения от модели Льюиса. Соединения 3–10 подчиняются правилу октета, Это правило достаточно хорошо соблюдается для элементов Li–Ne 2-го периода. Естественные трудности в интерпретации химической связи в рамках теории Льюиса возникают для молекул с нечетным числом электронов. Если строго следовать данной теории, то подобных соединений не должно быть. Но молекулы NO и NO₂ являют собой именно такие примеры, и уже упоминались в связи с тем, что их основное состояние — дублетное. Несмотря на наличие неспаренного электрона, данные частицы считаются молекулами (или устойчивыми свободными радикалами), поскольку способны составлять химические вещества, хотя и с особыми химическими свойствами: оба соединения являются реакционноспособными парамагнитными газами. Как видно из структур 17а–17в, атом азота в молекуле NO имеет дефицит электронов. Также одного электрона для образования октета не хватает атому азота в молекуле NO₂. С точки зрения теории электронных пар форма 17б наиболее реалистична, поскольку предполагает нулевые формальные заряды на обоих атомах.



Вторая по значимости структура Люиса должна соответствовать форме 17в, для которой $f(N) = +1$, $f(O) = -1$, а форма 17а должна иметь гораздо большую энергию, так как отвечает заряду $+1$ на атоме кислорода. Резонанс структур привел бы



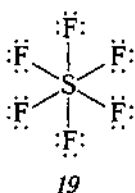
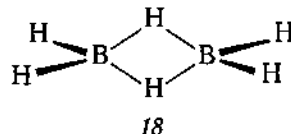
к выводу о дробном порядке связи N—O, лежащем в интервале 1–2. Однако реальные свойства молекулы NO (малый дипольный момент, прочность и длина связи) заставляют считать, что порядок связи скорее близок к 2,5. По методу валентных связей правильную электронную структуру NO (17г) можно получить, только воспользовавшись специальной гипотезой Полинга о *трехэлектронной* связи, и приняв, что такая связь в полтора раза прочнее, чем двухэлектронная связь:



17г

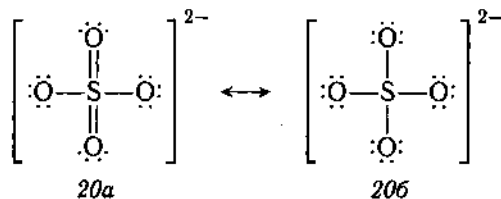
Существуют соединения, называемые *электронодефицитными*, в которых недостает электронов для построения, какой бы то ни было льюисовской структуры. Ярким примером служит диборан B_2H_6 с реальной геометрической формой 18. В его молекуле имеется всего 12 валентных электронов, а для связывания восьми атомов при помощи электронных пар необходимо, по крайней мере, 14 электронов. Все описанные выше случаи находят объяснение в теории молекулярных орбиталей.

Уже элементы 3-го периода Na—Cl проявляют другого рода отклонения от правила октета, которые поясним на примере гексафторида серы SF_6 . Эта молекула имеет четное число электронов; шесть атомов фтора расположены симметрично вокруг атома серы в вершинах октаэдра. Очевидно, центральный атом вместо октета должен иметь 12 электронов. С точки зрения теории валентных связей сера проявляет повышенную валентность, поэтому SF_6 и другие подобные соединения (например, PCl_5) называют *гипервалентными*. С точки зрения



19

ничего удивительного, так как на валентной оболочке атома S имеется 6 электронов (конфигурация s^2p^4). Однако связи S—F ковалентно-полярные, поэтому атом серы должен принять 6 дополнительных (обобществленных) электронов от атомов фтора, в то время как для заполнения валентной p -оболочки недостает двух электронов. Структура Льюиса для SF_6 (19) является единственно возможной. Существуют примеры соединений, для которых некоторые канонические формы, дающие заметный вклад в резонанс структур, предполагают наличие *расширенного октета*, например у атома серы в форме (20а) для аниона SO_4^{2-} . Но если при этом можно построить альтернативную структуру с соблюдением правила октета (18б), то такая частица *не* рассматривается как гипервалентная.



20а

20б

Теория молекулярных орбиталей хорошо объясняет существование гипервалентных молекул даже без привлечения атомных d -орбиталей (в дополнение к s - и p -орбиталям), на которых могли бы разместиться дополнительные электроны. Поскольку электронные структуры валентных оболочек, скажем, атома N и P вполне

аналогичны, то существование молекулы PCl_5 и отсутствие NCl_5 легко объяснить простыми геометрическими соображениями: ввиду малого размера атома азота вокруг него неспособны разместиться более четырех других атомов из-за отталкивания электронных оболочек и связанного с этим резкого повышения энергии.

§ 13.3. ПРОСТРАНСТВЕННАЯ НАПРАВЛЕННОСТЬ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

Для многоатомных молекул возникает вопрос о том, как квантово-механические представления могут объяснить их геометрическую форму. Будем пока иметь в виду молекулы типа AB_n , в которых многовалентный (*центральный*) атом связан с несколькими одновалентными атомами. Пространственные конфигурации даже таких простых молекул весьма разнообразны. Так, молекула CO_2 линейна, а H_2O , тоже с тремя атомами, два из которых одинаковы, — угловая. Молекулы BF_3 и SO_3 имеют плоскую треугольную форму, а NH_3 — пирамидальную, CH_4 — тетраэдрическую, SF_6 — октаэдрическую, XeF_4 — плоско-квадратную. Поскольку атомные орбитали («электронные облака»), за исключением s -орбиталей, обладают определенной пространственной направленностью, то можно ожидать, что центральный атом будет химически связываться с другими атомами именно в направлениях наибольшего сосредоточения электронной плотности. Эта идея известна как *принцип максимального перекрывания*: наиболее прочные связи образуются

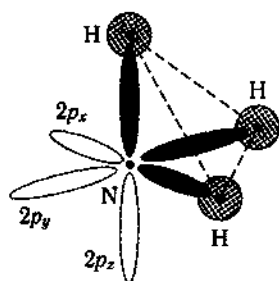


Рис. 13.5. Перекрывание атомных орбиталей в молекуле NH_3

в направлении наибольшего перекрывания орбиталей атомов. Единой теории, объясняющей геометрическую структуру молекул и ионов, не существует, поэтому приходится иметь дело с моделями, некоторые из них будут рассмотрены ниже.

Часто уже форма исходных АО позволяет сделать заключения о пространственной структуре молекулы. Рассмотрим для примера молекулу аммиака NH_3 . Электронная конфигурация валентной оболочки атома азота изображается формулой $2s^2 2p_x 2p_y 2p_z$. Для образования трех эквивалентных связей с атомами H достаточно трех занятых электронами p -орбиталей, каждая из них будет перекрываться с s -орбиталью атома водорода. p -Орбитали расположены взаимно перпендикулярно, поэтому угол между связями N—H должен быть равен 90° (рис. 13.5). В действительности он составляет $107^\circ 18'$. Это можно легко объяснить эффектом взаимного отталкивания ядер водорода, лежащих в основании пирамиды.

Валентные состояния. Гибридизация орбиталей. Для молекулы метана и других молекул вида CX_4 ($\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ и т. п.) столь простых соображений недостаточно. В нормальном (основном) состоянии атом углерода имеет конфигурацию $2s^2 2p_x 2p_y$ (сокращенно $s^2 p^2$) с двумя неспаренными электронами. Можно было бы ожидать, что он легко будет образовывать устойчивые соединения типа CX_2 . Это противоречит фактам, говорящим, что его наиболее устойчивые соединения имеют состав CX_4 и тетраэдрическую структуру. Поэтому следует предположить, что при вступлении в реакцию атом C переходит в возбужденное состояние с конфигурацией $2s 2p_x 2p_y 2p_z$ (сокращенно sp^3), в котором имеются четыре неспаренных электрона. Этот переход в *валентное состояние* требует значительной затраты энергии E_1 , примерно равной 4 эВ. Тот факт, что образование CX_4 является предпочти-

тельным, говорит о том, что эта затрата, а также дополнительная затрата энергии на разрыв связи $X-X$ во второй молекуле, требуемой для реакции, компенсируется высвобождением энергии за счет формирования четырех прочных связей $C-H$ вместо двух менее прочных связей в молекуле CX_2 ⁶. Поясним, что термохимическая энергия связи определяется как средняя энергия отщепления атома, когда разделенные частицы пребывают в своих основных состояниях (см. гл. 18).

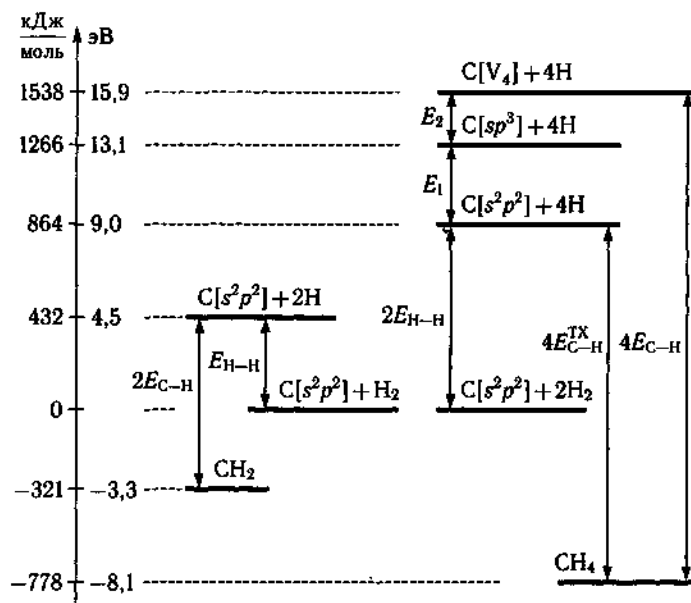


Рис. 13.6. Схема, иллюстрирующая стадии образования молекул CH_4 и CH_2

Энергетическая диаграмма на рис. 13.6 помогает на примере гидрирования углерода лучше понять предпочтительность для этого элемента реагировать с двумя молекулами водорода с образованием метана CH_4 по сравнению с одной молекулой H_2 с образованием метилена CH_2 . Переходя из состояния s^2p^2 в возбужденное состояние sp^3 , атом углерода еще не вполне способен образовать молекулу CH_4 , поскольку s - и p -орбитали имеют различную симметрию. Соответственно этому три атома H при помощи p -орбиталей должны были бы присоединиться к атому C , как в молекуле NH_3 , и образовать три эквивалентные связи одинаковой длины и прочности с валентными углами 90° . Четвертый же атом должен использовать сферически симметричную s -орбиталь, и расположиться на равном удалении от остальных атомов водорода. Нельзя ожидать, что связь $C-H$ для этого последнего атома будет иметь ту же длину и энергию, что и остальные. Между тем, твердо установлено, что связи $C-H$ в метане равнозначны, и образуют между собой тетраэдрические углы. Для того чтобы это произошло, атом C должен еще возбудиться до валентного состояния, обозначенного на схеме как V_4 , затрачивая при

⁶ Переход в валентное состояние происходит, разумеется, в ходе реакции, а не заблаговременно, однако для анализа энергетического баланса любой процесс всегда можно разделить на стадии, удобные для рассмотрения.

этом дополнительную энергию E_2 . При этом необходима эквивалентность четырех орбиталей, участвующих в химической связи. Состояние V_4 можно получить путем подходящей линейной комбинации одной s - и трех p -орбиталей таким образом, чтобы результат представлял собой четыре орбитали одинаковой формы:

$$\begin{aligned} h(te_1) &= \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z), & h(te_2) &= \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z), \\ h(te_3) &= \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z), & h(te_4) &= \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z). \end{aligned} \quad (13.6)$$

Образованные волновые функции называют *гибридными орбиталями*, поскольку они имеют частично s -, а частично p -характер. Выбор коэффициентов обеспечивает нормировку и ортогональность функций h ⁷. Все исходные атомные волновые функции входят в гибридное состояние с равными долями. Каждая гибридная АО имеет одинаковое соотношение s - и p -характера 1 : 3. Максимумы угловой зависимости функций h направлены к вершинам правильного тетраэдра, так что угол между этими направлениями составляет $109^\circ 28'$. Гибридные орбитали сохраняют гантелеобразную форму, но вытянуты в противоположные стороны неодинаковым образом (рис. 13.7). Описанные свойства позволяют называть функции (13.6) *тетрагональными* (te) орбиталями. Отвечающий им способ комбинирования АО называют *sp^3 -гибридизацией*. Согласно принципу максимального перекрывания наиболее прочные связи образуются в тех направлениях, вдоль которых сосредоточена электронная плотность, что объясняет, в частности, тетраэдрическую форму молекулы CH_4 .

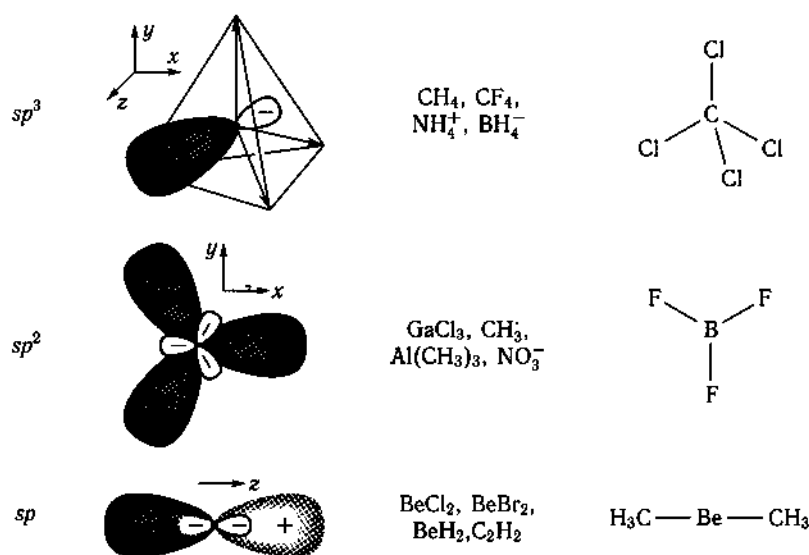


Рис. 13.7. Формы гибридных орбиталей и примеры молекул, в которых связи образованы гибридными орбиталями

Существуют еще два способа образования линейной комбинации, которые приводят к эквивалентным гибридным орбиталям, т. е. содержащим одинаковые доли

⁷ То есть условие $\int h_i h_j d\tau = \delta_{ij}$, где δ_{ij} — символ Кронекера.

s - и p -характера. Если при sp^3 -гибридизации в комбинации принимают участие все четыре АО, то в гибридной орбитали sp^2 -типа одна из p -орбиталей (например, p_z) остается неизменной. Тогда образуются *тригональные* (tr) орбитали:

$$\begin{aligned} h(tr_1) &= \frac{1}{\sqrt{3}}(s + \sqrt{2}p_x), & h(tr_2) &= \frac{1}{\sqrt{3}}\left(s - \frac{\sqrt{2}}{2}p_x + \frac{\sqrt{6}}{2}p_y\right), \\ h(tr_3) &= \frac{1}{\sqrt{3}}\left(s - \frac{\sqrt{2}}{2}p_x - \frac{\sqrt{6}}{2}p_y\right), & h_4 &= p_z. \end{aligned} \quad (13.7)$$

Вклад каждой АО определяется квадратом множителя. Суммируя вклады от p -орбиталей, нетрудно убедиться, что доли s - и p -характера равны $1/3$ и $2/3$ соответственно. Оси гибридных sp^2 -орбиталей лежат в одной плоскости и направлены под углом 120° друг к другу (рис. 13.9). Форма sp^2 -АО похожа на форму sp^3 -орбиталей, но первые более сжаты и вытянуты. Согласно принципу наибольшего перекрывания образуемые ими связи должны быть более прочными.

Наконец, третий способ, sp -гибридизация, в котором участвуют по одной s - и p -АО, дает две эквивалентные орбитали с s - и p -вкладами, равными $1/2$. Эти гибридные sp -АО направлены диаметрально противоположно друг другу, и называются *диагональными* (di). Соответствующие линейные комбинации исходных АО имеют вид

$$h(di_1) = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_x), \quad h(di_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p_x), \quad h_3 = p_y, \quad h_4 = p_z. \quad (13.8)$$

Важно заметить, что в линейные комбинации (13.6)–(13.8) входят волновые функции, принадлежащие различным собственным значениям энергии, поэтому гибридные орбитали *не* отвечают стационарным состояниям, т. е. *не* характеризуются определенной энергией. В этом их отличие от аналогичных состояний в водородоподобных атомах, где комбинируются волновые функции, принадлежащие по причине случайного вырождения одному и тому же уровню энергии, и поэтому являются стационарными. Следует ясно осознавать, что гибридизация не представляет какой-либо реальный физический процесс, а лишь удобный математический прием, позволяющий наиболее наглядно понять геометрические и стереохимические свойства многих молекул. Рассмотрим несколько характерных примеров.

Предельные (насыщенные) углеводороды имеют неплоское строение (например, этан C_2H_6 , рис. 13.8). При числе атомов С более двух углеродный каркас молекул имеет зигзагообразную форму (бутан C_4H_{10} , рис. 13.9).

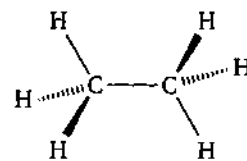


Рис. 13.8. Пространственная структура молекулы C_2H_6

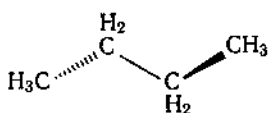


Рис. 13.9. Пространственная структура молекулы C_4H_{10}

Это легко объясняется sp^3 -гибридизацией валентных орбиталей в атомах углерода: их перекрывание с орбиталями соседних четырех атомов ведет к образованию простых связей σ -типа, т. е. таких, которые обладают осевой симметрией. Углы между связями, хотя и не равны в точности $109^\circ 28'$, как в метане, но близки к этому значению. Кроме того, аксиальная симметрия связей допускает почти свободное вращение вокруг них различных частей молекулы. Так в молекуле этана поворот двух метильных групп CH_3 друг относительно друга никак не влияет на

перекрывание соосных орбиталей, и для поворота на угол больший 120° требуется преодолеть потенциальный барьер всего около $12 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, возникающий за счет взаимодействия атомов водорода, связанных с различными атомами С. Таким образом, становится ясной причина существования у углеводов и их насыщенных производных многочисленных конформеров (см. § 9.1).

Концепция гибридизации не ограничивается s - и p -орбиталями, но может вовлекать наложение всех типов АО. Помимо рассмотренных случаев наиболее важными являются гибриды, включающие d -орбитали. Использование этих АО часто встречается у переходных металлов при образовании ими комплексных соединений. В качестве примера упомянем *октаэдрическую* гибридизацию d^2sp^3 и *плоско-квадратную* dsp^2 .

Некоторые полезные заключения в строении молекул можно сделать, рассматривая *изоэлектронные* молекулы, т. е. имеющие одинаковое число электронов. Так молекулы аммиака NH_3 и воды H_2O изоэлектронны метану CH_4 , фтороводороду HF , а также атому неона, поскольку все они содержат по 10 электронов, два из которых принадлежат $1s$ -оболочке. Можно попытаться описать электронную конфигурацию молекулы NH_3 , исходя из конфигурации метана, рассматривая деформацию молекулы CH_4 , при которой одно из ядер водорода приближается к ядру углерода до тех пор, пока оба ядра не сольются в предельном случае объединенного атома. Уже отмечалось, что если исходить из конфигурации основного состояния аммиака s^2p^3 , то азот мог бы образовывать три взаимно ортогональные связи. С другой стороны, реальные углы связей в молекуле NH_3 ($107^\circ 18'$) лишь немного меньше углов связей, направленных к вершинам тетраэдра. Это говорит о том, что электронная конфигурация атома N в молекуле NH_3 ближе к конфигурации s^1p^4 , чем к s^2p^3 . Данная интерпретация подразумевает резко выраженный гетерополярный характер связей N—H. Результирующий усредненный положительный заряд водородных атомов ведет к их раздвиганию, т. е. к увеличению угла связи. Подобным же образом можно обсуждать геометрию молекулы воды, в которой угол между связями H—O—H составляет $104^\circ 30'$.

Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО). Концепция гибридизации тесно связана с локализацией электронных пар в направлении образуемых ими химических связей. Похожие представления лежат в основе другой плодотворной теории, позволяющей предсказать геометрическое строение соединений, прежде всего типа AB_n с центральным атомом A и окружающими его лигандами B. Метод ОЭПВО предложен впервые Сиджвиком и Пауэлом в 1940 г., а затем развит Гиллеспи, чье имя он часто и носит. Основная идея чрезвычайно проста, и сводится к следующим начальным положениям.

1. Конфигурация связей многовалентного атома (или иона) обусловлена числом связывающих и несвязывающих электронных пар в валентной оболочке центрального атома.

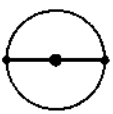
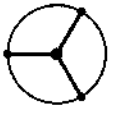
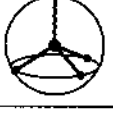
2. Ориентация облаков электронных пар определяется максимальным взаимным отталкиванием заполняющих их электронов.

Таким образом, задача сводится к подсчету общего числа связывающих и свободных электронных пар (N) и размещению их на сфере на максимальном удалении друг от друга. Направления от атома A к данным точкам указывают конфигурацию связей в молекуле. Результаты для наиболее распространенных случаев при небольших числах электронных пар представлены в табл. 13.3. Принято обозначать связывающую пару буквой X, а несвязывающую — E. Например, символ

AX_4E_2 обозначает пятиатомную молекулу или ион с четырьмя атомами-лигандами и двумя неподеленными парами электронов.

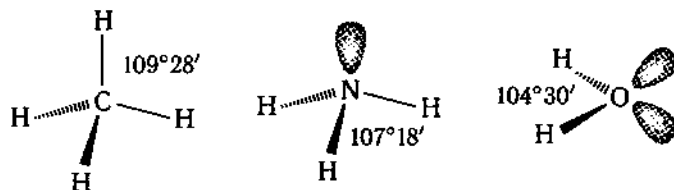
При отсутствии свободных электронных пар концепция ОЭПВО предсказывает, что лиганды в молекулах AX_n будут располагаться в вершинах фигур, показанных в таблице. Поделенные (X) и неподеленные (E) пары представляют собой области повышенной электронной плотности. Уточнение теории состоит в том, что следует делать различия между данными парами.

Таблица 13.3. Основные геометрические формы расположения электронных пар согласно теории ОЭПВО

N	Конфигурация	N	Конфигурация
2	Линейная 	5	Треугольная бипирамида 
3	Треугольник 	6	Октаэдр 
4	Тетраэдр 		

3. Неподеленная электронная пара E занимает больший объем, чем пара X, участвующая в образовании одинарной связи.

Это предположение можно обосновать тем, что свободная пара находится в основном в поле положительного остова центрального атома, в то время как поделенная пара испытывает влияние двух атомных остовов, и это делает ее более прижатой к оси, соединяющей атом A и лиганд X. В соответствии с этим силы (и энергии) отталкивания электронных пар располагаются в следующем порядке: $(E-E) > (E-X) > (X-X)$. Более сильное отталкивание свободных пар увеличивает углы между данными электронными облаками и соответственно уменьшает углы между связями. Это подтверждается опытными данными. Так, если рассматривать изоэлектронные молекулы CH_4 , NH_3 и H_2O , имеющие по четыре пары в валентной оболочке, то прослеживается тенденция уменьшения угла между химическими связями:



Аналогичным образом объясняются отклонения от полностью симметричной ориентации связей в молекулах типа AX_5E , AX_4E , AX_3E_2 . На рис. 13.10 последние

две формы представлены молекулами SF_4 и ClF_3 , которые производятся от структуры тригональной бипирамиды, характерной, например, для SbCl_5 . В структурах такого типа неподеленные пары всегда занимают экваториальные, а не аксиальные позиции. Если бы в молекуле SF_4 свободная пара находилась в аксиальном положении, это увеличило бы число невыгодных взаимодействий типа $\text{E} \cdots \text{X}$ под углом 90° до трех вместо двух при экваториальном расположении. В молекуле ClF_3 , где имеются две свободные пары, выбор между альтернативными структурами не столь однозначен. При аксиальном положении электронных пар минимизируется самая высокая энергия отталкивания $\text{E} \cdots \text{E}$, но в то же время возрастает число и суммарная энергия взаимодействий типа $\text{E} \cdots \text{X}$. Эксперимент показывает, что молекула ClF_3 имеет Т-образную геометрию с углом $\text{F}_{\text{ax}}\text{—Cl—F}_{\text{eq}}$, близким к 87° . Это соответствует структуре, в которой обе неподеленные пары лежат в экваториальной плоскости тригональной бипирамиды. Уменьшение угла по сравнению с идеальным (90°) связано с взаимодействиями $\text{E} \cdots \text{X}$.

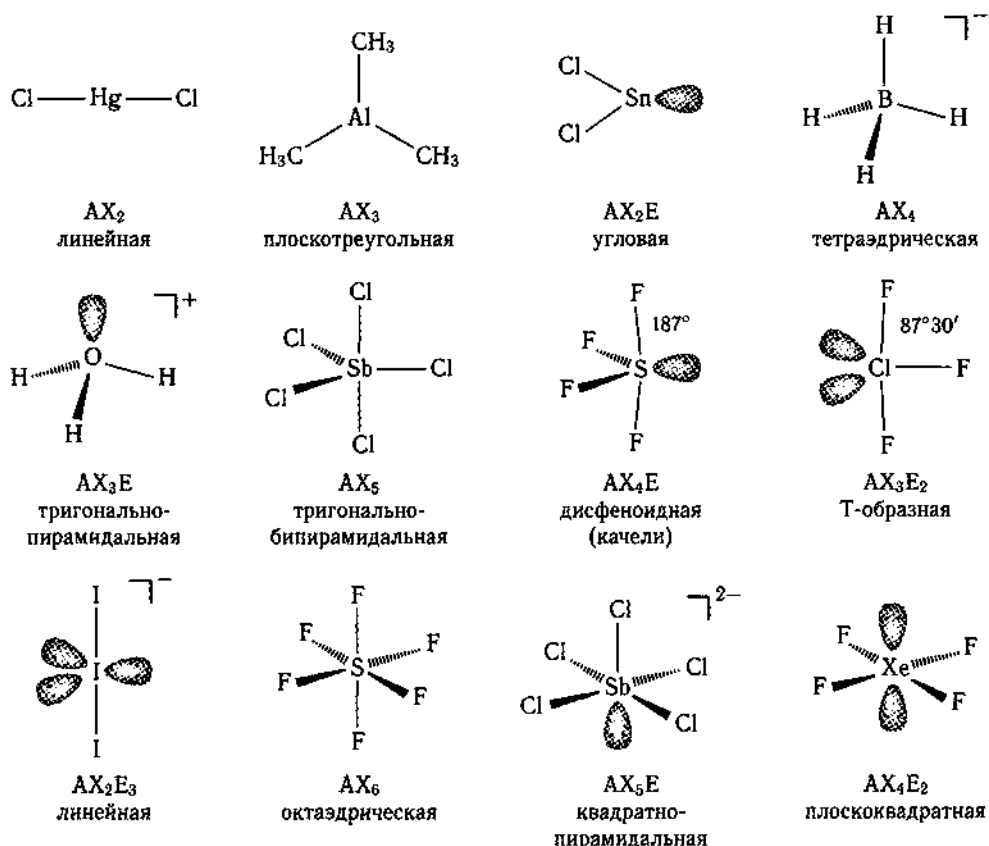


Рис. 13.10. Формы некоторых молекул и ионов AB_n без кратных связей

В анионе I_3^- три свободные пары тоже занимают экваториальные положения с углами 120° , что обеспечивает минимизацию энергии отталкивания $\text{E} \cdots \text{E}$. Искажения структуры при этом не происходит, и ион имеет строго линейную форму.

При сравнении изоструктурных молекул с различными лигандами можно руководствоваться еще одним правилом:

4. Объем, занимаемый электронной парой, участвующей в образовании связи, уменьшается с ростом электроотрицательности лиганда.

Более электроотрицательный лиганд сильнее оттягивает на себя электронную плотность связывающей пары, тем самым удаляя ее от центрального атома. В результате пара будет испытывать меньшее отталкивание со стороны соседних электронных пар. Вследствие этого валентные углы между связями центрального атома и наиболее электроотрицательными лигандами, имеют уменьшенные значения. Так, валентные углы $F-N-F$ в молекуле NF_3 равны 102° , что на целых 5° меньше, чем в молекуле аммиака NH_3 .

Наконец, пятое правило теории ОЭПВО касается кратных связей:

5. Энергия отталкивания возрастает с увеличением кратности связи.

Для того чтобы подсчитать число электронных пар, стремящихся к максимальному отталкиванию, надо из общего числа электронов в валентной оболочке выделить электроны, образующие одинарные σ -связи и электроны, входящие в свободные пары. Рассмотрим для примера молекулу диоксида серы SO_2 (рис. 13.11) И сера, и кислород имеют по шесть валентных электронов. Из шести электронов серы два расходуются на образование двух π -связей, а оставшиеся четыре образуют две σ -связи и одну неподеленную пару. Таким образом, необходимо определить относительную ориентацию трех электронных пар, что отвечает треугольной конфигурации электронных облаков и угловому строению молекулы. Учет π -электронов, которые вместе с σ -электронами образуют две двойных связи $S=O$, заключается в предсказании отклонений валентных углов от идеального значения 120° . Так как двойная (вообще кратная) связь содержит более чем одну электронную пару, ее электронное облако занимает большее пространство, чем пара ординарной связи. В молекуле SO_2 размер облака двойной связи надо сравнивать не с размером одинарной связи, а со свободной парой. Обычно их размеры принимают равными. В данном примере это проявляется в том, что угол $O=S=O$ слабо отличается от 120° . В молекуле F_2CO , где нет неподеленных пар, отклонения в величине углов намного заметнее (рис. 13.12).

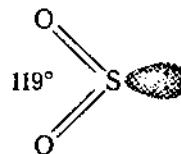


Рис. 13.11. Угловое строение молекулы диоксида серы

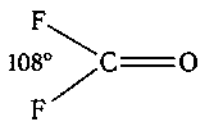


Рис. 13.12. Строение молекулы F_2CO

Модель ЭОПВО хорошо работает для соединений p -элементов, в которых центральный атом имеет замкнутую и поэтому сферически симметричную электронную оболочку. Именно для таких оболочек выполняется главное положение теории о максимальном взаимном отталкивании электронных пар. Наличие частично заполненных внутренних оболочек, составляющих атомный остов, например, d -электронов в атомах переходных элементов, ведет к отклонениям от данного правила. К тем же явлениям приводит участие d -орбиталей в химических связях, которое в большей степени проявляется у тяжелых элементов нижних периодов таблицы Менделеева.

Так, в молекулах галогенидов щелочноземельных металлов MX_2 ($X = F, Cl, Br, I$) ожидаемая линейная структура молекулы реализуется при всех заместителях X только для бериллия ($M = Be$). Для остальных металлов встречается угловая форма, причем тем чаще, чем больше атомный номер металла. Галогениды бария

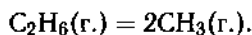
(Ba), самого тяжелого стабильного металла данной группы, все имеют угловую структуру.

Несмотря на отмеченные недостатки, теория ЭОПВО является примером простой и эффективной концепции, дающей (с учетом уточняющих положений) достаточно надежные предсказания строения молекул и ионов, образованных непрерывными элементами. Ее применение во многих случаях вполне может заменить собой трудоемкие вычисления, необходимые в более строгих моделях.

§ 13.4. ДЛИНА, ЭНЕРГИЯ И ПОЛЯРНОСТЬ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

Длина химической связи ассоциируется с межъядерным расстоянием, но эти понятия отнюдь не эквивалентны. Равновесное межъядерное расстояние R_e — это расстояние между средними⁸ положениями любых двух атомов в молекуле⁹. Равновесная геометрия жесткой молекулы определяется минимумом на поверхности потенциальной энергии¹⁰. В простейшем случае двухатомной молекулы это минимум на потенциальной кривой (см. рис. 13.1). Длина связи численно равна межъядерному расстоянию между парой химически связанных атомов, но такое отождествление возможно лишь в том случае, когда связь образована электронами, локализованными вблизи оси, соединяющей атомы. В дальнейшем мы узнаем, что существуют *делокализованные* или *многоцентровые* химические связи. Упомянутая ранее молекула диборана B_2H_6 является примером, в котором такие связи имеют место.

Мерой прочности связи может служить энергия, необходимая для ее разрыва. Часто для этой цели используют энтальпию условной реакции, символизирующей разрыв:



Различия между энергетическими характеристиками связи с использованием тех или иных термодинамических величин рассмотрены в гл. 20. Сразу же укажем, что длина и энергия связи сильно коррелированы: короткие связи всегда прочнее более длинных.

Многие свойства связей одинаковой кратности между определенными элементами мало зависят от того, в каком соединении эта связь образована. Например, длины связей $C-C$, $C=C$, $C-H$, $O-H$, $C=O$, $O-O$ в большой степени сохраняют свои значения в различных органических веществах. Карбонильная группа $C=O$ присутствует во многих классах соединений (альдегидах, кетонах, карбоновых кислотах и др.), выступая в них как практически неизменная структурная единица. Перенос длины связи из одного соединения в другое, хотя и обязательно сопряжен с некоторым искажением, но чаще всего выполняется настолько точно, что

⁸ Ядра совершают колебательные движения, причем согласно квантовой механике они не находятся в покое даже в основном колебательном состоянии (нулевые колебания). В веществе это отвечает нулевой абсолютной температуре ($T = 0$ K).

⁹ Это же определение применимо к кристаллам.

¹⁰ Существуют *структурно нежесткие* молекулы, ионы и радикалы, которые обнаруживают способность к быстрым и обратимым внутримолекулярным перестройкам, приводящим к существованию нескольких изомерных форм. Поверхность потенциальной энергии таких молекул имеет несколько минимумов одинаковой или почти одинаковой глубины, разделенных невысоким барьером.

замеченное различие в несколько процентов может служить для химика поводом подозревать определенную специфику или даже аномалию в электронном строении исследуемого соединения. Все это дает возможность говорить о длине или энергии конкретного вида химической связи, как о характеристиках, присущих ей самой.

Ковалентные радиусы. Межъядерные расстояния — это экспериментально измеримые величины. Они надежно и с большой точностью определяются различными физико-химическими методами, среди которых основную роль играют такие дифракционные методы, как рентгенография, электронография, нейтронография. Широко используются также инфракрасная и микроволновая спектроскопия. Данные для некоторых двухатомных частиц приведены в табл. 13.4.

В отличие от R_e , радиусы атомов являются не физически строгим понятием (см. гл. 12), а полезной характеристикой атомов. Длина ковалентной связи складывается из *ковалентных радиусов* двух атомов. Если пара атомов не способна образовать химическую связь, как например два атома He или He и Ne, то их можно характеризовать *радиусами Ван-дер-Ваальса*. В том и в другом случае они определяют предельную степень сближения частиц друг с другом, позволяемую силами, препятствующими взаимному проникновению электронных оболочек. Напомним, что причиной сопротивления этому проникновению является не только, и даже не столько электростатическое отталкивание, а принцип Паули (см. гл. 12). В случае ковалентной связи речь идет об оболочках атомных остовов, электроны которых не участвуют в образовании связи; во втором случае — обо всей оболочке атома (рис. 13.13). Ван-дерваальсов радиус имеет смысл и для атомов, способных вступать в ковалентную связь, например для атома кислорода. Тогда он определяет минимальное расстояние, на которое способны сблизиться атомы O в составе соседних молекул (например, O₂) в жидкости или кристалле.

Таблица 13.4. Межъядерные расстояния в двухатомных частицах ($1 \text{ \AA} = 100 \text{ пм}$)

	R_e , пм		R_e , пм		R_e , пм
H ₂ ⁺	108	HBr	141	N ₂	110
H ₂	74	HI	161	NO	115
F ₂	142	O ₂	121	NS	150
Cl ₂	199	O ₂ ⁺	112	S ₂	189
Br ₂	228	O ₂ ⁻	134	BO	120
I ₂	267	OH	97	C ₂	124
HF	92	Na ₂	308	CO	113
HCl	128	K ₂	392	CN	117

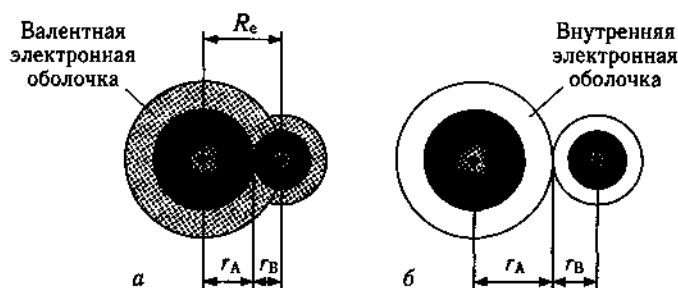


Рис. 13.13. Физический смысл ковалентных (а) и ван-дерваальсовых (б) радиусов атомов

Для гомоядерных двухатомных молекул X—X с *одинарной* связью ковалентный радиус атома определяют как половину межъядерного расстояния. Часто эти результаты можно использовать для предсказания длины связи в гетероядерных

молекулах XY (также с простой связью), разделяя ее на вклады от каждого атома. Так, из табл. 13.5 для атомов Cl и Br находим округленно $r_{\text{ков}} = 100$ пм и $r_{\text{ков}} = 114$ пм соответственно, что при сложении дает 214 пм, практически совпадающую с экспериментально измеренной длиной связи в молекуле Cl—Br. Однако аддитивная схема далеко не всегда хорошо воспроизводит опытные данные, о чем свидетельствует, например, сравнение суммы радиусов атомов H и F (108 пм) с длиной связи в молекуле HF (92 пм). Такое значительное расхождение связано с полярностью молекулы, вызванной большим различием в электроотрицательности атомов, в противоположность предыдущему примеру.

Таблица 13.5. Ковалентные и вандерваальсовы радиусы водорода и *p*-элементов (пм)

Элемент	$r_{\text{ков}}$	$r_{\text{вдв}}$	Элемент	$r_{\text{ков}}$	$r_{\text{вдв}}$
B	88	208	O	73	140
Al	130	—	S	103	185
Ga	122	—	Se	117	200
In	150	—	Te	135	220
C	77	185	F	71	135
Si	118	210	Cl	99	180
Ge	122	—	Br	114	195
Sn	140	—	I	133	215
N	75	154	Ne	—	160
P	110	190	Ar	—	191
As	122	200	Kr	—	197
Sb	143	220	Xe	—	214
			H	37	120

Для элементов, которые не способны образовывать двухатомные молекулы с простыми (одинарными) связями (C_2 , N_2), следует использовать несколько иную процедуру, которую мы рассмотрим на примере связи C—C. Во множестве органических молекул и кристалле алмаза $R(\text{C—C}) = 154 \pm 1$ пм, откуда $r_{\text{ков}}(\text{C}) = 154/2 = 77$ пм. Далее, для молекулы метиламина $\text{H}_3\text{C—NH}_2$ эксперимент дает $R(\text{C—N}) = 147$ пм. Вычитая радиус углерода, получаем $r_{\text{ков}}(\text{N}) = 147 - 77 = 70$ пм. Аналогичным образом можно получить радиусы для атомов с кратными связями. Так, для определения радиусов углерода и азота с тройной связью исходим из опытных длин связей в молекулах ацетилена $\text{HC}\equiv\text{CN}$ и азота N_2 : $R(\text{C}\equiv\text{C}) = 120$ пм и $R(\text{N}\equiv\text{N}) = 110$ пм, что для радиусов дает 60 и 55 пм. Сложение радиусов приводит к длине тройной связи между разнородными атомами $R(\text{C}\equiv\text{N}) = 115$ пм. Это значение можно сравнить с данными для молекулы $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$, в которой связь $\text{C}\equiv\text{N}$ имеет длину 116 пм. Этими способами были установлены ковалентные радиусы для большого числа элементов, некоторые из них приведены в табл. 13.5. Подчеркнем, что эти данные являются результатом обобщения при анализе широкого круга соединений. Для сравнения показаны радиусы Ван-дер-Ваальса тех элементов, для которых они имеют смысл (металлы характеризуют *металлическим радиусом*).

Длина химической связи существенным образом зависит от ее кратности, что ясно видно на примере углерода:

	C—C	C—C (ароматнч.)	C=C	C≡C
Длина, пм	154	139	133	121

Как можно видеть, в ароматических соединениях, длина связи имеет промежуточное значение по сравнению с одинарной и двойной связью. Это есть следствие выравнивания межъядерных расстояний в углеродном цикле ароматического характера вследствие полного обобществления p -электронов, предоставляемых атомами углерода (по одному от каждого) и образования единой π -системы. Примером может служить бензол C_6H_6 — яркий представитель данного класса веществ.

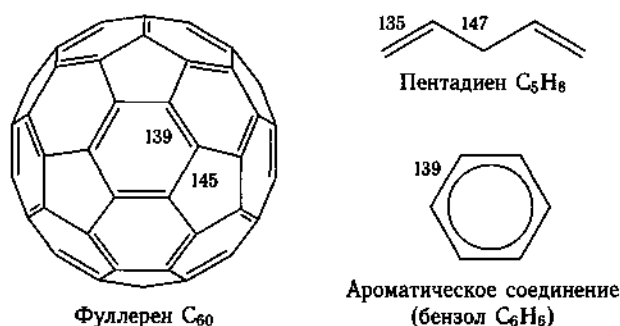


Рис. 13.14. Сравнение длин связей С—С в молекуле фуллерена с молекулами полиенов и ароматических соединений

Измерение длин связей во вновь синтезируемых соединениях может служить основанием для отнесения вещества к тому или иному классу. Фуллерен C_{60} , молекулы которого были открыты экспериментально в 1985 г., был получен в виде вещества в 1990 г., и стал доступен для исследования. Молекула C_{60} имеет необычную структуру с замкнутым углеродным каркасом почти сферической формы (рис. 13.14), содержащим пятичленные и шестичленные циклы, причем каждый пятиугольник соседствует с пятью шестиугольниками. Структуру Льюиса фуллерена можно изобразить, как показано на рисунке, где шестиугольники граничат между собой по двойным связям. Поскольку каждый шестичленный цикл имеет три чередующиеся двойные связи, возникает вопрос, можно ли это кольцо считать ароматическим. Для ответа сравним фуллерен с бензолом и пентадиеном, у которого две *изолированные* двойные связи, разделенные двумя одинарными связями. Иными словами, средний атом углерода находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Длины связей $C=C$ и $C-C$ в пентадиене имеют значения 135 и 147 пм, типичные для диенов без сопряженных двойных связей. Эксперимент показывает, что в фуллерене C_{60} межъядерные расстояния между соседними углеродными атомами неодинаковы, т. е. эти химические связи неравноценны. Отсюда вытекает, что π -электронная система шестичленных циклов нарушена в той степени, которая не позволяет говорить об «ароматичности» углеродного кольца, несмотря на то, что длины двойных связей близки к бензолу, имеющему идеальную π -систему (все связи в кольце эквивалентны). В этой связи фуллерен принято называть *электронодефицитным полиеном*.

Энергия связи. Энергетические характеристики химической связи подробно рассмотрены в гл. 18, где указано, что следует делать различие между последовательными энергиями (энтальпиями) $D(AB_k-B)$ разрыва связи в молекуле AB_n , где $k = 0, 1, 2, \dots, n-1$, и *средней термодинамической энергией связи* $B(A-B)$ в многоатомной молекуле. Рассмотрим несколько примеров, сведенных ниже в табл. 13.6.

Очевидно, что при отрыве первого атома от молекулы условия существования остальных связей неизбежно изменятся, поэтому последовательные энергии разрыва D_i не могут быть одинаковы. Ясно также, что сумма всех этих энергий равна энергии атомизации молекулы:

$$\text{CBr}_4 = \text{C} + 4\text{Br}, \quad E_{\text{ат}} = D_1 + D_2 + D_3 + D_4 = 4B(\text{C}-\text{Br}).$$

Поскольку все связи в молекуле CBr_4 эквивалентны, все энергии связи B должны быть равны. Такое усреднение было бы неразумно в случае молекулы PCl_5 , имеющей геометрию тригональной бипирамиды, так как в ней между собой эквивалентны три связи $\text{P}-\text{Cl}$, лежащие в экваториальной плоскости и две связи с атомами Cl , занимающими аксиальные позиции. Экваториальные и аксиальные атомы находятся в разном химическом окружении, и связи с ними не обязаны быть одинаково прочными.

Таблица 13.6. Энергии последовательного разрыва связи ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$)

Реакция разрыва связи	D_i	Реакция разрыва связи	D_i
$\text{NH}_3 = \text{NH}_2 + \text{H}$	438	$\text{AlCl}_3 = \text{AlCl}_2 + \text{Cl}$	415
$\text{NH}_2 = \text{NH} + \text{H}$	421	$\text{AlCl}_2 = \text{AlCl} + \text{Cl}$	361
$\text{NH} = \text{N} + \text{H}$	313	$\text{AlCl} = \text{Al} + \text{Cl}$	502
$\text{CBr}_4 = \text{CBr}_3 + \text{Br}$	205	$\text{HgF}_2 = \text{HgF} + \text{F}$	385
$\text{CBr}_3 = \text{CBr}_2 + \text{Br}$	200	$\text{HgF} = \text{Hg} + \text{F}$	129
$\text{CBr}_2 = \text{CBr} + \text{Br}$	300	$\text{CO}_2 = \text{CO} + \text{O}$	532
$\text{CBr} = \text{C} + \text{Br}$	364	$\text{CO} = \text{C} + \text{O}$	1076

Соотношения между отдельными энергиями D_i зависят от характера связей, остающихся после отрыва очередного атома. Как видно из табл. 13.6, в аммиаке NH_3 эти энергии отличаются не сильно. Это объясняется тем, что валентное состояние атома N остается тем же, т. е. sp^3 -характера. Совершенно иная ситуация имеет место в случае HgF_2 : отрыв первого атома фтора не вызывает больших изменений в состоянии атома Hg , в то время как при отрыве второго фтора атом ртути переходит из состояния гибридизации sp в основное состояние s^2 . Высвобождаемая при этом значительная энергия делает разрыв более легким, и поэтому $D_2 \ll D_1$. В молекуле CO_2 сначала разрывается одна из двойных связей, что влечет за собой образование тройной связи $\text{C}\equiv\text{O}$, значительно более прочной, и это сильно снижает затрату энергии, необходимой для разрыва первой связи.

В гл. 18 приведена таблица, дающая представление о типичных энергиях связи элементов в различных классах соединений. Эти величины были получены при использовании большого числа данных, и поэтому представляют собой средние значения. Тем не менее, они воспроизводят экспериментальные энергии атомизации соединений с точностью до нескольких процентов. Отметим, что энергия кратных связей, как и следовало ожидать, выше, чем энергия простых связей, но в силу различия формы и плотности электронных облаков, отвечающих разным типам связывания (например, σ - и π -связей), это увеличение не определяется простым умножением энергии одинарной связи на кратность: двойная связь не точно в два раза прочнее простой, а тройная — не ровно в полтора раза прочнее двойной.

Корреляция между свойствами связей. Выше уже говорилось о тесной зависимости между длиной и прочностью химических связей. Это положение можно проиллюстрировать на примере связей С—С различного порядка (рис. 13.15). Обе характеристики противоположным образом зависят от кратности связи: с ее увеличением энергия связи растет, а длина уменьшается. Третьей характеристикой, доступной для экспериментального определения, является жесткость связи, численно выражаемая силовой постоянной k . Если рассмотреть модель двухатомной молекулы АВ в виде шариков определенной массы, связанных пружиной (рис. 13.16), то силовая постоянная представляет собой коэффициент пропорциональности между отклонением x от равновесного межъядерного расстояния и возвращающей силой $F = -kx$. В опытах величину k определяют по частоте колебаний молекулы ω , измеряемой из инфракрасного (ИК) спектра или спектра комбинационного рассеяния (КР), часто называемого рамановским спектром. При колебаниях малой амплитуды обе величины связаны известным соотношением линейного осциллятора

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}},$$

где μ — приведенная масса. Поскольку массы атомов известны, то фактически эта связь для двухатомных молекул однозначна. Частоты *малых* колебаний, проявляющиеся в спектрах многоатомных молекул, отнюдь не соответствуют колебаниям пар химически связанных атомов, а представляют собой частоты *нормальных колебаний*. Каждое нормальное колебание имеет определенную геометрическую форму; при этом каждый атом в молекуле колеблется с одной и той же частотой. Произвольное колебание всегда можно представить в виде наложения (суперпозиции) нормальных колебаний с определенными вкладами. Отсюда ясно, что силовую постоянную отдельной связи нельзя прямо определить по какой-либо одной частоте. Однако очень часто в ИК-спектрах многоатомных молекул можно выделить частоту или группу частот, называемых *характеристическими частотами*, которые в основном обусловлены колебаниями определенных валентных связей. Например, если в молекуле имеется трифторметильная группа CF_3 , то ее легко распознать по характерным частотам в спектре, которые с ней связаны. Частоты, связанные с отдельными химическими группами, хорошо известны, так что ИК-спектр соединения может служить его своеобразным «паспортом».



Рис. 13.16. Модель двухатомной молекулы как колебательной системы

Возвращаясь к двухатомным молекулам, следует особо подчеркнуть, что не существует обязательной физической связи между энергией диссоциации (разрыва связи) молекулы и частотой колебания. Действительно, первая величина опреде-

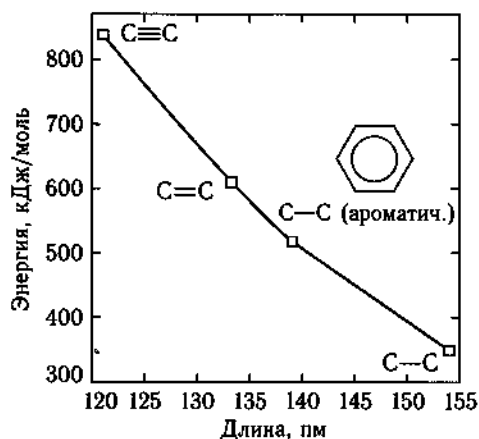


Рис. 13.15. Взаимоотношение длины и энергии связи углерод-углерод и ее кратностью

ляется к двухатомным молекулам, следует особо подчеркнуть, что не существует обязательной физической связи между энергией диссоциации (разрыва связи) молекулы и частотой колебания. Действительно, первая величина опреде-

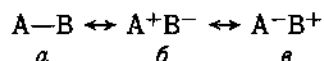
ляется глубиной минимума на кривой потенциальной энергии, а вторая — ее кривизной (второй производной) при равновесном значении межъядерного расстояния. Тем не менее, общая закономерность заключается в том, что менее глубокие потенциальные ямы, как правило, являются более пологими, и поэтому имеют меньший коэффициент кривизны.

Эмпирические зависимости между различными характеристиками связей можно выразить следующими пунктами:

- 1) с возрастанием порядка связи
 - длина уменьшается,
 - энергия возрастает,
 - силовая постоянная возрастает;
- 2) с возрастанием энергии связи
 - длина уменьшается,
 - силовая постоянная возрастает.

Ни одно из этих соотношений не является линейным в каком-либо заметном интервале.

Электроотрицательность (ЭО). ЭО элементов не является строгим физическим понятием, тем не менее, она принята химическим сообществом и может быть выражена в числовом виде в рамках определенной шкалы. По Полингу данное свойство определяет способность атомов в составе химического соединения притягивать электроны, т. е. поляризовать химическую связь. Этому же ученому принадлежит одна из концепций ЭО, основанная на энергии связей (1932 г.). Главная идея состоит в следующем утверждении: чем больше различие в ЭО атомов А и В, тем более ионный характер имеет связь А—В. Мы знаем, что согласно теории валентных связей степень ионности связи определяется относительным вкладом соответствующих резонансных структур, которые можно выписать для молекулы АВ:



Пусть атом А значительно более электроотрицателен, чем атом В. Тогда можно ожидать, что вклад в энергию резонанса от структуры *в* пренебрежимо мал. Можно предположить, что степень участия этой структуры зависит от разности ЭО атомов, и эту разность можно вычислить, если известно соотношение вкладов. Для его определения Полинг предложил использовать термохимические данные об энергиях связей А—А, В—В и А—В (E_{AA} , E_{BB} и E_{AB}). Энергия гипотетической чисто ковалентной связи А—В ($E_{\text{ков}}$)¹¹ принимается равной геометрическому или арифметическому среднему значению величин E_{AA} и E_{BB} . Пусть, например,

$$E_{\text{ков}} = \sqrt{E_{AA} \cdot E_{BB}}.$$

Если ЭО атомов различны, то связь перестает быть чисто ковалентной и энергия связи станет больше на величину

$$\Delta = E_{AB} - E_{\text{ков}} = E_{AB} - \sqrt{E_{AA} \cdot E_{BB}}.$$

¹¹ Как мы знаем, при этом структуры *б* и *в* не перестают существовать, но их вклады равны, и в среднем молекула неполярна.

Чем больше разность ЭО (χ) элементов А и В, тем больше величина Δ . Конкретный вид зависимости $\chi_A - \chi_B$ от Δ можно установить на примере фтора и брома, анализируя энергии связей в молекулах F_2 , Br_2 , BrF , SiF_4 и $SiBr_4$ с помощью табл. 13.7. Искомую разность $\chi_F - \chi_{Br}$ можно выразить в виде

$$\chi_F - \chi_{Br} = (\chi_F - \chi_{Si}) - (\chi_{Br} - \chi_{Si}).$$

Если предположить прямую пропорциональность между относительными ЭО и поправкой Δ , то получим $372,3 - 104,6 = 267,7 \neq 67,0$. В то же время, воспользовавшись величиной $\Delta^{1/2}$, находим $19,30 - 10,23 = 9,07 \approx 8,19$. На этом основании Полингом было предложено соотношение

$$\chi_A^P - \chi_B^P = K\Delta^{1/2}.$$

Коэффициент пропорциональности K выбирают так, чтобы величины ЭО выражались числами в диапазоне от 0 до ~ 4 , близкими к значениям сродства к электрону атомов (эВ) и электродным потенциалам (В). Поскольку $1 \text{ эВ} = 98,485 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, то $K = 98,485^{-1/2} = 0,102$, а величина Δ должна измеряться в электрон-вольтах. Для получения абсолютных значений ЭО надо выбрать произвольную точку отсчета. Взаимное согласование ЭО с использованием большого числа термодинамических данных по энергиям связи было проведено таким образом, чтобы наиболее электроотрицательным элементам от С до F приписать значения от 2,5 до 4,0. С получением новых данных результаты можно постоянно уточнять, но это мало изменит уже принятые значения ЭО.

Таблица 13.7. Данные по энергиям связи (кДж $\cdot$ моль $^{-1}$) для вычисления ЭО по Полингу

A	B	E_{AA}	E_{BB}	$\sqrt{E_{AA} \cdot E_{BB}}$	E_{AB}	Δ	$\Delta^{1/2}$
F	Br	154,8	192,5	171,5	238,5	67,0	8,19
Si	F	175,7	154,8	167,4	539,7	372,3	19,30
Si	Br	175,7	192,5	184,1	288,7	104,6	10,23

Существуют другие подходы к установлению шкалы ЭО. Построено около 20 таких шкал, использующих разные свойства веществ. Остановимся только на двух наиболее известных. Малликен предложил использовать способность *изолированных* атомов образовывать катионы и анионы, определяемую первой энергией ионизации и сродством к электрону соответственно, и выразил ЭО в виде полусуммы этих величин:

$$\chi^M = \frac{IE_1 + EA_1}{2}.$$

Эта идея является физически разумной, поскольку результирующая способность атомов *в составе молекулы* притягивать обобществленные электроны, используемые для образования связи, вполне может быть пропорциональна арифметическому среднему от их способности *в свободном состоянии* отдавать и присоединять электроны. Значения ЭО, получающиеся в электрон-вольтах, можно нормировать так, чтобы они соответствовали шкале Полинга. Хорошее соответствие дает формула

$$\chi^P = 1,35 \cdot (\chi^M)^2 - 1,37.$$

Еще одна шкала, основанная на эффективном ядерном заряде атома $Z_{\text{эфф}}$ (см. гл. 10) и ковалентных радиусах элементов, принадлежит Олледу и Рохову. Счи-

тают, что абсолютное значение ЭО определяется кулоновской силой притяжения электрона к одному из двух ядер:

$$F = \frac{Z_{\text{эфф}} e^2}{r_{\text{ков}}^2}.$$

Для приведения в соответствие со шкалой Полинга найдено эмпирическое соотношение

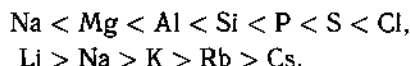
$$\chi^{\text{OP}} = 0,744 + 0,359 \frac{Z_{\text{эфф}} e^2}{r_{\text{ков}}^2}.$$

Из табл. 13.8 видно, что все три рассмотренные шкалы ЭО находятся в удовлетворительном согласии друг с другом.

Таблица 13.8. Электроотрицательности элементов второго периода (числа в скобках обозначают состояния окисления)

	Li(+1)	Be(+2)	B(+3)	C(+4)	N(+3)	O(-2)	F(-1)
$\chi^{\text{П}}$	0,98	1,57	2,04	2,55	3,04	3,44	3,98
$\chi^{\text{М}}$	0,94	1,46	2,01	2,63	2,33	3,17	3,91
χ^{OP}	0,97	1,47	2,01	2,50	3,07	3,50	4,10

Электроотрицательности элементов имеют тенденцию к возрастанию слева направо в периодах и снизу вверх в группах и подгруппах таблицы Менделеева, например



Многие элементы способны проявлять в соединениях несколько степеней окисления. Очевидно, в более высоком состоянии окисления атом в большей степени оттягивает на себя электроны и поэтому ЭО должна быть выше. Так, для Pb(+2) и Pb(+4) ЭО по Полингу равны 1,9 и 2,3 соответственно. Естественно также, что ЭО, как и энергия, зависит от порядка химической связи. И таблице для атома углерода приведено значение, соответствующее четырехвалентному состоянию с sp^3 -гибридизацией. Его использование для оценки полярности молекулы $\text{C}\equiv\text{O}$ приводит к неправильному выводу, что избыточный отрицательный заряд сосредоточен на атоме кислорода, хотя в действительности молекула поляризована (хотя и слабо) в противоположном направлении.

Полярность молекул и поляризация химической связи. Полярными называются молекулы, обладающие *собственным* (постоянным) дипольным моментом $\vec{\mu}$, возникающим в силу внутренних причин. Такой причиной является смещение центра действия суммарного заряда электронов ($-q$), определяемого распределением электронной плотности в молекуле, относительно центра заряда ядер ($+q$). Если расстояние между этими центрами равно d , то модуль вектора момента равен $\mu = qd$. Вектор $\vec{\mu}$ считают направленным в сторону отрицательного конца диполя. Для обозначения диполя применяют стрелку, перечеркнутую с положительного конца: $\longleftrightarrow$. В системе СИ дипольный момент измеряется в кулон-метрах (Кл·м). В практическом плане удобной является внесистемная *дебаевская единица* (Д). Когда два противоположных элементарных заряда $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл = $4,8 \cdot 10^{-10}$ эл. ст. ед. находятся на расстоянии $1 \text{ \AA}$, дипольный момент системы равен 4,8 Д. Отсюда

вытекает соотношение $1 \text{ Д} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$. Выборочные данные для молекул приведены в табл. 13.9.

Таблица 13.9. Дипольные моменты некоторых полярных молекул (Д)

Молекула	μ	Молекула	μ	Молекула	μ
HF	1,83	H ₂ O	1,85	CH ₃ Cl (хлорметан)	1,01
HCl	1,11	NO ₂	0,32	CHCl ₃ (хлороформ)	1,87
HBr	0,83	SO ₂	1,63	C ₂ H ₅ OH (этанол)	1,69
HI	0,45	NF ₃	0,24	(CH ₃) ₂ O (диметиловый эфир)	1,30
CO	0,11	NH ₃	1,47	C ₅ H ₅ N (пиридин)	2,19
NO	0,15	PH ₃ (фосфин)	0,58	C ₆ H ₅ Br (бромбензол)	1,70
ClF	0,88	O ₃ (озон)	0,53	C ₆ H ₅ OH (фенол)	1,45
KF	8,60	HNO ₃	2,17	(CH ₃) ₂ CO (ацетон)	2,88

При интерпретации данных по дипольным моментам следует проявлять осторожность, так как часто отдельные вклады могут действовать в противоположных направлениях. Очень ярким примером являются пирамидальные молекулы аммиака ($\mu = 1,47 \text{ Д}$) и трифторида азота NF₃ ($\mu = 0,24 \text{ Д}$) с примерно одинаковыми валентными углами. Величины молекулярных дипольных моментов представляются удивительными, так как разности ЭО элементов N и F, а также N и H примерно одинаковы (~ 1). Валентные углы в этих молекулах указывают на то, что у атома азота имеется значительная sp^3 -гибридизация. Поэтому неподеленная пара у атома N в каждой молекуле вызывает появление диполя с положительным концом у азота. В аммиаке на полярность каждой связи N—H фактор ионного характера λ и фактор размера орбиталей оказывает противоположное влияние; если первая из этих величин больше, то диполи отдельных связей имеют отрицательный конец у азота. В этом случае диполи связей усиливают эффект неподеленной пары, что объясняет значительный дипольный момент молекулы аммиака. В случае молекулы NF₃ «размерный» фактор мал, так как оба атома имеют примерно одинаковые размеры. Вклад ионного характера приводит к такой поляризации связей N—F, при которой отрицательный конец диполя направлен к атомам фтора, т.е. противоположно моменту неподеленной пары атома N. Если учесть еще вклады от неподеленных пар атомов F, направленные в ту же сторону, то становится понятно, почему NF₃ имеет столь малый дипольный момент.

§ 13.5. ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ (МО)

В методе валентных связей (ВС) волновая функция системы электронов, за счет которых возникает химическая связь между двумя атомами, строится из АО, участвующих в данной связи. Сначала образуют волновую функцию *отдельных атомов*, а затем функцию, описывающую связь в целом. При этом, как мы видели, используют простые и довольно грубые приближения. Идея МО подразумевает квантово-механическое описание *отдельных электронов*, принадлежащих всей молекуле, с помощью одноэлектронных волновых функций $\psi(\vec{r}_i)$, зависящих только от координат данного электрона. Такое описание в полной мере законно только для не взаимодействующих частиц. Тогда волновая функция Ψ системы из N электронов представима в виде произведения

$$\Psi = \psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) \cdots \psi(\vec{r}_N). \quad (13.9)$$

В действительности наличие у электрона полуцелого спина, обуславливающего подчинение статистике Ферми–Дирака, требует, чтобы функция Ψ представляла собой сумму всевозможных произведений указанного вида, образованных перестановками координат электронов, возможными при данном значении полного спина S системы¹².

Отталкивание электронов в молекуле можно учесть в первом приближении, применяя прием, предложенный Хартри в 1927 г., и названный методом *самосогласованного поля*. Этот метод первоначально был отработан в многоэлектронных атомах, и привел к понятию АО (см. гл. 12). В *орбитальном приближении* рассматривается движение каждого электрона в *усредненном* поле, создаваемом остальными электронами и ядром атома или ядерным остовом молекулы. Это позволяет заменить в гамильтониане молекулы (13.1) точные потенциалы взаимодействия электронов e^2/r_{ij} , зависящие от координат каждой пары электронов, выражением, описывающим межэлектронное отталкивание как функцию координат каждого отдельного электрона. Эта процедура ничем не отличается от таковой для атомов. Результат же отличается тем, что одноэлектронные волновые функции молекулы, т. е. МО, имеют не один центр в виде атомного ядра, а несколько (*многоцентровые орбитали*).

После введения МО можно говорить об их *заполнении* имеющимися в молекуле электронами в порядке повышения энергии, соблюдая при этом принцип Паули и правила Хунда. Отметим, что указанное выше усреднение приводит к тому, что не учитывается скоррелированность движения электронов в каждый момент времени (а не в среднем), вследствие которой электроны на отдельных орбиталях стремятся находиться как можно дальше друг от друга.

Частичный учет межэлектронного отталкивания позволяет строить волновую функцию молекулы как целого из МО по тем же правилам, которыми можно пользоваться в случае невзаимодействующих электронов. Каждая МО включает пространственную и спиновую компоненты, и может быть названа *спин-орбиталью*:

$$\psi_i = \chi(\sigma_i) \psi(\vec{r}_i).$$

Для электронов дискретная спиновая переменная принимает два возможных значения $\sigma = \pm 1/2$. Приняты следующие обозначения: $\chi(+1/2) = \alpha$, «спин вверх» ($\uparrow$), $\chi(-1/2) = \beta$, «спин вниз» ($\downarrow$). Два электрона молекулы, отличающиеся только проекцией спина ($+1/2, -1/2$), считаются *спаренными* и описываются функциями $\psi_i(\vec{r}_i) \alpha(i)$ и $\psi_i(\vec{r}_i) \beta(i)$. Система, состоящая только из спаренных электронов и поэтому содержащая четное их число $2n$, называется системой с замкнутыми оболочками. В этом случае полная волновая функция молекулы (ее электронной системы) описывается одним *определителем Слэтера*:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) \alpha(1) & \psi_1(\vec{r}_2) \alpha(2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_{2n}) \alpha(2n) \\ \psi_1(\vec{r}_1) \beta(1) & \psi_1(\vec{r}_2) \beta(2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_{2n}) \beta(2n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_n(\vec{r}_1) \beta(1) & \psi_n(\vec{r}_2) \beta(2) & \dots & \psi_n(\vec{r}_{2n}) \beta(2n) \end{vmatrix}. \quad (13.10)$$

¹²О требованиях перестановочной симметрии для тождественных частиц см. гл. IX книги Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица Квантовая механика. Нерелятивистская теория, а также § 2.X настоящей книги.

Перестановка двух столбцов, эквивалентная перестановке пары электронов, меняет знак определителя и обеспечивает тем самым *антисимметричность* полной волновой функции — требование, вытекающее из *принципа неразличимости* тождественных частиц с полуцелым спином. Размещение хотя бы двух электронов в одном и том же состоянии означает тождественность двух столбцов определителя, что обращает его в нуль (состояние отсутствует) в согласии с принципом Паули. Неспаренные электроны образуют незамкнутые оболочки. В этом случае волновую функцию более корректно представлять не одним детерминантом, а в виде линейной комбинации слэтеровских определителей.

Уточнение метода самосогласованного поля Хартри с использованием приближенной волновой функции вида (13.10) вместо простого произведения (13.9), называется *методом Хартри–Фока*. Если подставить функцию Ψ в общую формулу (13.2), то получим выражение для энергии молекулы, в которое входят неизвестные функции $\psi(\vec{r}_i)$. Это выражение представляет собой сумму множества интегралов трех различных типов, которые мы здесь не обсуждаем. Уравнения для нахождения $\psi(\vec{r}_i)$ в принципе можно получить из минимума полной энергии согласно вариационному принципу, используя метод неопределенных множителей Лагранжа. Эти уравнения содержат величины, в свою очередь зависящие от искоемых волновых функций, поэтому их решение возможно только методом последовательных приближений. В качестве начальных функций берут какие-либо *пробные* МО $\psi^0(\vec{r}_i)$ и вычисляют упомянутые выше интегралы, а затем решают уравнения для каждого электрона, получая новый набор первого приближения $\psi^1(\vec{r}_i)$. Процедуру повторяют до достижения заданного уровня сходимости. Все эти вычисления требуют больших затрат ресурсов и времени, поэтому огромное значение имеет правильный выбор исходного приближения. Данная задача представляет собой главную трудность метода МО. Та же самая проблема возникает и при расчете методом Хартри–Фока многоэлектронных атомов, но в этом случае достаточно обоснованным выбором пробных функций является использование водородоподобных АО. Вид волновых функций МО, особенно для многоатомных молекул, в общем случае неизвестен, так как проблема движения электрона в поле нескольких ядер вообще не может быть решена точно. Из различных приближений, которые можно применить для построения МО, наилучшим является приближение ЛКАО, рассматриваемое в следующем разделе.

Приближение линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО). Метод МО ЛКАО основан на идее, что вблизи каждого ядра молекулярного остова электрон ведет себя таким образом, как будто он находится на АО, принадлежащей данному ядру. В этих областях вид волновой функции должен быть близок к виду соответствующей АО. Математическим выражением этого допущения является представление волновой функции электрона (МО) в виде линейной комбинации АО атомов, образующих молекулу¹³:

$$\psi_i = \sum_{v=1}^N c_{iv} \varphi_v(\vec{r}_i). \quad (13.11)$$

АО, участвующие в МО, называются *базисными функциями*. Неизвестными величинами, подлежащими определению, являются коэффициенты разложения c_{iv} .

¹³ Будем обозначать АО буквой φ , а МО — буквой ψ .

Необходимо ясно осознавать, что процедура построения МО предполагает на первом этапе фиксацию расположения ядер молекулы (в рамках приближения Борна–Оппенгеймера), лишая их мысленно электронов. Затем линейные комбинации (13.11) подставляют в определитель Слэтера (13.10) и получают волновую функцию молекулы, которую в свою очередь подставляют в формулу для энергии (13.2). Путем минимизации полной энергии находят неизвестные коэффициенты. Из сказанного вытекает, что набор АО, используемых в (13.11), вообще говоря, ничем не ограничен. Целесообразность выбора тех или иных АО для облегчения вычислительной работы будет обсуждаться позже. Укажем также, что в минимизации энергии участвуют только занятые МО, хотя орбитали, получаемые из уравнений метода ЛКАО, могут быть и незанятыми.

Помимо возможности использования хотя и приближенных, но достаточно определенных АО форма пробных функций (13.11) имеет то достоинство, что позволяет использовать для нахождения коэффициентов c_i *вариационный метод Ритца*. Задача минимизации энергии сводится к решению уравнений

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0, \quad \dots \quad (13.12)$$

Рассмотрим, как работает метод ЛКАО на примере двухатомной молекулы, в которой для построения МО используются всего две АО — по одной от каждого атома. Например, в молекулах H_2 , LiH и HF этими парами орбиталей могут быть соответственно $H(1s)-H(1s)$, $Li(2s)-H(1s)$, $H(1s)-F(2p)$. Базис линейной комбинации (13.11) состоит из двух АО: $\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2$. Функции φ предполагаем нормированными и вещественными. Следуя вариационному методу Ритца, пишем ($d\tau = dx dy dz$)

$$E = \frac{\int \psi \cdot \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi \cdot \psi d\tau} = \frac{\int (c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2) \hat{H} (c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2) d\tau}{\int (c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2)^2 d\tau}, \quad (13.13)$$

где $\hat{H}$ — гамильтониан электрона в поле ядер. При раскрытии скобок в выражении (13.13) появляются два вида интегралов:

$$H_{\mu\nu} = \int \varphi_\mu \hat{H} \varphi_\nu d\tau, \quad S_{\mu\nu} = \int \varphi_\mu \varphi_\nu d\tau.$$

Величины $H_{\mu\nu}$ (с одинаковыми индексами) называют *кулоновскими интегралами*. Они дают приблизительную энергию электрона на орбитали φ_ν . Величины $H_{\mu\nu}$ ($\mu \neq \nu$) называют *обменными интегралами*, и определяют энергию взаимодействия двух АО φ_μ и φ_ν . Величины $S_{\mu\nu}$ называют *интегралами перекрывания*. Все интегралы $S_{\nu\nu} = 1$ в силу нормированности АО, а $H_{\mu\nu} = H_{\nu\mu}$, т.е. симметричны по индексам, в силу эрмитовости оператора $\hat{H}$, как и вообще всех операторов в квантовой механике.

Интегралы перекрывания S влияют на энергию молекулы, а значит и прочность химической связи. Они возникают даже тогда, когда имеется всего один электрон, как в ионе H_2^+ , так что речь идет по существу о математических свойствах произведения атомных волновых функций, стоящего под знаком интеграла: те области пространства, в которых абсолютная величина этого произведения мала, дают малый вклад в интеграл перекрывания. Так как волновые функции устойчивого

атома всегда экспоненциально убывают с расстоянием от ядра, то для удаленных атомов S стремится к нулю. В различных точках пространства волновые функции могут иметь различный знак, поэтому вклад от одной области может быть частично или полностью скомпенсирован вкладом от другой. В случаях, когда используются только функции s , имеющие везде одинаковый знак (плюс или минус); ясно, что при сближении S будет возрастать и в объединенном атоме, когда одинаковые функции центрированы в одной и той же точке, достигнет значения 1. В более сложных случаях приходится рассматривать интегралы перекрывания атомных орбиталей разного типа (например, s и p) или одинакового типа, но разных размеров, если изучается химическая связь между разнородными атомами (например, $2p$ -орбитали атомов C и O при образовании молекулы CO).

Вклад в интеграл S от определенной пары орбиталей может быть положительным, отрицательным или нулевым. Этот результат зависит как от формы и размеров рассматриваемых орбиталей, так и межъядерного расстояния R . Необходимо помнить, что если $S \approx 0$, то это *не* означает, что химическая связь отсутствует, она может возникать за счет обменных интегралов. Более того, величиной S часто можно вообще пренебречь. Однако наличие самого факта перекрывания волновых функций, означающего, что в определенных областях пространства обе функции отличны от нуля, является необходимым условием химического взаимодействия атомов.

На рис. 13.17, а и б показаны различные примеры положительного и отрицательного перекрывания при величинах R , соразмерных характерным размерам орбиталей¹⁴. Однако существует много случаев, когда можно утверждать, что интеграл S должен быть точно равен нулю, независимо от размера орбиталей (рис. 13.17, в). Эти предсказания вытекают из свойств симметрии атомных волновых функций.

Вернемся к вычислению энергии двухатомной молекулы в приближении МО ЛКАО. Во введенных обозначениях выражение (13.13) приобретает вид

$$E = \frac{c_1^2 H_{11} + c_2^2 H_{22} + 2c_1 c_2 H_{12}}{c_1^2 S_{11} + c_2^2 S_{22} + 2c_1 c_2 S_{12}}.$$

Выполняя дифференцирование согласно уравнениям (13.12), получим два уравнения для нахождения коэффициентов c_1 и c_2 :

$$\begin{aligned} (H_{11} - ES_{11})c_1 + (H_{12} - ES_{12})c_2 &= 0, \\ (H_{21} - ES_{21})c_1 + (H_{22} - ES_{22})c_2 &= 0. \end{aligned} \quad (13.14)$$

Эта система однородных уравнений, часто называемых *вековыми* или *секулярными уравнениями*¹⁵, имеет нетривиальные решения при условии равенства нулю определителя

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0. \quad (13.15)$$

¹⁴То есть когда максимумы радиального распределения волновых функций находятся на расстояниях от ядра, не слишком сильно отличающихся друг от друга.

¹⁵Название заимствовано из астрономии, где подобные уравнения используются для вычисления возмущений планетарных орбит, и происходит от латинского слова *saeculum* — век.

Система (13.14) представляет собой также частный случай *уравнений Рутаана*, получаемых в общем виде в методе ЛКАО при использовании метода Ритца. Решая определитель (13.15) относительно E , находят энергию как функцию интегралов $H_{\mu\nu}$ и $S_{\mu\nu}$, а значит и межъядерного расстояния в молекуле. Затем эти решения можно использовать для вычисления коэффициентов c_1 и c_2 .

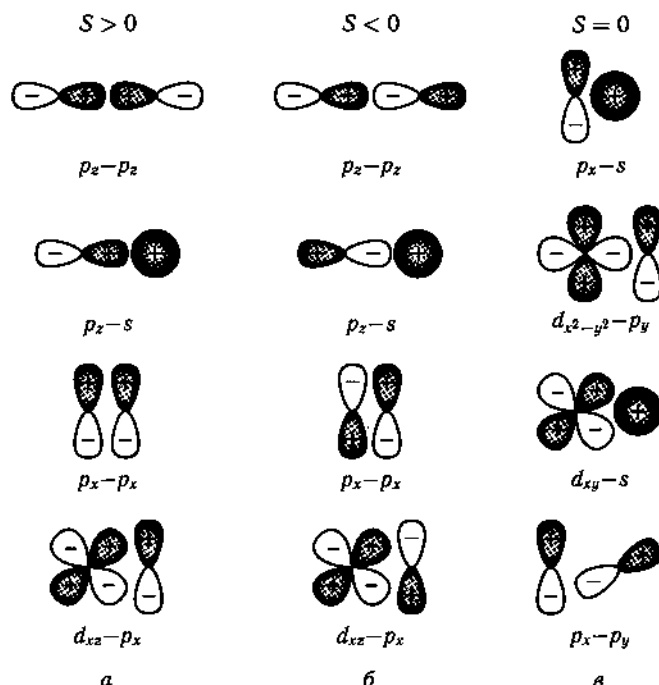


Рис. 13.17. Схематическое изображение некоторых случаев перекрывания атомных орбиталей

Определим энергии МО и отвечающие им волновые функции в простейшем случае молекулы H_2 . Поскольку две АО, образующие МО, идентичны, то $H_{11} = H_{22} \equiv H$, $S_{12} = S_{21} \equiv S$. Учитывая также, что $S_{11} = S_{22} = 1$, и $H_{12} = H_{21}$ получим после подстановки в (13.15) два корня уравнения:

$$E_a = \frac{H - H_{12}}{1 - S}, \quad E_b = \frac{H + H_{12}}{1 + S}. \quad (13.16)$$

Таким образом, комбинация двух АО (в данном случае идентичных) приводит к двум МО, энергии которых лежат выше и ниже, чем энергии исходных орбиталей. Вообще, число получаемых МО всегда равно числу АО, включенных в базис. Можно показать, что обменный интеграл H_{12} является отрицательной величиной, поэтому $E_b < E_a$. В этой связи орбиталь с энергией E_b называют *связывающей* (*bonding*), а с энергией E_a — *разрыхляющей* (*antibonding*). Часто символы разрыхляющих орбиталей снабжают звездочкой (*). Размещение электронов на связывающих МО уменьшает энергию системы, и способствует упрочению химической связи. Наоборот, занятые разрыхляющие МО делают молекулу менее устойчивой или вовсе неустойчивой.

Подставляя поочередно найденные энергии в систему (13.14) и применяя условия нормировки, легко вычислить коэффициенты c_1 и c_2 и получить следующие выражения для двух МО:

$$\begin{aligned}\psi_b &= \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\varphi_1 + \varphi_2), \\ \psi_a &= \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\varphi_1 - \varphi_2).\end{aligned}\quad (13.17)$$

В данном случае МО орбитали образованы из идентичных $1s$ -состояний ($l = 0$) двух атомов водорода. Будучи сферически симметричными, АО s -типа могут дать только такие МО, для которых проекция орбитального момента на ось молекулы равна нулю ($\lambda = 0$), что отвечает полной цилиндрической симметрии по отношению к оси. В соответствии с символикой, приведенной в табл. 13.1 их называют σ -МО. Поскольку молекула H_2 гомоядерная, электронные состояния классифицируются в соответствии с поведением волновой функции при отражении в плоскости, перпендикулярной оси молекулы, и расположенной посередине между ядрами (см. § 13.1). Очевидно, что связывающая МО симметрична относительно такой операции, а разрыхляющая — антисимметрична, поэтому можем записать: $\psi_b = 1\sigma_g$, $\psi_a = 1\sigma_u^*$.

В двухатомных и линейных молекулах σ -состояние электрона имеет точный смысл, однако это же символ применяют и для обозначения характера орбиталей в отдельных химических связях в многоатомных молекулах. При этом имеют в виду, что в области какой-либо отдельной связи МО имеет цилиндрическую симметрию относительно оси связи. Если ось двухатомной молекулы обозначить буквой Z , то σ -МО может быть образована также парами АО $s-p_z$ или p_z-p_z , так как орбитали p_z цилиндрически симметричны в направлении Z .

Из формул (13.16) видно, что расщепление уровней имеет место даже при $S = 0$. Иными словами, величина расщепления определяется в первую очередь обменными интегралами H_{12} , хотя их значения зависят от степени перекрывания орбиталей. Часто для получения качественных (а иногда и количественных) результатов интегралами перекрывания пренебрегают. Правда, для водорода при равновесном межъядерном расстоянии $S \sim 0,6$, что достаточно велико, но чаще, для остальных многоэлектронных молекул, в которых размеры атомов гораздо больше, значения составляют около 0,25. Две нормировочные константы равны при этом 0,63 и 0,82, а при полном пренебрежении перекрыванием обе они равны 0,71.

Для наглядного изображения относительных уровней энергии орбиталей используют диаграммы, на которых посередине отмечены уровни МО, а слева и справа от них — уровни АО. В рассматриваемом случае H_2 получается простейшая диаграмма, показанная на рис. 13.18. В приближении нулевого перекрывания ($S \approx 0$) расщепление симметрично относительно уровня H .

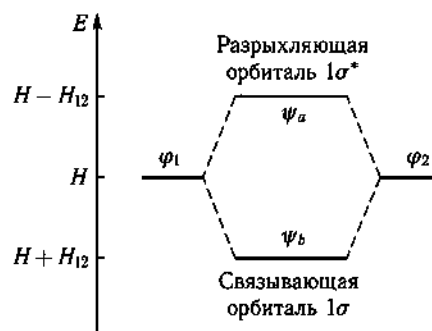


Рис. 13.18. Расщепление уровней энергии в результате сближения атомов в $1s$ -состояниях

Заполнение МО электронами начинается с низшей (связывающей) орбитали. Если имеется один электрон, то мы получаем ион H_2^+ , который должен быть устойчивым, как и показывает опыт (энергия диссоциации на H и H^+ равна $256 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Орбиталь ψ_b могут занять два электрона, имея при этом противоположные проекции спина (рис. 13.19). Энергия молекулы H_2 будет ниже суммы энергий удаленных атомов H примерно на величину расщепления $2H_{12}$, что отвечает образованию прочной связи $\text{H}-\text{H}$ ($432 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). При образовании аниона H_2^- третий электрон вынужден занимать разрыхляющую орбиталь ψ_a , что вновь повышает энергию и облегчает разрыв связи (по оценкам $14 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$).

Первые, низшие по энергии МО системы из двух ядер гелия, имеют тот же вид, что и для системы из двух протонов, только значения энергии лежат немного ниже вследствие большего заряда ядер. Энергия расщепления уровней тоже должна отличаться от водорода. Четыре электрона заполняют в одинаковой степени как связывающую, так и разрыхляющую орбитали (рис. 13.19), в результате чего энергия системы $\text{He}-\text{He}$ практически не зависит от расстояния между атомами, что означает невозможность существования «молекулы» He_2 .

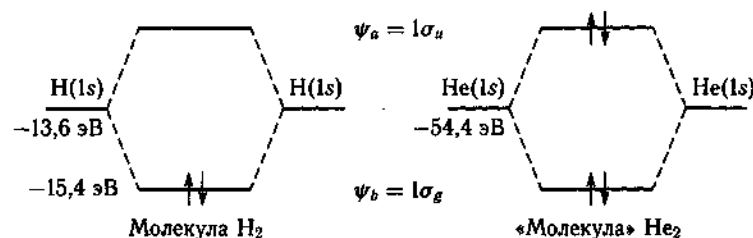


Рис. 13.19. Заполнение МО электронами в системах $\text{H}-\text{H}$ и $\text{He}-\text{He}$

Порядок химической связи в теории МО интерпретируется как разность чисел электронных пар, занимающих связывающие и разрыхляющие орбитали: $(n_{\text{связ}} - n_{\text{разр}})/2$. Таким образом, порядки связей в H_2^+ , H_2 и He_2 соответственно равны $1/2$, 1 и 0 .

Построение полных волновых функций различных состояний молекулы H_2 из молекулярных орбиталей вида (13.17) производится путем подстановки МО в детерминант Слэтера (13.10).

Симметрия молекулярных орбиталей. При выборе тех или иных АО отдельных атомов для включения в базисный набор следует руководствоваться следующими правилами.

Физическая причина	Правило
1. Расщепление тем сильнее, чем ближе АО по энергии.	1. Энергии объединяющихся АО не должны слишком сильно различаться.
2. Сильное перекрывание имеет место у АО одинаковой симметрии.	2. Объединяющиеся АО должны иметь одинаковую симметрию.

Данные положения полностью соответствуют критериям перекрывания орбиталей, рассмотренным выше. Подчеркнем, что сформулированные правила не обязательны, но сильно сокращают объем вычислений. АО, которые не удовлетворяют этим правилам, будут появляться в ходе расчета с исчезающе малыми коэффициентами.

На рис. 13.20 схематически показаны граничные поверхности МО для некоторых важных случаев комбинирования двух одинаковых АО. Затемненные области соответствуют областям волновой функции с положительным знаком. Случай *a* имеет место в молекуле водорода и других гомоядерных двухатомных молекулах, в которых в химической принимают участие валентные *s*-орбитали. Элементы, начиная с бора, могут использовать для этого валентные *p*-орбитали.

Благодаря своей симметрии *s*- и *p*-АО образуют МО σ -типа. АО p_x и p_y , не могут при комбинировании дать МО цилиндрической симметрии, так как при повороте на 180° вокруг оси *Z* они меняют знак. Таким же свойством обладают образованные из них МО, которые представляют состояния электрона с отличной от нуля проекцией орбитального момента на ось молекулы ($\lambda = 1$), и поэтому обозначаются символом π . Центральнo-узловая линия орбиталей π -типа, т. е. линия, на которой волновая функция равна нулю, совпадает с молекулярной осью, а электронная плотность имеет равное распределение по обе стороны от плоскости, проходящей через эту ось. Все связывающие орбитали имеют повышенную электронную плотность между двумя ядрами, а все разрыхляющие орбитали, наоборот, имеют в этой области нулевую плотность и изменение знака волновой функции (узел).

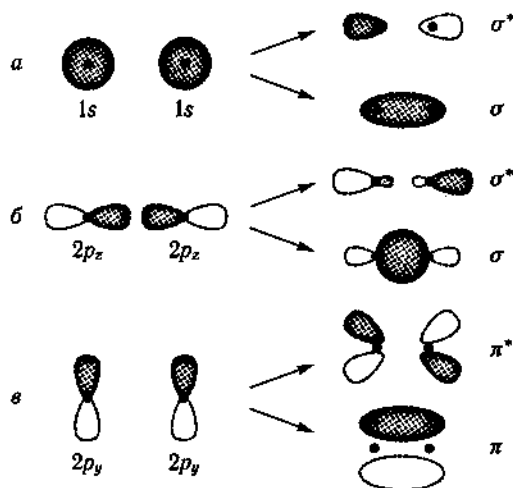


Рис. 13.20. Граничные поверхности МО ЛКАО

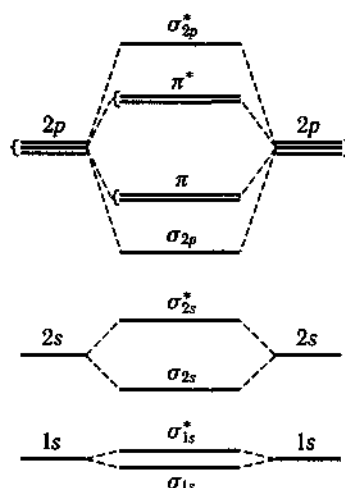


Рис. 13.21. Уровни энергии МО гомоядерной молекулы X_2 при p - p и s - s перекрывании

Следуя принципам, изложенным в начале данного раздела, можно построить энергетическую диаграмму уровней МО для гомоядерных двухатомных молекул из элементов 2-го периода (первый короткий период) от Li до Ne (рис. 13.21). Хотя $1s$ - и $2s$ -орбитали имеют одинаковую симметрию, они слишком различны по энергии, чтобы взаимодействие было эффективным. При сближении ядер наиболее значительное перекрывание будет иметь место для одинаковых АО. Можно утверждать, что для молекул, отличных от H_2 , на межъядерном расстоянии, близком к равновесному значению, $1s$ -орбитали перекрываются между собой очень слабо, поскольку имеют малый размер; это приводит к незначительному расщеплению уровней. Иными словами, при образовании молекулы данные МО почти полностью

сохраняют атомный характер, как по форме, так и по энергии, и практически не участвуют в связывании. Можно также ожидать, что перекрывание p_z-p_z более значительно, чем p_x-p_x , и p_y-p_y , так как в первой паре орбитали направлены друг к другу. Последние две пары АО образуют две пары *вырожденных* π -МО (одна пара связывающих и одна разрыхляющих). Всего из 10 АО (по 5 от каждого атома) образуются 10 МО.

Простые гомоядерные молекулы. Заселение электронами МО изображают формулами, аналогичными электронным конфигурациям атомов. Так, полная конфигурация молекулы Li_2 $(1\sigma)^2(1\sigma^*)^2(2\sigma)^2$. Четыре электрона заполняют две нижних МО, а два валентных электрона, которые спарены, располагаются на связывающей орбитали σ_{2s} . Поэтому порядок связи $\text{Li}-\text{Li}$ равен 1, а молекула должна быть устойчивой и диамагнитной. Ситуация вполне аналогична молекуле водорода, но отличается количественно: связь в Li_2 более длинная (267 пм по сравнению с 74 пм) и слабая ($101 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ по сравнению с $432 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Это объясняется тем, что $2s$ -орбиталь Li более диффузна, чем $1s$ -орбиталь атома водорода, и максимум перекрывания наблюдается на существенно большем межъядерном расстоянии, чем в молекуле H_2 . Во-вторых, электроны, заселяющие МО σ_{1s} и σ_{2s}^* , в которых большая доля $1s$ -характера, вызывают отталкивание атомов, препятствуя их тесному сближению. Для молекулы Be_2 следует ожидать, что восемь электронов дадут конфигурацию $(1\sigma)^2(1\sigma^*)^2(2\sigma)^2(2\sigma^*)^2$. Порядок связи равен нулю, т. е. молекула неустойчива. Действительно, она не была обнаружена¹⁶.

Рассмотрим теперь молекулу B_2 (10 электронов). Порядок расположения уровней на рис. 13.21 предполагает, что два дополнительных электрона займут σ_{2p} -орбиталь, и окажутся спаренными. Эксперимент же показывает, что молекула B_2 имеет два неспаренных электрона на π -орбиталях. Такое же несоответствие опыту наблюдается для молекулы азота N_2 : из УФ-фотоэлектронного спектра молекулы следует, что высшим занятым уровнем энергии является σ -МО. Между тем, согласно диаграмме это должен быть вырожденный уровень связывающей π -МО. Эти расхождения говорят о том, что диаграмма энергетических уровней не такая простая, как на рис. 13.21. Действительно, она получена в предположении попарного комбинирования одинаковых АО, и что другие орбитали не вносят никакого вклада в линейную комбинацию. Очевидно, что эти комбинации дают наиболее значимые вклады в образование МО, но это не значит, что можно полностью пренебречь другими взаимодействиями, разрешенными симметрией. Электроны на орбиталях, имеющих одинаковую симметрию (σ или π) и сравнимую энергию, взаимодействуют. Говоря упрощенно, они отталкивают друг друга, давая орбитали, которые сильнее разделены энергетически. Такое явление называется *смешиванием* МО. В данном случае это происходит с двумя σ -МО, σ_{2s} и σ_{2p} , причем первая понижается, а вторая возрастает по энергии. Если взаимодействие сильное (как в молекуле N_2), то верхняя σ -МО может подняться выше вырожденного π -уровня. На рис. 13.22 показана диаграмма, исправленная с учетом смешивания указанных выше орбиталей. Для обозначения участия в их образовании $2s$ - и $2p$ -АО проведены дополнительные соединительные линии. Орбитали, возникающие из $1s$ -АО, в схеме опущены. Заселение МО отвечает молекуле азота.

¹⁶ В последнее время появились сообщения, что молекула Be_2 найдена в газовой фазе. Она имеет очень низкую энергию диссоциации (по оценкам, всего около $10 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), и поэтому крайне неустойчива.

Смешивание орбиталей приводит к тому, что σ -МО больше не имеют чистого s - и p -характера, и нет смысла применять данные индексы для обозначений. Понятие о паре связывающей и разрыхляющей орбиталей в полной мере применимо при комбинировании двух чистых АО, и поэтому тоже несколько размывается. Свойства же симметрии орбиталей сохраняются, так как обусловлены осевой симметрией расположения и идентичностью ядер, поэтому использованы символы g и u , а звездочки опущены. Принято состояния разной симметрии (σ , π и т. д.) нумеровать отдельно. Справа от диаграммы показаны приближенные граничные поверхности МО с учетом некоторого перемешивания, а также энергии орбиталей.

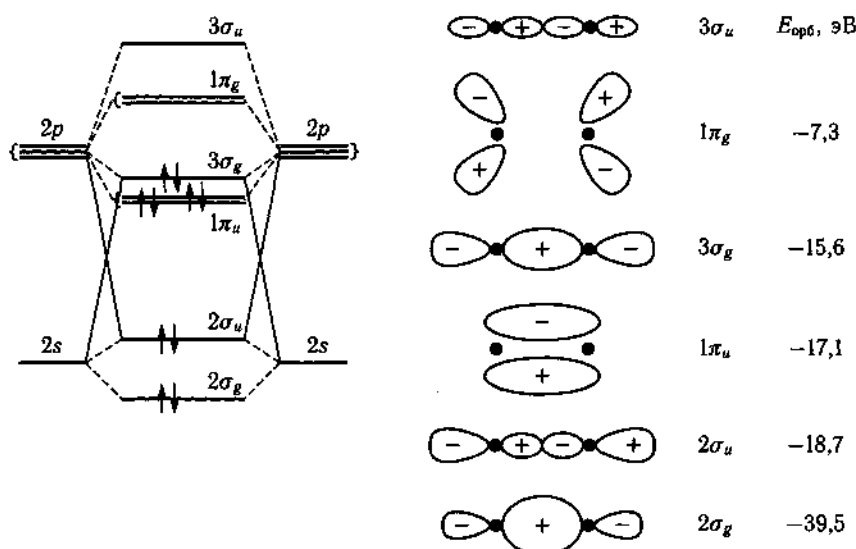


Рис. 13.22. Качественная диаграмма уровней и граничные поверхности МО молекулы N_2 с учетом σ_s - σ_p взаимодействия. Величины E_{orb} равны энергии, необходимой для удаления электрона с данной МО

Из уточненной диаграммы следует, что в молекуле B_2 высшей занятой молекулярной орбиталью (ВЗМО) является $1\pi_u$ -орбиталь, электронная конфигурация $(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^2$. В соответствии с правилом Хунда два электрона имеют параллельные проекции спина, поэтому молекула *парамагнитна*, как и показывает эксперимент. Для N_2 конфигурация $(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2$, и тоже получаются правильные результаты: молекула *диамагнитна* (все электроны спарены) и порядок связи равен трем, так как шесть электронов занимают связывающие МО. Последнее говорит также о высокой прочности связи $N \equiv N$. Действительно, энергия данной связи имеет почти рекордное значение $945 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Очень важно отметить, что порядок, в котором располагаются уровни энергии МО, определяется зарядами ядер и числом электронов в молекуле, т. е. не является раз и навсегда установленным для данной конфигурации ядер. Ситуация вполне аналогична той, которая имеет место в многоэлектронных атомах, где часто возникает конкуренция между состояниями ns и $(n-1)d$. Оказывается, что для молекул O_2 и F_2 правильной является диаграмма на рис. 13.21, в которых эффект смешивания МО мало заметен. Это объясняется увеличением энергетического различия

между $2s$ - и $2p$ -АО при росте эффективного заряда ядра в периоде, которое у атомов О и F достигает величины, препятствующей эффективному перемешиванию орбиталей. В результате МО приобретают все более чистый s - и p -характер. На рис. 13.23 представлена схема заполнения МО электронами для двухатомных молекул, образованных всеми элементами 2-го периода, с учетом общего понижения энергии уровней из-за увеличения ядерного заряда. Обращение уровней $1\pi_u$ и $3\sigma_g$ наблюдается при переходе от N_2 к O_2 .

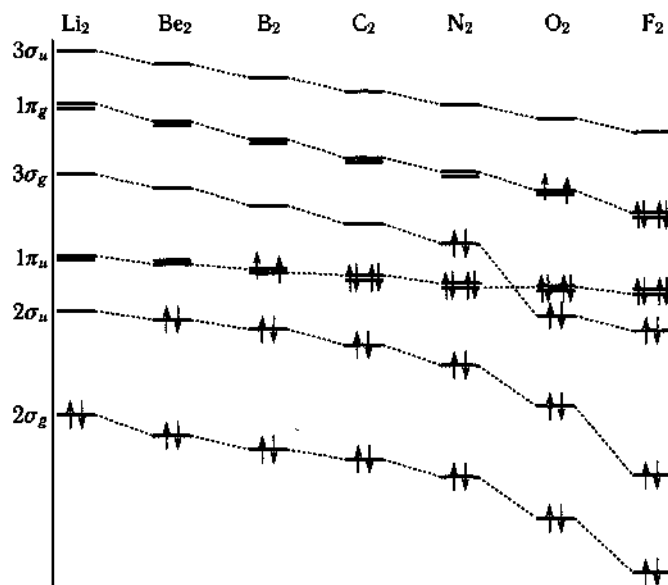


Рис. 13.23. Конфигурации основного электронного состояния и изменение энергии МО в ряду двухатомных молекул второго периода

Описание молекулы N_2 с помощью набора МО, показанных на рис. 13.22, отвечает принятому химиками представлению о тройной связи. Хорошо известно также, что в данной молекуле на каждом атоме азота имеется по одной неподеленной паре электронов:



Может ли данное описание дать объяснение этому химическому факту? Существование и расположение областей локализации неподеленных пар не вытекают непосредственно из данного представления электронной системы молекулы. Однако комбинация двух МО ($2\sigma_u$ и $3\sigma_g$) дает картину, близкую к химическому смыслу:

$$\begin{aligned} \psi' &= \frac{1}{\sqrt{2}}(2\sigma_u - 3\sigma_g), \\ \psi'' &= \frac{1}{\sqrt{2}}(2\sigma_u + 3\sigma_g). \end{aligned} \quad (13.18)$$

Если внимательно рассмотреть формы граничных поверхностей МО $2\sigma_u$ и $3\sigma_g$ на рис. 13.22, то можно увидеть (учитывая знаки волновых функций), что сложение

в (13.18) приводит к взаимному сокращению внешних частей орбиталей справа от атома N, и к усилению слева от атома. Это дает электронное облако, направленное на 180° влево от связи азот-азот, и облако малой величины в противоположной части молекулы. Аналогичным образом вычитание приводит к эквивалентной МО, локализованной на правом атоме. В результате получаются три связывающие заполненные орбитали — одна σ -МО ($2\sigma_g$) и две вырожденные π -МО ($1\pi_u$) — и две орбитали неподеленных пар (ψ' и ψ'').

Манипулирование волновыми функциями при различных способах представления МО может вызвать недоумение, если забывать о том, что одно и то же электронное облако можно с помощью математических процедур формально разделить на разные области. При этом каждый из наборов МО может давать в равной степени корректное решение. То или иное описание МО целесообразно использовать для представления определенных молекулярных и химических свойств соединения.

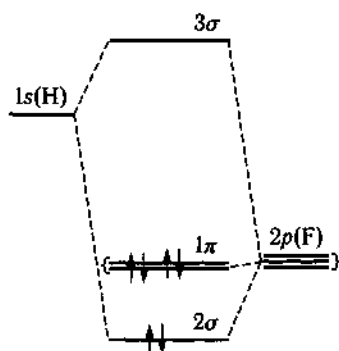
В завершение раздела рассмотрим нейтральные и заряженные диоксигородные частицы, в том числе молекулярный кислород O_2 , в порядке увеличения в них числа электронов. Для данных частиц следует использовать диаграмму МО на рис. 13.21. Ион O_2^+ не характерен для химических соединений. Тем не менее, в 60-е годы прошлого века Бартлеттом было открыто твердое вещество $O_2^+PtF_6^-$, в котором благодаря рекордно высокому сродству к электрону молекулы PtF_6 кислород находится в окисленном состоянии. Начиная с катиона O_2^+ электроны вынуждены размещаться на разрыхляющей $1\pi_g$ -МО. В ионе O_2^+ из 11 валентных электронов только один попадает на данную орбиталь, поэтому из четырех рассматриваемых частиц он имеет наибольшую энергию разрыва связи (табл. 13.10). В молекуле O_2 таких электронов уже два, что существенно уменьшает энергию диссоциации. Поскольку $1\pi_g$ -МО вырождена, то электроны согласно правилу Хунда неспарены; молекула обладает спином $S = 1$ и парамагнитна, что и наблюдается в реальности. При дальнейшем увеличении числа электронов образуются анионы O_2^- (надпероксид-ион) и O_2^{2-} (пероксид-ион), для которых энергия связи продолжает падать. В последней частице $1\pi_g$ -МО становится замкнутой, и анион O_2^{2-} — единственный из всех частиц — оказывается диамагнитным. Оба аниона являются часто встречающимися химическими частицами. Обратим внимание на четкую зависимость между энергией связи O—O и ее длиной.

Двухатомные гетероядерные молекулы. Двухатомные молекулы, образованные различными атомами, такие как NO или CO, также можно описывать при помощи диаграмм, аналогичных рисункам 13.21 или 13.22. Отличие заключается в том, что атомы имеют различные эффективные ядерные заряды, поэтому все уровни АО одного атома лежат ниже, чем АО другого. Это приводит к изменению условий перекрывания орбиталей. Коэффициенты в комбинации $\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$ в этом случае неодинаковы, даже если АО ϕ_1 и ϕ_2 одного и того же типа. В связывающей орбитали $c_1 > c_2$, если ϕ_1 принадлежит более электроотрицательному атому; в разрыхляющей орбитали $c_2 > c_1$. В результате связывающая МО имеет больше характер ϕ_1 , а разрыхляющая — ϕ_2 .

Таблица 13.10. Молекулярные параметры нейтрального и заряженного двухатомного кислорода

Частица	D , кДж · моль ⁻¹	R_e , пм
O_2^+	644	112
O_2	498	121
O_2^-	360	132
O_2^{2-}	149	149

Рассмотрим молекулу HF. Несмотря на разницу в главном квантовом числе, $2s$ - и $2p$ -АО фтора расположены существенно ниже по энергии, чем $1s$ -орбиталь атома водорода (рис. 13.24). Различие в энергии $1s(\text{H})$ и $2s(\text{F})$ столь велико, что $2s$ -АО фтора остается неиспользованной для связи, и поэтому называется *несвязывающей*. Из трех вырожденных $2p$ -АО фтора только орбиталь p_z по симметрии может перекрываться с $1s(\text{H})$, давая связывающую (2σ) и разрыхляющую (3σ) МО. При этом вклад $2p(\text{F})$ в 2σ -МО намного больше, чем в 3σ -МО, и связывающая орби-



таль ближе к ней по энергии, чем к орбитали $1s(\text{H})$. В результате орбиталь 2σ имеет преимущественно F-характер, а орбиталь 3σ — преимущественно H-характер. Оставшиеся АО p_x и p_y дают нулевое перекрывание с орбиталью $1s(\text{H})$, и в молекуле HF становятся несвязывающими. Иными словами, 1π -МО носят исключительно $p(\text{F})$ -характер. Таким образом, из восьми валентных электронов только два могут занять связывающую σ -МО, остальные шесть электронов находятся на несвязывающих МО, локализованных на атоме фтора. Эти электроны составляют три неподеленные пары в структуре Льюиса:

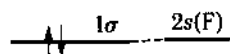


Рис. 13.24. Энергетическая диаграмма МО молекулы HF

Легко установить порядок связи: $(2 + 0)/2 = 1$. В соответствии с этим имеется одинарная σ -связь.

Молекула CO изоэлектронна молекуле N_2 , поэтому можно ожидать значительную роль смешивания МО и определенную аналогию между энергетическими диаграммами. При этом необходимо учесть более высокий эффективный заряд атома кислорода и вытекающую отсюда возможность образования несвязывающих МО (рис. 13.25). Уровень $2p_z$ кислорода лежит достаточно низко, приводя к сильному взаимодействию с $2s$ -АО углерода и образованию связывающей 2σ -МО. Участие пары $2p_z(\text{O})-2s(\text{C})$ в σ -связи гораздо больше, чем пары $2p_z(\text{C})-2s(\text{O})$. Взаимодействие $2p_{x,y}(\text{C})-2p_{x,y}(\text{O})$ приводит к двум вырожденным парам π -связывающих и π -разрыхляющих МО. Шесть электронов занимают 2σ - и 1π -связывающие МО, поэтому порядок связи равен $(6 + 0)/2 = 3$, как в молекуле N_2 . Что касается высшей занятой 3σ -МО, то она по существу является несвязывающей свободной электронной парой атома углерода, так как в ее образовании атом кислорода принимает малозаметное участие. Это значит, что неподеленная пара электронов углерода имеет в основном $2p_z$ -характер, а кислорода — в основном $2s$ -характер. Отсюда в свою очередь следует, что электронное облако свободной пары атома С сильнее вытянуто наружу, чем аналогичное облако со стороны атома О. Кроме того, электронная плотность в связывающих МО смещена в сторону атома кислорода, а в разрыхляющих МО — в сторону углерода. Низшие вакантные орбитали (НВМО) молекулы CO представляют собой вырожденную пару разрыхляющих π -орбиталей.

ВЗМО и НВМО, т.е. следующие друг за другом по энергии МО, первая из которых занята, а вторая вакантна, называют *граничными орбиталями* (не смешивать с понятием граничной поверхности!). Они играют наиболее активную роль

в химических свойствах соединения, поскольку характеризуют внешнюю электронную оболочку, и определяют тем самым способность молекулы использовать «свои» и «чужие» электроны для химического связывания. Молекула CO является ярким примером химически активной частицы. В частности, она может выступать в качестве лигандов в комплексных соединениях переходных металлов, например, в пентакарбониле железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

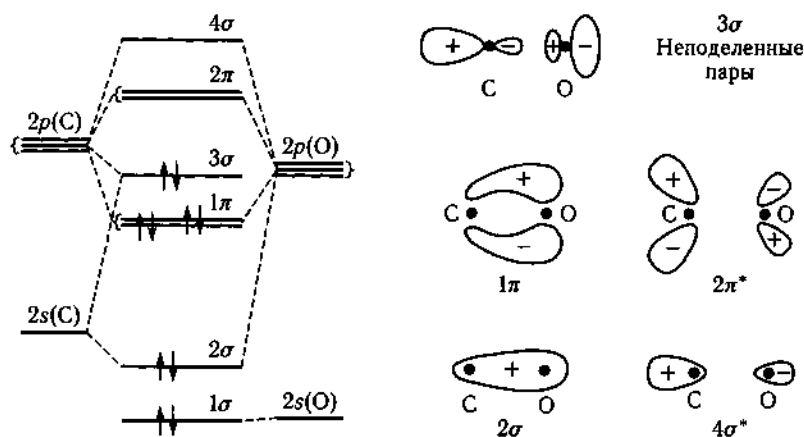


Рис. 13.25. Энергии и контуры граничных поверхностей некоторых МО молекулы CO

Метод Хюккеля. Метод молекулярных орбиталей Хюккеля (МОХ, 1931 г.) является простейшим качественным расчетным методом квантовой химии, позволяющим описать электронную структуру некоторых молекул без трудоемких вычислений. Идея базируется на возможности раздельного рассмотрения σ - и π -электронов молекулы. Действительно, в ряде соединений, таких как алкены, электроны σ -связей имеют слишком низкую энергию, чтобы играть заметную роль в химических реакциях. В результате химические свойства отдельных групп органических веществ обусловлены в первую очередь электронной π -системой молекулы, под которой понимают МО, возникающие при обобществлении p -электронов в серии последовательно расположенных атомов, прежде всего атомов углерода. Каждый атом C предоставляет в π -систему по одному электрону. Такая возможность, в частности, имеет место для *сопряженных полиенов* — соединений с системой чередующихся двойных и одинарных связей:



транс-октатриен-2,4,6 (C_8H_{10})

Если атомы составляют замкнутый цикл, то при определенных условиях образуется π -система, электронное облако которой имеет форму кольца, и это приводит к адекватному квантово-механическому описанию ароматических соединений.

Теория МОХ вводит дополнительные приближения, помимо ЛКАО и нулевого перекрытия. Предполагается, что в вековом определителе вида (13.15), который

будет иметь размерность, равную числу атомов углерода, включенных в рассмотрение, все кулоновские интегралы H_{vv} имеют одно и то же значение α . Это грубое на вид предположение все же является обоснованным. В самом деле, величины H_{vv} приближенно представляют энергию электрона на АО φ_v , а все рассматриваемые АО являются $2p$ -орбиталями атома углерода. Достаточно хорошей оценкой кулоновского интеграла является энергия ионизации атома при удалении электрона с данной орбитали. Принимается также, что все обменные интегралы $H_{v\mu}$ имеют значение β , если они относятся к соседним атомам углерода. Для несоседних атомов полагают $H_{v\mu} = 0$. Эти предположения приводят к значительному упрощению векового определителя.

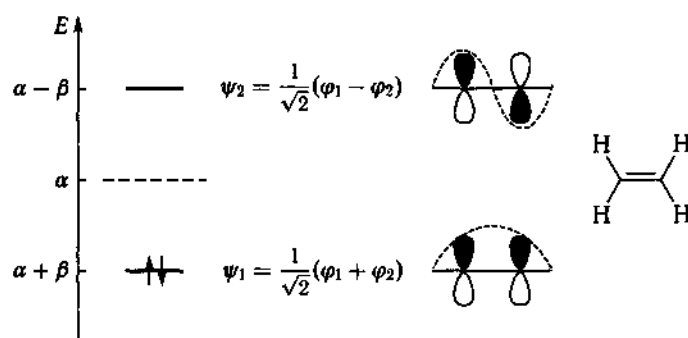


Рис. 13.26. Уровни энергии и МО по Хюккелю молекулы этилена

Рассмотрим сначала молекулу этилена C_2H_4 , имеющую одну двойную связь. С учетом того, что $S_{v\mu} = \delta_{v\mu}$, вековой определитель имеет вид

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0.$$

Введем безразмерную величину $x = (\alpha - E)/\beta$ и разделим каждую строку на β , тогда получим определитель и систему уравнений для коэффициентов ЛКАО в виде

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \begin{cases} x_1 = -1, \\ x_2 = 1, \end{cases}$$

$$\begin{cases} xc_1 + c_2 = 0, \\ c_1 + xc_2 = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}, \\ c_1 = -c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}. \end{cases}$$

Совместное решение с дополнительным уравнением $c_1^2 + c_2^2 = 1$, вытекающим из условия нормировки, дает результаты, показанные стрелками. В прежних обозначениях получаются следующие энергетические уровни МО: $E_1 = \alpha + \beta$ (связывающая), $E_2 = \alpha - \beta$ (разрыхляющая). Обе величины α и β отрицательны, поэтому $E_1 < E_2$. На рис. 13.26 приведены данные для молекулы этилена. Волновые функции φ_1 и φ_2 — это $2p_z$ -АО двух углеродных атомов. Наглядной формой представления МО по Хюккелю является изображение рядом отдельных p -орбиталей углерода, причем каждая АО имеет размер и знак, соответствующий ее вкладу в ЛКАО.

Форма результирующей π -МО этилена в основном состоянии аналогична показанной внизу рис. 13.20 для гомоядерной двухатомной молекулы. Возбужденное состояние представлено разрыхляющей орбиталью ψ_2 , которая имеет узел между атомами углерода. Этот узел возникает благодаря сложению волновых функций с разными знаками по обе стороны оси связи С—С. Когда два электрона находятся на орбитали ψ_2 , образуется π -связь, которая вместе с σ -связью (здесь не рассматривается) обеспечивает двойную связь С=С.

В теории МОХ предложено выражать порядок π -связи $p_{\nu\mu}$ между смежными атомами ν и μ следующей формулой:

$$p_{\mu\nu} = \sum_i n_i c_{\mu i} c_{\nu i}, \quad (13.19)$$

где n_i — число электронов на i -й МО, а c_i коэффициенты в ЛКАО.

На рис. 13.27 показаны энергетические уровни МО Хюккеля для молекулы бутадиена, имеющей две сопряженные двойные связи. Атомы углерода пронумерованы слева направо. Как видно, несвязывающая орбиталь отсутствует. Основное состояние представлено МО ψ_1 , которая является связывающей между всеми четырьмя атомами углерода. Орбиталь ψ_2 — связывающая между атомами С(1)–С(2) и С(3)–С(4) и разрыхляющая для С(2)–С(3). Орбитали, лежащие выше по энергии, электронами не заняты. Хотя МО ψ_1 и ψ_2 заполнены электронами в равной степени, следует заметить, что связывающее свойство между атомами С(2) и С(3) в первой из них выражено сильнее, чем разрыхляющее свойство во второй. Следовательно, между данными углеродными атомами имеется результирующее π -связывание. По формуле (13.19) легко определить, что порядок этой π -связи равен 0,447, т. е. связь имеет частично двойной характер.

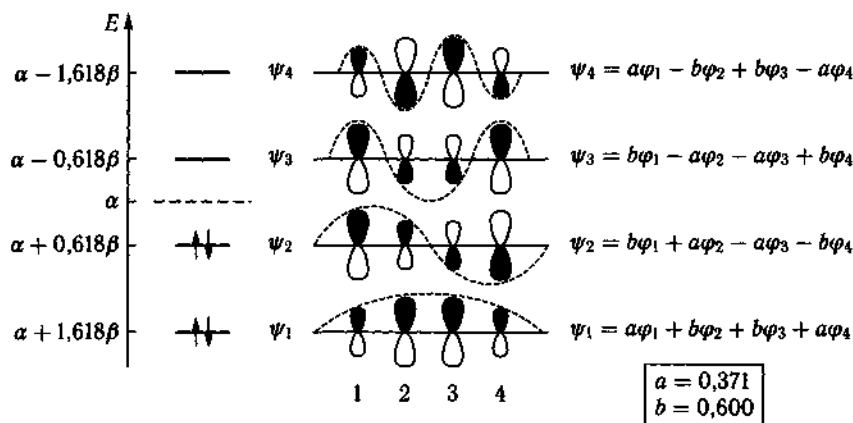


Рис. 13.27. Уровни энергии и МО по Хюккелю молекулы бутадиена

Если рассмотреть классическую структурную формулу бутадиена (а), то по аналогии с алканами можно ожидать почти свободного вращения вокруг центральной связи С—С, которая помечена как одинарная. В действительности благодаря тому, что полный порядок связи (с учетом σ -вклада) близок к 1,5, вращение заметно затруднено. Вследствие этого молекулы бутадиена в жидкости или растворе присутствуют в двух изомерных формах (конформациях) б и в. Установлено, что

разность в энергии между *цис*- и *транс*-изомерами составляет 9,6 кДж · моль⁻¹, причем *транс*-конформация энергетически более предпочтительна.



Для концевых связей формула (13.19) дает значение 0,894, и полный порядок равен 1,894, что очень близко двойной связи. Заметим, что в молекуле этилена связь имеет чисто двойной характер.

Важнейшее понятие органической химии — *ароматичность* — выведено из анализа свойств бензола C_6H_6 и его аналогов. Давно известная особая термическая устойчивость бензола и его производных обусловлена *плоским* шестичленным сопряженным кольцом из атомов углерода. Данная структурная единица обладает повышенной стабильностью благодаря замкнутой π -электронной оболочке, в которой шесть электронов размещены на трех связывающих глубоко расположенных МО. Не удивительно, что при различных химических превращениях соединения проявляют тенденцию к сохранению в своем составе бензоподобного кольца. Склонность сопряженных циклических углеводородов к реакциям замещения взамен реакций присоединения объясняется той же особенностью строения их электронных оболочек.

В молекуле бензола π -связь возникает при частичном перекрывании шести $2p_z$ -АО атомов углерода, входящих в цикл, в результате чего образуются шесть π -МО (рис. 13.28). Когда все АО перекрываются в одной фазе, энергия МО наименьшая, а занимающей ее электроны в равной степени принадлежат шести углеродным атомам кольца, т. е. достигается наибольшая делокализация. Волновая функция при этом не имеет ни одной узловой плоскости, перпендикулярной плоскости кольца. В противоположном случае, когда соседние p -АО перекрываются в противофазе, МО имеет самую высокую энергию. Волновая функция этой антисвязывающей во всех отношениях орбитали имеет три вертикальные узловые плоскости. В отличие от сопряженных полиенов в бензоле имеются две дважды вырожденные π -МО, уровни энергии которых имеют промежуточные значения.

Электронная плотность, даваемая π -электронами, характеризуется двумя облаками, расположенными симметрично по обе стороны плоскости бензольного кольца¹⁷. Повышенный отрицательный заряд этих областей играет большую роль в химических свойствах соединения. Так, электрофильная частица X^+ (например, протон) легко притягивается к молекуле бензола и размещается над центром кольца. Образуется π -комплекс, который дает начало последовательным стадиям ре-

¹⁷ Распределение электронной плотности, разумеется, не столь однородно, как показано на рисунке. Главное в том, что при обходе по контуру не встречаются точки, в которых волновая функция, а значит и плотность, обращается в нуль, т. е. в отсутствии узлов волновой функции.

акции электрофильного замещения. Таким образом, ароматическое кольцо ведет себя как нуклеофил.

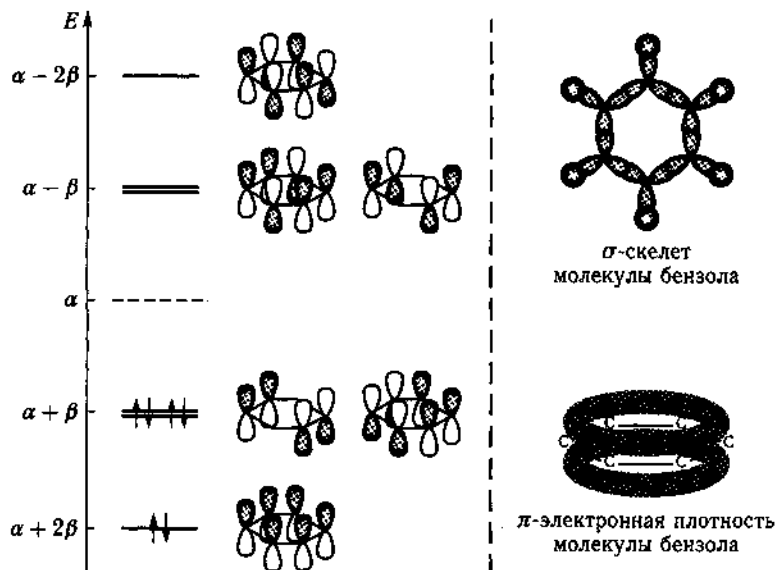


Рис. 13.28. Электронная система молекулы бензола

Факт делокализации связей в сопряженной π -электронной системе еще не означает, что соединение является ароматическим. Согласно *правилу Хюккеля* для этого в связывании должно участвовать $(4n + 2)$ π -электронов, где n — целое число. Бензол удовлетворяет этому правилу, следовательно, является ароматическим веществом. Циклобутadiен — простейшая циклическая сопряженная система с четным числом π -электронов — имеет в π -системе 4 электрона, поэтому не подчиняется правилу Хюккеля, и является представителем *антиароматических* соединений. Молекула имеет форму прямоугольника с *различными* длинами сторон, что является признаком отсутствия ароматичности. В противоположность этому в бензоле все шесть связей С—С эквивалентны и имеют одинаковую длину; в этой связи в структурную формулу бензола вводят окружность, заменяющую собой изображение чередующихся одинарных и двойных связей. В формуле циклобутadiена такую окружность проводить нельзя.



Коротко о главном

1. Молекула — устойчивая система из ядер и электронов. Энергия молекулы меньше суммы энергий удаленных друг от друга атомов.
2. Ковалентная связь образуется, когда два атома создают общую пару электронов с тем, чтобы достичь замкнутой валентной оболочки.
3. Геометрия молекул определяется отталкиванием электронных пар химических связей и неподеленных электронных пар.

4. Благодаря разной массе ядер и электронов возможно разделить электронное и ядерное движения (адиабатическое приближение). Ядра молекулы движутся в поле, создаваемом электронами.
5. Электронная энергия молекулы — функция межъядерных расстояний. В связанном электронном состоянии двухатомных молекул эта функция имеет минимум, а в несвязанном — монотонно убывает.
6. В теории молекулярных орбиталей (МО) электронная волновая функция молекулы составляется из атомных орбиталей (АО).
7. Основные характеристики химической связи: порядок (кратность), длина, энергия. С увеличением порядка длина связи уменьшается, а энергия увеличивается.

Силы, действующие между молекулами и атомами, приводят к тому, что в определенных интервалах температуры и давления вещества переходят в конденсированное состояние, в которых, в отличие от газов, частицы находятся в тесном соприкосновении. В газах молекулы можно считать свободными (индивидуальными), и там они имеют структуру, обусловленную химической связью между составляющими их атомами. В жидкости и твердом теле (кристаллическом или аморфном) частицы подвергаются заметному воздействию со стороны ближайших соседей, и это может приводить к изменению геометрической формы молекул при конденсации. В том случае, если силы взаимодействия невелики, молекулы в основном сохраняют свою индивидуальность и в конденсированном состоянии вещества. В частности, при данных условиях возникают молекулярные кристаллы.

В этой главе будут рассмотрены различные виды нехимического взаимодействия между молекулами и то, как оно влияет на строение конденсированных веществ.

§ 14.1. СИЛЫ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Отличие реальных газов от идеальных, существование жидкостей и молекулярных кристаллов обусловлено взаимодействием молекул между собой, не приводящим к разрыву или образованию новых химических связей. От межмолекулярного взаимодействия (ММВ) зависят многие структурные, спектральные, термодинамические и другие свойства вещества. Хотя различают несколько видов ММВ, которые будут рассмотрены ниже, большинство из них объединяются общим названием *ван-дер-ваальсовых сил*, имеющих *универсальный* характер в том смысле, что их наличие зависит от химической природы молекул лишь опосредованно, через физические свойства (см. ниже). Существуют также *специфические* ММВ, наиболее важной из которых является *водородная связь*, более близкая по свойствам к химической связи, но гораздо слабее ее.

Механизмы возникновения и энергия, связанная с разными видами сил Ван-дер-Ваальса, различны, но физическая основа одна и та же — кулоновские силы взаимодействия между электронами и ядрами одной молекулы и ядрами и электронами другой. Как мы уже знаем, ту же основу имеет химическая связь между атомами. Основной вклад в уменьшение энергии атомной системы вносит обменное взаимодействие. Однако в случае ММВ сила возникает между системами с насыщенными валентными связями и замкнутыми электронными оболочками, поэтому обменное взаимодействие приводит не к уменьшению, а к увеличению энергии,

что препятствует взаимопроникновению электронных оболочек. В результате на близких расстояниях, меньших суммы ван-дер-ваальсовых радиусов, когда обменное взаимодействие преобладает, имеет место сильное отталкивание молекул. На больших расстояниях преобладает притяжение, но связанная с ним энергия взаимодействия намного ниже, чем при химической связи.

Силы Ван-дер-Ваальса зависят от расстояния R между молекулами, их взаимной ориентации, строения и физических характеристик, прежде всего, от собственного дипольного момента и поляризуемости молекул. Несмотря на некоторую условность, при больших R , значительно превосходящих линейные размеры l самих молекул, ММВ подразделяют на следующие категории.

1. *Электростатические* (ориентационные) — между полярными молекулами (диполь-диполь).

В общем случае электрический потенциал вокруг молекулы имеет не только различную величину, но и знак. Если взаимная ориентация двух молекул такова, что области локализации отрицательного заряда на одной молекуле и положительного заряда на другой приблизительно совпадают, то возникает притяжение. При $R \gg l$ энергию взаимодействия U можно рассчитать как сумму вкладов от мультипольных моментов, причем для полярных молекул основной вклад U_{dd} дает диполь-дипольное взаимодействие. При ориентации молекул 1 и 2, соответствующей минимуму энергии взаимодействия, $U_{эл} \approx U_{dd} \sim -d_1 d_2 / R^3$, где d_1 и d_2 — дипольные моменты молекул. В газовой фазе, где молекулы свободно вращаются, усреднение дипольных моментов по углам ориентации ведет к более сильной зависимости от расстояния: $U_{dd} \sim -1/R^6$.

2. *Поляризационные* (индукционные) — между полярной и неполярной молекулами (постоянный диполь — наведенный диполь).

Под влиянием электрического поля одной молекулы происходит деформация электронной оболочки другой молекулы, что всегда приводит к понижению общей энергии, т. е. к притяжению. Иными словами, на достаточно большом расстоянии между двумя нейтральными молекулами имеет место, главным образом, взаимодействие постоянного диполя полярной молекулы с наведенным диполем другой. Поэтому данное взаимодействие иногда называют индукционным. Сила притяжения быстро спадает с расстоянием ($\sim -1/R^7$), а энергия взаимодействия $U_{пол} \sim -1/R^6$. На коротком расстоянии поляризация может быть столь значительной, что происходит перенос электронной плотности (заряда) с одной молекулы на другую, если средства к электрону молекул достаточно различаются.

3. *Дисперсионные* — между неполярными молекулами (наведенный диполь — наведенный диполь).

Данная составляющая ММВ определяется квантово-механическими флуктуациями электронной плотности частиц. Мгновенное распределение электрического заряда в молекуле отвечает некоторому мгновенному значению дипольного момента (а также мультипольным моментам более высокого порядка), который индуцирует электрические моменты в другой молекуле. Энергия взаимодействия этих мгновенных моментов и есть энергия дисперсионного взаимодействия $U_{дисп}$. Возникает, таким образом, корреляция движения электронов двух взаимодействующих молекул, вследствие чего среднее расстояние между электронами этих молекул несколько увеличивается, а энергия их взаимодействия уменьшается. Дисперсионное взаимодействие всегда приводит к притяжению молекул или атомов, находящихся в основных квантовых состояниях. Для атомов и сферически симметричных

молекул квантово-механический расчет методом теории возмущений при $R \gg l$ дает результат $U_{\text{дисп}} \sim -1/R^6$. В газах вращение даже несимметричных молекул усредняет дисперсионные взаимодействия, и в результате получается та же зависимость от расстояния. При малых расстояниях ($R \sim l$) дисперсионное взаимодействие усложняется, и его обычно называют *корреляционным*. Для расстояний $R > 100$ нм, т. е. примерно в 1000 раз больших, чем типичный размер молекул, необходимо учитывать конечность скорости распространения сигнала (света), приводящую к запаздыванию во взаимодействии зарядов в двух молекулах. Это отражается на результате в виде более быстрого убывания энергии взаимодействия по закону $\sim -1/R^7$. Несмотря на кажущуюся незначительность фактора запаздывания, в некоторых случаях он оказывается важен, например, в теории коагуляции коллоидных систем.

Дисперсионное взаимодействие имеет в полном смысле универсальный характер: оно реализуется между всеми частицами, и не зависит от наличия у них заряда или собственных мультипольных моментов. Этот вид ММВ выступает на первый план для неполярных молекул или молекул, имеющих небольшой постоянный дипольный момент, таких как CO, HI, HBr и др. Именно дисперсионное взаимодействие вызывает притяжение между атомами благородных газов на большом расстоянии, и обуславливает конденсацию этих веществ при достаточно низких температурах. Энергия $U_{\text{дисп}}$ тем больше, чем больше размер молекул. Это объясняется тем, что $U_{\text{дисп}}$ пропорциональна произведению поляризуемостей частиц $\alpha_1 \alpha_2$, а поляризуемость растет с увеличением размера. Так, метан CH_4 , молекулы которого неполярны, при обычных условиях является газом, а бензол C_6H_6 (тоже неполярное соединение) — жидкостью.

Полная энергия ММВ, или *межмолекулярный потенциал* приблизительно определяется суммой вкладов отдельных видов взаимодействия:

$$U_{\text{вдв}}(R) = U_{\text{эл}} + U_{\text{пол}} + U_{\text{дисп}} + U_{\text{обм}}.$$

Последнее слагаемое, как было сказано, имеет отталкивательный характер, а остальные члены описывают притяжение. При некотором расстоянии R_e и подходящей взаимной ориентации молекул силы притяжения уравниваются с силами отталкивания и на кривой $U(R)$ имеется минимум, отвечающий равновесию. Вид потенциальной кривой очень похож на кривую потенциальной энергии двухатомной молекулы, изображающую изменение энергии при образовании ковалентной связи. Однако минимум межмолекулярного потенциала гораздо менее глубокий, а точка минимума соответствует существенно большим расстояниям, чем длина химической связи. Так, для пары Ag—Ag эти характеристики равны соответственно $-1,2$ кДж $\cdot$ моль $^{-1}$ (относительно удаленных атомов) и 376 пм. Мы знаем, что последняя величина является удвоенным радиусом Ван-дер-Ваальса атома аргона. Приведем также для сравнения энергию ковалентной связи в молекуле Cl_2 и энергию межмолекулярного взаимодействия в жидком хлоре:

$$\begin{aligned} E_{\text{ков}}(\text{Cl—Cl}) &= 244 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, \\ E_{\text{вдв}}(\text{Cl}_2\text{—Cl}_2) &= 25 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Очевидно, что энергия, необходимая для перевода жидкости в газ, т. е. энергия испарения, отнесенная к одной молекуле, примерно равна энергии ММВ в жидкости. Поэтому данные по энтальпии испарения могут служить хорошей оценкой

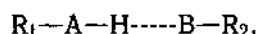
Таблица 14.1. Энтальпии испарения некоторых алканов в точке кипения (кДж · моль⁻¹)

CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	C ₁₆ H ₃₄
8,9	15,7	20,1	24,3	27,6	31,9	64,5

этой величины¹. В табл. 14.1 приведены энтальпии испарения некоторых неразветвленных насыщенных углеводородов с общей формулой C_nH_{2n+2}, которые могут служить иллюстрацией зависимости энергии взаимодействия Ван-дер-Ваальса от размера молекулы. Данные соединения являются членами гомологического ряда, и имеют схожий тип взаимодействия молекул посредством контактов между химически связанными атомами водорода. Необходимо помнить только, что благодаря вращению вокруг одинарных связей C—C, молекулы алканов в жидкости могут иметь конформации, а вовсе не обязательно вытянуты в цепочку.

§ 14.2. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Межмолекулярной *водородной связью* называют *невалентное* взаимодействие между группой АН одной молекулы и атомом В другой, причем оба атома А и В должны принадлежать *электроотрицательным* элементам-неметаллам, имеющим свободную пару электронов. Этими элементами в большинстве случаев являются F, O и N, реже Cl или S. В результате указанного взаимодействия образуется устойчивый комплекс вида



в котором атом водорода играет роль мостика, соединяющего фрагменты R₁A и BR₂. Хотя в водородную связь вносят вклад те же виды ММВ, о которых шла речь в предыдущем параграфе, она выделяется среди них благодаря заметно более высокой силе и энергии (8–40 кДж · моль⁻¹). В то же время, она на порядок слабее типичной ковалентной связи. В большинстве случаев водород связан с одним из атомов (А) значительно сильнее (за счет ковалентной связи), чем с другим (В). Дело обстоит так, как будто атом водорода обладает небольшим, но заметным сродством к другому электроотрицательному атому, в то же время оставаясь по-прежнему сильно связанным с первым атомом. Таким особым свойством глубоко проникать в электронную оболочку соседнего атома с избыточным отрицательным зарядом поляризованный атом водорода обязан своему ничтожно малому размеру (других электронов, кроме одного валентного, нет!).

Приведено много доказательств существования водородной связи, основанных на ее проявлениях в физических, структурных и химических свойствах веществ. Несмотря на то, что водородные связи намного слабее химических, их присутствие заметно влияет на такие свойства, как плотность, вязкость, упругость пара, поверхностное натяжение, кислотность. Одним из замечательных и убедительных проявлений такого рода являются аномально высокие температуры кипения и теплоты (энтальпии) испарения² бинарных соединений водорода с *p*-элементами

¹ При испарении 1 моль жидкости при температуре *T* энтальпия и энергия испарения связаны соотношением $\Delta H = \Delta U + RT$.

² Между точками кипения и энтальпиями испарения существует четкая корреляция, выражаемая правилом Трутона. Подробно об этом см. § 23.5.

(рис. 14.1). Видно, что только для гидридов элементов F, O и N точки кипения сильно отклоняются от почти прямолинейной зависимости при движении вниз по элементам различных подгрупп. Это легко объяснить дополнительными ММВ в жидкостях, вызванными сильными водородными связями, которые в других соединениях незначительны. В метане, например, они совсем не проявляются, т. е. он не образует водородных связей. Некоторое отклонение имеется для HCl благодаря относительно высокой электроотрицательности хлора.

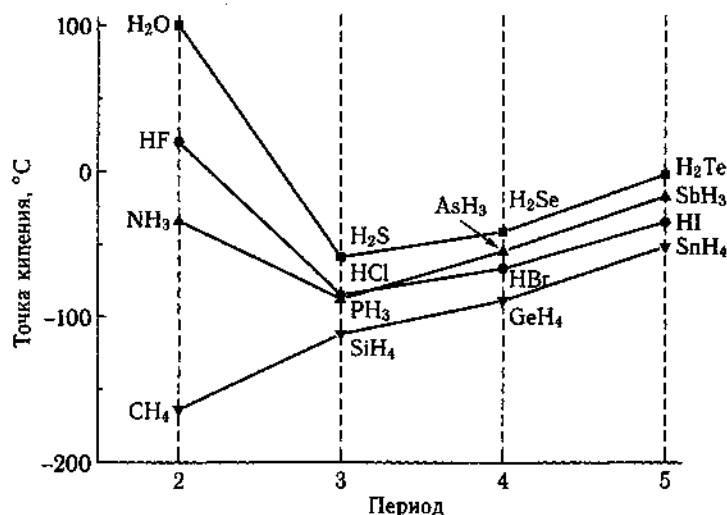


Рис. 14.1. Нормальные температуры кипения соединений водорода с неметаллами

Водородными связями обусловлена известная каркасная структура льда (рис. 14.2), благодаря которой его плотность ниже, чем жидкой воды. В кристаллической решетке обычного льда молекулы H₂O располагаются таким образом, что каждый атом кислорода тетраэдрически окружен четырьмя атомами водорода, причем два из них связаны с кислородом ковалентно, а два другие образуют водородные связи. Если первая пара атомов H принадлежит некоторой выделенной молекуле воды, то атомы H находятся на коротком расстоянии от атома O. Атомы H второй пары входят в состав других молекул воды, и расположены от кислорода гораздо дальше. При плавлении льда разрываются отнюдь не все водородные связи. По современным данным при 25°C примерно 30% молекул воды — это одиночные молекулы, которые водородных связей не образуют, примерно 40% молекул входят в состав так называемой структурированной воды — ассоциаты, имеющие льдоподобную структуру, и еще примерно 30% — случайные ассоциаты небольшого размера без определенной структуры. Интересно, что полости, возникающие в каркасной кристаллической решетке воды, могут быть заняты молекулами небольшого размера, такими как

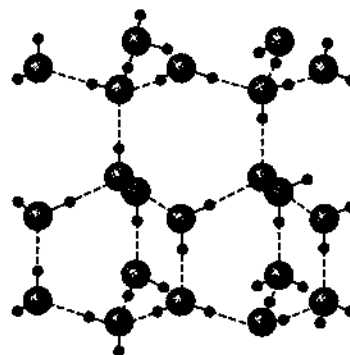
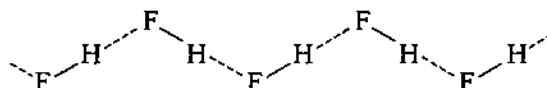


Рис. 14.2. Каркасная структура льда

Cl_2 или CH_4 . Это приводит к существованию особого класса веществ — *соединений включения*, или *клатратов* (от лат. *chlathratus* — защищенный решеткой). Клатраты образованы молекулами-«хозяевами» и молекулами-«гостями». Известно, например, клатратное соединение воды с хлором состава $\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Прямым следствием наличия водородных связей является зигзагообразное расположение молекул в твердом фтороводороде HF с образованием полимерной цепочки $(\text{HF})_n$:



Данный факт указывает на то, что водородная связь может иметь предпочтительное направление. Образно говоря, поляризованный атом водорода (почти протон) «чувствует» электроотрицательный атом в другой молекуле не просто как скопление отрицательного заряда, а как диполь, который он дополнительно поляризует.

Хорошо известна способность карбоновых кислот образовывать межмолекулярные водородные связи благодаря подходящему относительному расположению гидроксильной (OH) и карбонильной ($\text{C}=\text{O}$) групп в молекуле кислоты. В результате в жидкости происходит формирование *димеров* $(\text{RCOOH})_2$, структура которых проиллюстрирована на примере уксусной (этановой) кислоты (рис. 14.3). Об этом явлении говорят, что имеет место *молекулярная ассоциация*. Рассмотренные выше примеры со льдом и фтороводородом представляют собой ассоциацию молекул в твердом состоянии. Как можно видеть, длина водородной связи намного больше

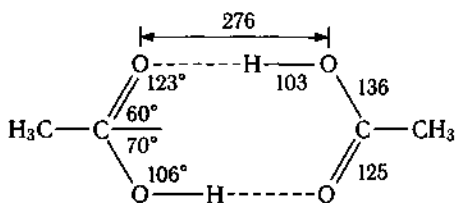


Рис. 14.3. Строение димера уксусной кислоты (расстояния указаны в пм)

ковалентной, т.е. атом водорода не расположен посередине между электроотрицательными атомами. При особенно сильной водородной связи, как в анионе HF_2^- , атом H может занимать центральное положение (табл. 14.2). В любом случае межъядерное расстояние $\text{A} \cdots \text{B}$ в атомной группе $\text{A}-\text{H} \cdots \text{B}$ меньше, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов атомов A и B . Радиус атома фтора равен 135 пм, и для иона HF_2^-

имеем $226 < 2 \cdot 135$. Заметное уменьшение расстояния по сравнению с соседними, но не связанными водородной связью атомами часто является указанием на ее присутствие. Такие данные можно получить при помощи рентгенографии или нейтрографии. Последний метод предпочтительнее, поскольку позволяет определять непосредственно положение атома водорода на оси $\text{A}-\text{B}$, в то время как дифракция рентгеновских лучей недостаточно чувствительна для такого легкого атома, как водород. Обнаружить водородную связь легко также при помощи ИК-спектров по смещению в сторону меньших волновых чисел и уширению полос поглощения валентных колебаний $\text{A}-\text{H}$, так как если группа $\text{A}-\text{H}$ вступает в образование водородной связи с атомом B , то частота колебаний уменьшается.

Водородные связи могут возникать и внутри молекулы, существенным образом влияя на ее геометрию. Несколько примеров показаны на рис. 14.4. Случаи σ и π интересны тем, что в них роль свободной электронной пары второго электроотрицательного атома играет π -электронная связь между двумя углеродными атомами или в бензольном кольце. Известно, что электронные облака таких связей облада-

ют повышенной поляризуемостью. Полярная группа ОН оказывает на эту электронную плотность поляризующее воздействие, так что водородная связь формируется как взаимодействие диполь-индуцированный диполь.

Таблица 14.2. Некоторые параметры водородной связи

Связь	Энергия связи, кДж · моль ⁻¹		Длина связи, пм	
	водородная	ковалентная	водородная	ковалентная
F—H·····F—H	29	565	255	113
[F···H···F] ⁻	165	—	226	—
[HO—H·····Cl] ⁻	55	428		
HO—H·····OH ₂	22	464	276	97
HS—H·····SH ₂	7	363		
H ₂ N—H·····NH ₃	17	386		

Изгиб «хвоста» молекулы, состоящего из насыщенных атомов углерода, не предполагает сильного углового напряжения связей, поскольку имеется свободное вращение. Предпочтительная конформация возникает с учетом энергетического эффекта, вызванного водородной связью.

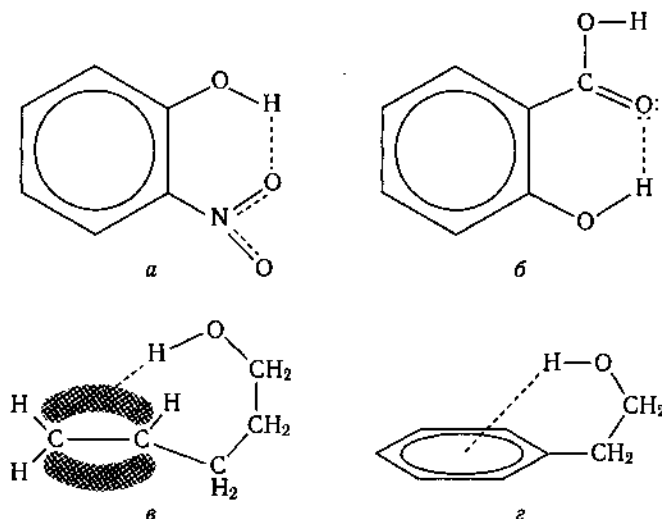
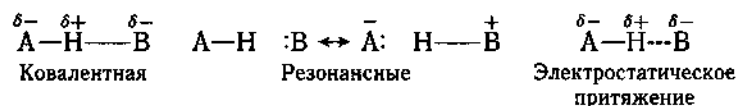


Рис. 14.4. Примеры внутримолекулярных водородных связей (а — о-нитрофенол; б — салициловая кислота; в — пентен-4-ол-1; г — 2-фенилэтанол)

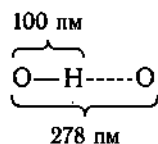
Внутримолекулярная водородная связь играет исключительную роль в живых организмах, так как именно благодаря ей формируется двойная спираль в молекулах дезоксирибонуклеиновых кислот (ДНК). Отдельные спирали ДНК представляют собой полимерную цепь, состоящую из углеводных пятичленных циклов, к каждому из которых присоединено одно из четырех органических оснований: аденин, гуанин, цитозин или тимин. Спирали связаны между собой посредством пары оснований, между которыми образуется две или три водородные связи (см. рис. 11.19). Важно, что в эту связь может вступить не всякая пара, а только те, которые точно

подходят друг другу по числу возможных водородных связей, как говорят, *комплементарные*. Комплементарными основаниями являются пары аденин–тимин и гуанин–цитозин (см. § 11.5).

Водородная связь считается особой, но так или иначе, любой вид связывания, включая нехимические (невалентные), определяется возможностью перекрывания электронных волновых функций. Поэтому водородную связь можно рассматривать с точки зрения общей теории химической связи. В рамках метода ВС следует учесть возможные вклады в водородную связь различных электронных структур:

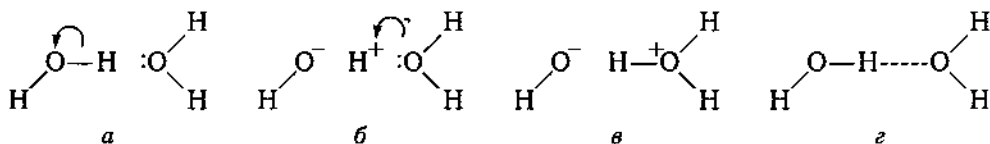


Очевидно, вклад структуры с двумя ковалентными связями ничтожен, так как требует использования $2s$ - или $2p$ -орбиталей атома Н, следовательно, высокой энергии возбуждения, что делает связь невыгодной. Как мы знаем, резонанс между структурами значительно понижает энергию системы только в том случае, когда участники резонанса близки по энергии (в идеале — одинаковы). Сближение структур неизбежно связано с выравниванием длин связей. Сравнение межъядерных расстояний в системе



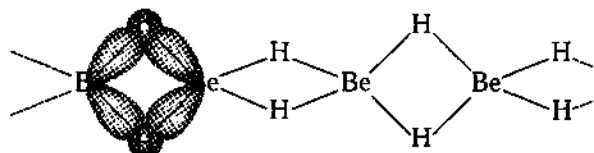
являющейся типичным случаем, показывает, что не следует ожидать большой резонансной стабилизации. Расчеты свидетельствуют, что вклад в полную волновую функцию составляет всего $\sim 4\%$. Эта величина может стать заметной лишь в отдельных случаях, когда водородная связь сильная, как в HF_2^- , и межъядерные расстояния (в данном ионе $\text{H}-\text{F}$) равны или близки. Таким образом, большинство водородных связей носит электростатический характер.

Механизм возникновения водородной связи можно проиллюстрировать на примере воды следующей схемой:



Поляризованная связь $\text{O}-\text{H}$ одной молекулы воды и свободная электронная пара другой электростатически взаимодействуют (*а*), усиливая поляризацию, что приводит к перераспределению заряда вдоль оси $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ (*б*, *в*), и образованию связей с неодинаковой электронной плотностью между двумя парами атомов. Мостиковые атомы Н в водородной связи нельзя смешивать с водородными мостиками, в которых атом Н связан с двумя другими атомами симметрично направленной ковалентной связью. В последнем случае примером может служить молекула диборана B_2H_6 (структура 18, § 13.2). Здесь приведем пример с гидридом бериллия

BeH_2 , образующим в твердом состоянии цепочечную структуру, фрагмент которой показан ниже:



Поскольку водород не может образовать две ковалентные (двухэлектронные) связи, то метод ВС здесь непригоден. С точки зрения теории МО связывание происходит благодаря делокализованным трехцентровым орбиталям, объединяющим фрагмент Be—H—Be (имеются два таких фрагмента). Два электрона, предоставляемые водородом и одним из атомов Be, занимают эту связывающую МО и удерживают все три атома вместе.

§ 14.3. СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Часто говорят и пишут о трех агрегатных состояниях веществ — газообразном, жидком и твердом. Иногда добавляют, что существует «четвертое состояние вещества» — плазма, представляющая собой полностью ионизированный газ. Плазма действительно обладает некоторыми специфическими свойствами (например, способностью перетекать из сосуда в сосуд наподобие жидкости), позволяющие выделить ее в особый вид состояния. Так или иначе, вокруг себя мы постоянно встречаем субстанции, не подпадающие ни под одну из перечисленных категорий. Достаточно упомянуть резины (каучуки), различного рода пасты, аэрозоли, гели (желе). Кроме того, все живые организмы представляют собой образования, не имеющие свойств жидкости или твердого тела. Упомянутые выше субстанции своими особенностями обязаны значительной ролью поверхности, площадь которой, приходящаяся на единицу массы вещества, очень велика. Однако во многих случаях отличие свойств веществ от присущих «классическим» агрегатным состояниям, как, например, отсутствие определенной температуры плавления у стекол, объясняется другими факторами. Таким образом, газы, жидкости и кристаллы представляют собой лишь идеализированные, предельные случаи более сложных состояний тел.

Ниже мы кратко остановимся на конденсированных телах в жидком, стеклообразном и некоторых других особых состояниях. Газы и вещества с существенно упорядоченной структурой (кристаллы) подробно рассматриваются в последующих главах.

Жидкое состояние. Можно ли ответить на вопрос, к какому состоянию вещества жидкости ближе, газообразному или твердому? С одной стороны, текучесть жидкостей и способность принимать форму сосуда дает основания объединить их с газами. Аргументом в пользу этого является также наличие критической точки, выше которой всякое различие между жидкостью и паром исчезает (см. гл. 21). На кривых равновесия твердое тело — жидкость критические точки отсутствуют, так что всегда можно сказать, имеем мы дело с твердым или жидким состоянием. С другой стороны, жидкости, несомненно, ближе к твердым телам по ряду физических свойств. Так, уменьшение плотности тела при плавлении редко превосходит

10%, а для некоторых веществ (вода) плотность даже уменьшается. Сжимаемости жидкостей и твердых тел малы и тоже близки между собой, в отличие от газов, обладающих гораздо большей сжимаемостью. Теплоемкость твердого вещества в точке несколько ниже температуры плавления не сильно отличается от теплоемкости сразу после плавления. Все это показывает, что молекулы или атомы жидкости упакованы также или почти также плотно, как в твердом теле.

В настоящее время достаточно хорошо развиты рентгенографические и спектроскопические методы исследования жидкостей; они показывают, что многие жидкости имеют определенную микроскопическую структуру, напоминающую кристаллическую. Речь идет об упорядоченной координации молекул жидкости на малых расстояниях, которую называют *ближним порядком*. Если жидкость состоит из атомов (инертные газы, жидкие металлы) или сферических молекул (метан, четыреххлористый углерод), то ближний порядок выражен слабо, но в других случаях он может быть весьма заметен. Яркий пример воды уже упоминался в предыдущем параграфе. Благодаря водородной связи при плавлении воды значительные области структуры льда с тетраэдрической координацией молекул сохраняются, поэтому вода немного выше точки плавления плотнее, чем лед.

Главное микроскопическое отличие жидкости от твердого тела, обуславливающее, в частности, отсутствие у жидкости собственной формы, заключается в наличии у частиц поступательных степеней свободы. Здесь мы имеем в виду не изменение точных координат со временем (такое движение имеет место и в кристаллах), а среднего расположения молекул в пространстве, которое может меняться в пределах занимаемого объема (в кристалле средние по времени координаты ядер атомов фиксированы). Поэтому частицы, составляющие ближний порядок, могут покидать эту структуру, их место могут занимать другие частицы. Также и сами эти структуры способны перемещаться в пространстве, а число частиц в них постоянно. Другими словами, между отдельными небольшими упорядоченными областями (которые, конечно, на несколько порядков меньше по размеру, чем отдельные мельчайшие кристаллики поликристаллического твердого тела) нет определенной связи. Образно говоря, если кристаллическое твердое тело подобно постоянному трехмерному рисунку, то жидкость напоминает мозаику, в которой отдельные части постоянно перегруппировываются, распадаются и вновь создаются.

Таким образом, с точки зрения структуры жидкость скорее следует рассматривать как неупорядоченное твердое тело, а не как очень плотный газ.

При смешивании двух или нескольких жидкостей, состоящих из небольших ковалентных молекул с небольшими дипольными моментами, силы, действующие между молекулами, не специфичны и невелики. В этих случаях взаимодействие между однородными и разнородными молекулами не отличается существенно, поэтому ковалентные жидкости часто смешиваются в любых пропорциях. По этой же причине молекулярные кристаллы хорошо растворяются в ковалентных жидкостях.

Соединения, содержащие гидроксильные группы ($-\text{OH}$) в жидком состоянии ассоциированы за счет образования водородных связей. Если такое соединение (например, этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) добавить в жидкость, не имеющую гидроксильных групп, то молекулы растворяемого вещества будут намного сильнее взаимодействовать друг с другом, чем с молекулами растворителя. Это обуславливает тот факт, что вода или низшие спирты лишь частично смешиваются с ковалентными жидкостями, в то время как в воде они растворяются во всех отношениях.

Скажем несколько слов о водных растворах *электролитов*, которые диссоциируют в воде с образованием разноименных ионов. Роль воды как растворителя чрезвычайно высока, так как огромное количество химических реакций происходит именно в водных растворах, причем в большом их числе участвуют ионы. При введении ионов в жидкую воду, в которой молекулы связаны водородными связями, эта структура в некоторой степени возмущается под действием электрического поля, т. е. имеет место случай ион-дипольного взаимодействия. В непосредственном окружении ионов полярные молекулы воды оказываются ориентированными, причем различным образом в зависимости от знака иона. Иными словами, каждый ион окружается более или менее постоянной оболочкой из молекул воды; ее называют *гидратной оболочкой*, а ион — *гидратированным*³. Катионы обычно гидратируются сильнее, чем анионы, что связано с меньшими размерами катионов, которые создают более сильное поле на своей поверхности. В случае электроположительных металлов (Na, K, Ca) притяжение в основном электростатическое, и гидратная оболочка может быстро обмениваться молекулами с остальным объемом раствора. У переходных металлов, образующих прочные комплексы, в связи могут принимать *d*-электроны металла, поэтому имеется более четкая координация шести молекул воды вокруг каждого катиона (рис. 14.5). Примером таких комплексов может служить $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Именно такие комплексные ионы (а не просто Cr^{3+}) определяют свойства ионных растворов, в частности, их окраску.

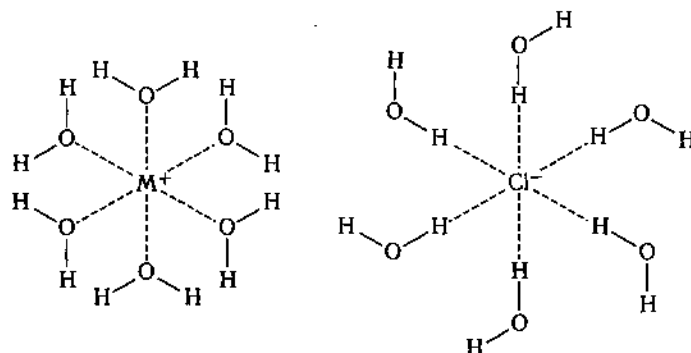
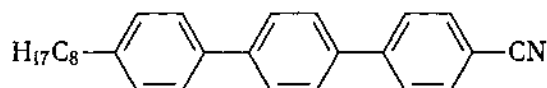


Рис. 14.5. Гидратированные ионы в водном растворе

Жидкокристаллическое состояние. Близость жидкостей к твердым телам подтверждается существованием *жидких кристаллов*, которые имеют свойственную жидкостям текучесть, но обладают *анизотропными* свойствами, в частности в них может наблюдаться двойное лучепреломление. Такие кристаллы образуются при плавлении некоторых органических соединений с длинными молекулами, примером которых является 4-циано-4'-октилтерфенил:



³ Растворителями могут служить и другие жидкости, такие как NH_3 , HF , SO_2 . Процесс образования структурированного окружения ионов в неводном растворе называют *сольватацией*.

В кристаллах таких соединений молекулы параллельны друг другу, а при плавлении остаются однонаправленными при беспорядочном расположении центров тяжести молекул. Нарушение порядка в указанном смысле может происходить в слоях или «столбиках» (рис. 14.6, б). Молекулы жидкого кристалла обладают свободой поступательного движения, поэтому области, в которых молекулы ориентированы упорядоченно, имеют небольшую протяженность, т. е. отсутствует трехмерный дальний порядок. Число молекул в данных областях не является постоянным, но именно они обеспечивают оптические, электрические, магнитные и др. свойства, обусловленные анизотропией.

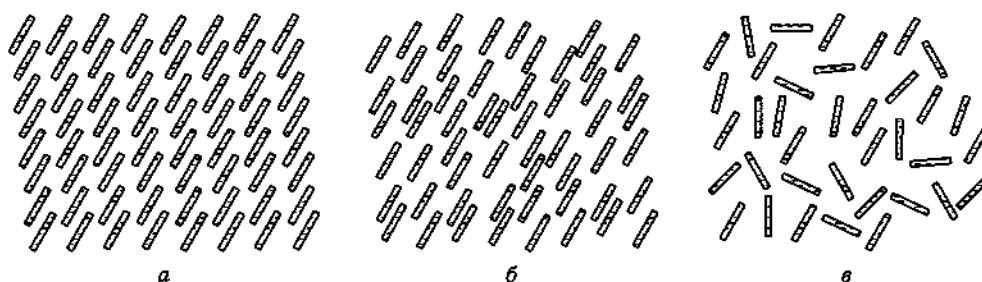


Рис. 14.6. Сравнение кристаллической (а), жидкокристаллической (б) и жидкой фаз (в)

Жидкокристаллическое состояние является промежуточным между кристаллом и жидкостью, поэтому его называют *мезоморфным* или *мезофазой*. Температурный интервал, в котором может существовать мезофаза, ограничен точкой плавления кристалла и *температурой просветления*, выше которой мутные образцы становятся прозрачными вследствие плавления мезофазы и превращения ее в изотропную жидкость.

Стеклообразное состояние. Все без исключения кристаллические твердые тела нельзя перегреть выше их температуры плавления. Это показывает, что переход от упорядоченного твердого состояния к неупорядоченному жидкому состоянию происходит легко. Обратный процесс, т. е. кристаллизация жидкости, тоже, как правило, не допускает сильного переохлаждения, хотя многие жидкости можно охладить до температур, которые на пять или даже десять градусов ниже точки замерзания. Дело в том, что кристаллизация из расплава или раствора требует на первой стадии образования ядер кристаллизации, служащие «затравкой» для дальнейшего роста, являющегося второй стадией процесса. В идеально чистой жидкости образование ядер происходит спонтанно благодаря флуктуациям, и оно тем более вероятно, чем ниже температура. Центрами кристаллизации могут быть также посторонние частицы пыли или примесей. Если по тем или иным причинам зарождение ядер затруднено, то можно заметно переохладить жидкость. При этом поступательное движение частиц ослабляется и затем в довольно узком интервале температуры полностью замораживается, что сопровождается резким ростом вязкости. Получается отверждение жидкости без кристаллизации, при котором оказывается зафиксированной одна из постоянно меняющихся конфигураций жидкого состояния. Переход из данного *стеклообразного* в кристаллическое состояние при этой (тем более, при пониженной) температуре уже очень затруднен, так как частицы должны преодолевать высокий энергетический барьер. Таким образом, стекла

надо рассматривать не как истинные твердые тела, а скорее как переохлажденные жидкости, утратившие свою текучесть.

С термодинамической точки зрения стекло *метастабильно* по отношению к соответствующему кристаллу и существует долгое время только вследствие кинетических затруднений при переходе в стабильную фазу. Стекло не имеет определенной температуры плавления; оно постепенно размягчается в некотором интервале температуры без резких изменений плотности и теплоемкости, которыми сопровождается плавление кристалла.

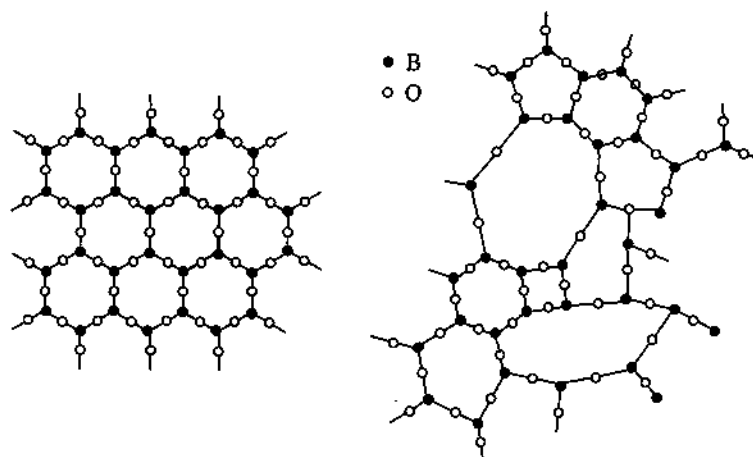


Рис. 14.7. Кристаллическое (а) и стеклообразное (б) состояния триоксида бора

Обычно стекла образуют те соединения, в которых непосредственное окружение атома важнее, чем строение кристалла в целом. Так, например, легко получить стеклообразное состояние диоксида кремния SiO₂; пока атомы кремния имеют тетраэдрическое кислородное окружение, точное взаимное расположение тетраэдров SiO₄ сравнительно малосущественно. Аналогичная ситуация имеет место для треугольных группировок BO₃ в твердом триоксиде бора B₂O₃ (рис. 14.7).

Полимеры. Отсутствие дальнего порядка в стеклах определяют их свойства как аморфных твердых тел. К той же категории, но совсем по другим причинам, относятся *полимеры* — высокомолекулярные (т. е. имеющие очень большие молекулярные массы) соединения, состоящие из длинных цепей с повторяющимися элементами (звеньями). Число звеньев может быть столь велико, что молекулярные массы достигают значений от нескольких тысяч до нескольких миллионов. Полимеры подразделяются на *природные* (биополимеры) и *синтетические*. Одни характерные свойства многих полимерных материалов имеют сходство со стеклами, прежде всего, способность постепенно размягчаться с повышением температуры (*термопластичность*). Другие придают материалу характер волокон, каучуков и т. п. Здесь мы попытаемся показать, как эти свойства связаны с химической природой очень длинных молекул, из которых состоят данные материалы.

Поведение длинных молекул становится более понятным, если сначала рассмотреть более короткие молекулы. Насыщенные углеводороды (парафины) имеют общую формулу C_nH_{2n+2}. Если число *n* не очень велико, то твердые вещества имеют правильные кристаллические структуры, в которых молекулы располагаются более

или менее параллельно друг другу, и существуют определенные точки плавления. Температура плавления плавно повышается с увеличением размера молекул, поскольку усиливается ван-дер-ваальсово межмолекулярное взаимодействие. Когда молекулы очень длинные, связь между их двумя концами исчезает в том смысле, что один конец практически не влияет на другой. В такой ситуации возможно, что одни участки молекулы (В) находятся в окружении, характерном для расплавленного вещества, в то время как в других сегментах (А) имеется упорядоченная структура (рис. 14.8). При нагревании доля областей типа В увеличивается и можно наблюдать постепенное размягчение без резкой точки плавления. Надо заметить, что очень длинные молекулы вообще не способны упаковываться в строго правильную структуру, поэтому такие твердые вещества, как правило, аморфны.

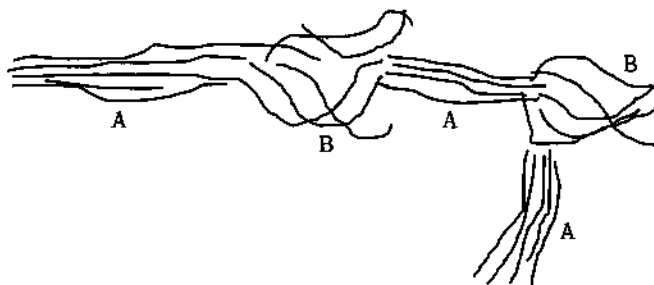


Рис. 14.8. Кристаллические (А) и аморфные (В) области в твердом полимере

Те материалы, в которых полимерные молекулы соединены поперечными связями, приобретают иные свойства. Если таких «мостиков» немного, то вещество термопластично. В противном случае, поскольку цепи соединены ковалентными связями того же типа, что и в самой цепи, разъединить цепи так же трудно, как и разорвать их. Поэтому при нагревании не происходит размягчения, а дальнейшее повышение температуры приводит к разложению вещества. Такие материалы называют *термоактивными*. Примером материала с большим числом поперечных связей является вулканизированный каучук. Когда размягченный каучук нагревается с серой, атомы серы образуют связи между длинными молекулами каучука. К термопластичным материалам относятся полиметилметакрилат $[-CH(COOCN_3)-CH_2-]_n$, поливинилхлорид $[CH_2-CH(Cl)]_n$, полистирол $[-CH(C_6H_5)-CH_2-]_n$.

Часто соединения, не способные связываться при помощи мостиков с другими полимерами, добавляются в качестве пластификаторов. Большие инертные молекулы пластификатора проникают между полимерными цепями и помогают последним скользить друг относительно друга, что делает материал более гибким.

Коллоидное состояние. Название данного состояния происходит от греческого слова *κόλλα* — клей. Оно может быть определено как состояние вещества, в котором поверхностные свойства являются доминирующими. Очевидно, что на поверхности конденсированных тел частицы (атомы или молекулы) находятся в несколько иных условиях, чем в объеме (в глубине) тела, так как имеют другое микроскопическое окружение. При обычных размерах тел доля таких частиц относительно мала, но она увеличивается с уменьшением характерного линейного размера тела l , поскольку площадь поверхности пропорциональна квадрату размера ($\sim l^2$), а объем $\sim l^3$. Ясно, что при высокой степени измельчения вещества роль эффектов,

связанных с наличием поверхности, станет весьма значительной и ей нельзя пренебречь. Чрезвычайно развитая поверхность приводит к появлению *поверхностной энергии* — разности между энергией системы и суммарной энергией коллоидных частиц без учета их поверхности. Другими словами, исчезает *аддитивность* энергии, свойственная совокупности *макроскопических* тел. Если исключить случай открытого вакуума, то поверхности тел, совокупность которых рассматривается как система, по существу являются межфазными границами. Характерные коллоидные свойства обнаруживаются у частиц с размерами 10^{-5} – 10^{-7} см; при еще меньших диаметрах образуются молекулярные растворы.

Термодинамические свойства поверхности характеризуются наряду с площадью ω *поверхностным натяжением* $\sigma(T)$, представляющим собой двумерный аналог обычного давления. Величина σ — это сила $\vec{f}$, действующая на единицу длины контура, который охватывает выделенный элемент поверхности. Сила $\vec{f}$ действует вдоль внутренней нормали к контуру перпендикулярно касательной к линии контура и нормали к поверхности (рис. 14.9). Элемент работы по изменению площади поверхности дается выражением $\sigma d\omega$, совпадающим по форме с любым другим элементом работы, например, работы по изменению объема $P dV$.

Состояние вещества, при котором оно раздроблено на достаточно мелкие части, называют *дисперсным*. Дисперсные системы — это *гетерогенные* (т. е. многофазные) системы, содержащие в своем составе большое число микроскопических гомогенных (однородных) частей. В качестве последних могут выступать малые частицы, тонкие пленки, мембраны, волокна. Совокупность мелких частиц образуют *дисперсную фазу*, которая окружена сплошной *дисперсионной средой*. Вещества в дисперсном состоянии являются предметом изучения *коллоидной химии*. Различают *монодисперсные* и *полидисперсные* системы. В первых частицы дисперсной фазы имеют более или менее одинаковые размеры, во втором типе систем — существенно различаются.

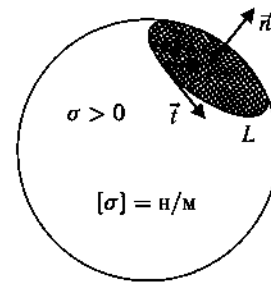


Рис. 14.9. Сила поверхностного натяжения

Таблица 14.3. Классификация систем по степени дисперсности

Система	Степень раздробленности	Поперечник частиц, нм	Число атомов в частице
Грубодисперсная	Макроскопическая	10^7 – 10^5	$> 10^{18}$
	Микроскопическая	10^5 – 10^2	$> 10^9$
Высокодисперсная	Коллоидная	10^2 –1	10^9 – 10^3
Молекулярная и ионная	Молекулярная, ионная	1–0,1	$< 10^3$

Одной из центральных проблем коллоидной химии является изучение изменений свойств системы по мере увеличения *степени дисперсности*, т. е. степени раздробленности дисперсной фазы. В табл. 14.3 дана классификация дисперсных систем по данному признаку; они подразделяются на грубодисперсные, высокодисперсные и коллоидные (наносистемы). Если форма частиц близка к изометрической, то количественной мерой раздробленности может служить *удельная поверхность*,

определяемая как отношение суммарной площади поверхности к общей массе частиц. В коллоидных системах с размерами частиц до 1 нм удельная поверхность может достигать $1000 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

Дисперсионные системы могут быть как *свободнодисперсными*, так и *связнодисперсными*. В первом случае частицы обособлены и участвуют в броуновском движении. Во втором случае частицы заметно взаимодействуют. Так, в разбавленном коллоидном растворе они образуют сплошную сетку — возникает *гель*.

Одним из главных способов разделения дисперсных систем на различные категории является классификация по агрегатному состоянию обеих фаз, т.е. дисперсной фазы и дисперсионной среды (табл. 14.4). Обширный класс дисперсных систем — системы с жидкой дисперсионной средой. Если при этом *высокодисперсная* фаза твердая, то образуются *золи* (в случае слабого связывания частиц) или *гели* (в случае сильного связывания). *Грубодисперсным* фазам соответствуют *суспензии* и *пасты*. Когда обе фазы жидкие, то раствор именуется *эмульсией*. Газовые дисперсные фазы в жидкости при достаточной концентрации дают *пены*. Другие случаи можно найти в табл. 14.4.

Таблица 14.4. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию фаз

		Дисперсионная среда		
		Твердая	Жидкая	Газообразная
Дисперсная фаза	Твердая	T_1/T_2^* Горные породы, сплавы	Т/Ж Золи, гели, суспензии, пасты	Т/Г Дымы, пыли, порошки
	Жидкая	Ж/Т Клетки организмов	Ж ₁ /Ж ₂ Эмульсии	Ж/Г Туманы
	Газообразная	Г/Г Пемзы	Г/Ж Пены	—

*Принятые обозначения фаз: Г — газообразная, Ж — жидкая, Т — твердая.

Свойства и поведение коллоидных растворов зависит от степени родственности дисперсной фазы и дисперсионной среды. Если эта степень велика (*лиофильные* системы), то для системы характерна малая интенсивность поверхностных сил, чему отвечают низкие значения поверхностной энергии. Эти коллоидные системы могут образовываться самопроизвольно из соответствующих макроскопических фаз и имеют термодинамически равновесное распределение частиц дисперсной фазы по размерам. В *лиофобных* системах дисперсная фаза и дисперсионная среда менее сходны. Различия граничащих фаз по химическому составу и строению проявляется в слабом межфазном взаимодействии, большой интенсивности поверхностных сил и значительном избытке поверхностной энергии. Такие системы термодинамически неустойчивы и требуют специальной стабилизации. Для их образования необходимо затратить значительную работу.

Большой избыток свободной энергии в лиофобных высокодисперсных системах обуславливает протекание в них процессов, ведущих к понижению поверхностной энергии за счет уменьшения площади поверхности раздела фаз. Процессы слияния капель или пузырьков, а также срастание (спекание) твердых частиц, называется *коалесценцией*. Конечным результатом коалесценции может быть распад диспер-

сионной системы на макроскопические фазы. В свобододисперсной системе может иметь место процесс *коагуляции* — сцепление твердых частиц, сопровождающееся частичным насыщением поверхностных сил в зоне контакта и уменьшением поверхностной энергии, что часто приводит к образованию грубых осадков. Иначе говоря, коагуляция приводит к переходу свобододисперсной системы в связнодисперсную структурированную систему. Оба процесса являются нарушением устойчивости и разрушением дисперсной системы.

Адсорбированное состояние. Хорошо известно, что многие конденсированные вещества способны удерживать на своей поверхности чужеродные молекулы или ионы. Так, точные измерения давления и объема показывают, что при введении газа в сосуд с чистой металлической поверхностью некоторое количество газа оказывается поглощенным поверхностью металла. Это явление называется *адсорбцией*⁴. Чем больше давление газа, тем больше его адсорбируется, вплоть до определенного предела, за которым дальнейшее повышение давления не оказывает существенного влияния. Очевидно, молекулы газа каким-то образом связываются с атомами металла на его поверхности. Состояние насыщения можно интерпретировать как образование полного мономолекулярного слоя молекул газа. Энергия связи адсорбированных молекул с поверхностью может очень сильно различаться, но часто она довольно значительна, и адсорбированный слой трудно удалить. В таких случаях молекулы соединены с атомами поверхностного слоя связями типа валентных (химическая адсорбция или *хемосорбция*). Кислород, водород и фтор могут, например, давать поверхностные оксиды, гидриды и фториды. В других случаях действуют вандерваальсовы силы, и энергия адсорбции гораздо меньше (физическая адсорбция или *физосорбция*).

Адсорбированные молекулы очень часто обладают большой подвижностью по поверхности, напоминая в этом отношении двумерную жидкость или газ. Хорошо известно, что катализ реакций в газовой фазе твердыми поверхностями (*гетерогенный катализ* — см. § 34.4) включает адсорбцию молекул реагентов в качестве одной из стадий реакции.

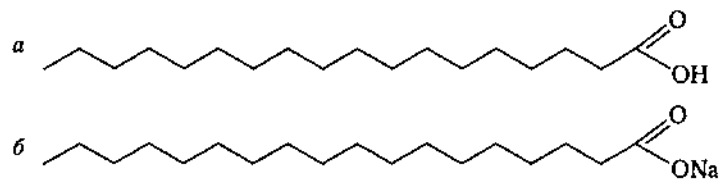


Рис. 14.10. Структура стеариновой кислоты $C_{17}H_{35}COOH$ (a) и ее натриевой соли (б)

Адсорбция может происходить и на поверхности жидкости из граничащего с ней раствора или газовой фазы. Для примера рассмотрим образование пленки из *жирных кислот* на поверхности воды. Эти нерастворимые в воде соединения представляют собой длинные углеводородные цепи, на конце которых имеется карбоксильная группа $COOH$, определяющая принадлежность соединения к карбоновым

⁴ Не смешивать с *абсорбцией* — явлением поглощения чего-либо (излучения, вещества) в объеме тела. Некоторые полимеры, например, способны абсорбировать значительное количество жидкого растворителя с малой молекулярной массой. Молекулы жидкости проникают в промежутки между полимерными цепями, и полимер *набухает*.

кислотам. Углеводородная часть не содержит двойных связей, т. е. подобна насыщенному углеводороду; отсюда название *насыщенная карбоновая кислота*. На рис. 14.10, а показана структурная формула *стеариновой кислоты*. Благодаря наличию гидроксильной группы $-\text{OH}$, способной образовывать водородную связь, карбоксильная группа является *гидрофильной* частью молекулы, т. е. такой, которая водорастворима. Углеводородный «хвост» не склонен растворяться в воде; он представляет собой *гидрофобную* (водоотталкивающую) группу. При попадании молекул стеариновой кислоты на поверхность воды карбоксильные группы втягиваются в воду, а углеводородные цепи располагаются вертикально по нормали к поверхности (рис. 14.11, а).

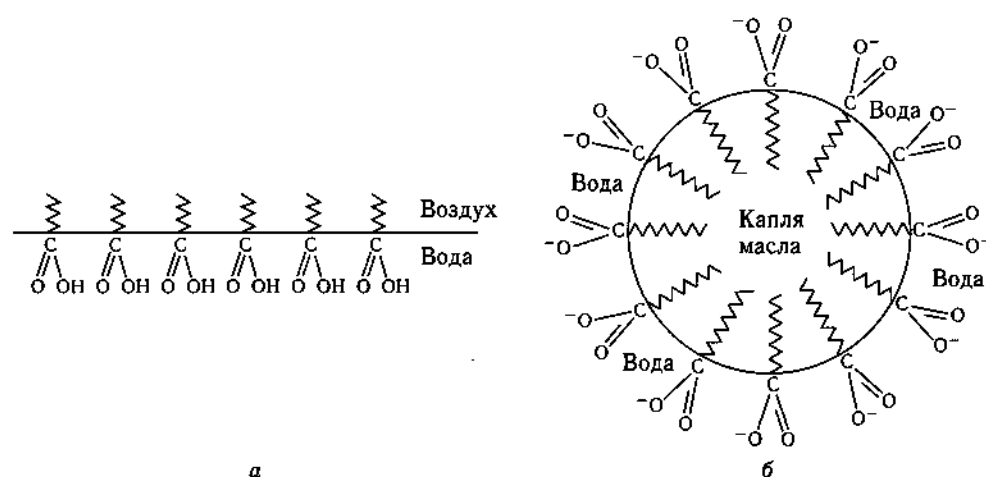


Рис. 14.11. Ориентация жирных кислот и их солей на границах раздела фаз

Существование подобного поверхностного слоя и понижение благодаря этому поверхностного натяжения жидкости отчетливо демонстрируется опытами. В эксперименте с помощью весов измеряется сила, действующая на барьер, ограничивающий пленку. Таким путем можно найти зависимость между силой и площадью поверхности при определенной температуре, вполне аналогичную изотерме $P-V$ для газов (рис. 14.12, а). Отсюда можно определить поверхность, приходящуюся на одну молекулу, и показать, что образуется мономолекулярный слой. На рисунке изотерма соответствует случаю, когда в некотором интервале площадей поверхностное натяжение не зависит от поверхности. Здесь мы наблюдаем разделение пленки на две области с различной поверхностной концентрацией молекул, что показывает сосуществование двумерной («поверхностной») жидкости и двумерного газа (рис. 14.12, б). Это является аналогом обычного расслоения объемной системы на жидкую и паровую фазы, наблюдаемого при температурах ниже критической точки.

Соединения, в молекулах которых имеются одновременно гидрофильные и гидрофобные химические группы, называют *поверхностно активными веществами* (ПАВ), хотя согласно общему определению к ПАВ относят любые вещества, которые при адсорбции понижают поверхностное натяжение жидкости. На их свойствах основано действие мыла и других моющих средств, которые служат для уда-

ления из тканей жиров, масел и иных загрязнений. *Детергентами*, как правило, называют синтетические ПАВ.

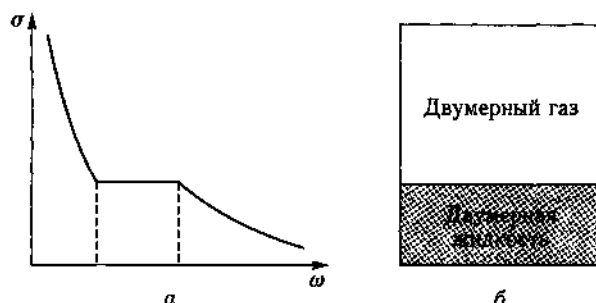


Рис. 14.12. Изотерма поверхностной пленки ниже критической точки (а); вид сверху на адсорбционную пленку, где видно расслоение на две фазы (б)

Между жирами и маслами нет принципиальных различий; считается, что жиры при комнатной температуре представляют собой твердые вещества, а масла — жидкости. И те и другие являются сложной смесью соединений, но, к примеру, одним из основных компонентов животного жира и масла какао (главной составной части шоколада) является *тристеарат глицерина*. Его молекулу можно представить как тройной сложный эфир, в котором каждая из трех молекул стеариновой кислоты связана с группой ОН глицерина (рис. 14.13). Длинные цепи карбоновых кислот делают жиры и масла гидрофобными и трудно смываемыми водой. При использовании стеарата натрия в качестве мыла длинные углеводородные цепи этих молекул смешиваются с жировыми загрязнениями, образуя полностью ориентированный слой между водой и капельками жира (рис. 14.11, б). Ионизированная группа кислотного остатка COO^- выполняет функцию связывающейся с водой гидрофильной группировки. Масляная капля, на которой адсорбированы анионы стеарата, уже легко смывается водой, так как растворима в ней.

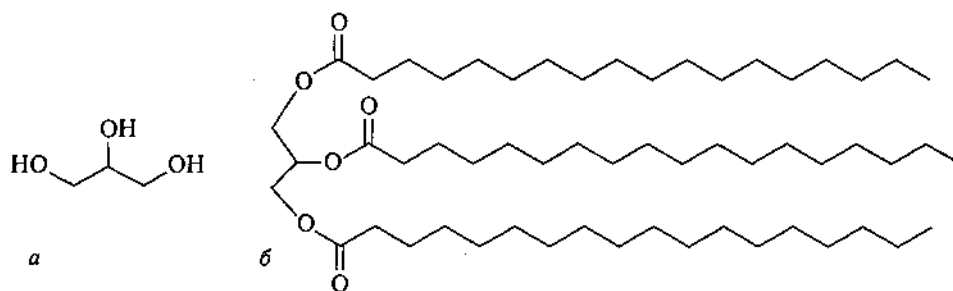
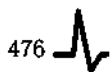


Рис. 14.13. Структурные формулы глицерина $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ (а) и его тристеарата $\text{C}_{57}\text{H}_{110}\text{O}_6$ (б)

Далее мы дадим более систематизированные сведения, касающиеся адсорбции. Вообще говоря, термин «адсорбция» используется в трех различных смыслах:

- 1) явление концентрирования (или уменьшения концентрации) вещества на границе раздела фаз;
- 2) количество (Γ) адсорбированного вещества;
- 3) процесс поглощения вещества межфазной границей.



Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется *адсорбентом*, а вещество, поглощаемое из объемной фазы — *адсорбатом*. Адсорбция Γ как величина выражается поверхностной концентрацией адсорбата, т. е. количеством данного вещества, приходящегося на единицу поверхности адсорбента. Если измерять количество вещества в молях, то единицей измерения адсорбции в системе СИ является моль $\cdot$ м⁻². Удельная поверхность определяется как отношение площади к массе адсорбента, что соответствует определению, данному ранее для дисперсных систем.

Приведем примеры часто встречающихся адсорбентов:

- 1) силикагель (высокопористый SiO₂);
- 2) цеолиты (микропористые алюмосиликаты натрия);
- 3) активированный уголь;
- 4) различные полимерные матрицы.

Ниже даны типичные значения удельной поверхности (в м² $\cdot$ г⁻¹) адсорбентов разного типа:

Обычные непористые	0,3–10
Высокодисперсные непористые	100–200
Пористые	300–800

Эффективными адсорбентами с удельными поверхностями в несколько сотен и до 1000 м² $\cdot$ г⁻¹, пригодными для работы в качестве поглотителей в противогасах, активных катализаторах, осушителей и т. п., являются твердые тела с тонкопористой структурой. Они могут быть получены двумя основными способами. В первом из них твердый скелет адсорбента строится из коллоидных частиц, которые, слипаясь, образуют структуру с огромной внутренней поверхностью. Примером таких адсорбентов является *силикагель*, представляющий собой аморфную форму диоксида кремния SiO₂ (кремнезема) с размерами сферических частиц от 10 до 100 нм. Второй способ заключается в воздействии на непористое тело агрессивных газов или жидкостей. Например, при обработке угля газообразной водой или СО₂ при температуре 850–950 °С часть объема угля выгорает и получается *активированный уголь*, пронизанный тонкими порами размером 5–50 нм.

Однако существуют и природные материалы, кристаллическая структура которых имеет пористый характер. Это так называемые пористые кристаллы, ярким представителем которых являются *цеолиты*. Данные минералы относятся к алюмосиликатам, например *фожазит* Na₁₃Ca₁₂Mg₁₁[Al₅₉Si₁₃₃O₃₈₄] $\cdot$ 235H₂O. Структура цеолитов образована тетраэдрическими фрагментами [SiO₄]⁴⁻ и [AlO₄]⁵⁻, объединенными общими вершинами в трехмерный каркас, пронизанный полостями и каналами размером 0,2–1,5 нм. В них находятся молекулы воды и катионы щелочных и щелочноземельных металлов. Двадцать четыре тетраэдра, связанные между собой, образуют кубооктаэдрические структурные единицы, в вершинах которых расположены ионы Si⁴⁺ и Al³⁺. Эти кубооктаэдры, если их рассматривать как узлы кристаллической решетки, могут упаковываться в простую кубическую решетку (тип А) или решетку типа алмаза (тип Х), к которому принадлежит фожазит. На рис. 14.14 изображены модели решеток данных типов и показаны максимальные размеры отверстий, делающие полости в цеолите доступными для соответствующих молекул. Молекулы бензола, например, способны проникать в полости цеолита Х, но не могут проникнуть в цеолит А. Для молекул *n*-гексана доступны полости

обоих цеолитов (вспомним, что в насыщенных углеводородах возможны вращения вокруг одинарных связей и обусловленное этим множество конформаций, так что молекула может быть достаточно компактной). Дискриминационное поведение цеолитов по отношению к молекулам разного размера позволяет использовать данные адсорбенты в качестве *молекулярного сита*.

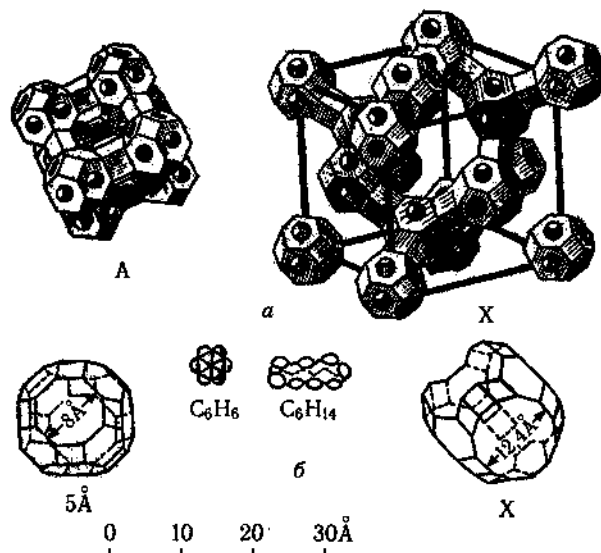


Рис. 14.14. Модели решеток цеолитов типа А и X

Таблица 14.5. Виды адсорбции. Энтальпия дана в кДж · моль⁻¹

Физическая	Химическая
Ван-дер-ваальсово или электростатическое взаимодействие	Химическая связь между адсорбатом и адсорбентом
$\Delta G < 0$	$\Delta G < 0$
$\Delta H < 0, \Delta S < 0$	$\Delta H < 0, \Delta S$ — любое значение
$ \Delta H < 20$	$ \Delta H > 40$

Взаимодействие между частицами адсорбата и адсорбента происходит при посредстве тех же межмолекулярных сил, которые были рассмотрены в § 14.1. Особенностью адсорбционных взаимодействий, отличающей их от взаимодействия между молекулами в газах или жидкостях, является то, что адсорбирующаяся молекула может взаимодействовать не с одним центром на поверхности твердого адсорбента (ионом, атомом или молекулой), а со многими соседними центрами. В начале раздела говорилось о различиях между физической и химической адсорбцией. Однако, как и вообще для химической связи, нельзя провести резкую границу, отделяющую разные типы взаимодействия. В табл. 14.5 приведены термодинамические критерии, по которым можно судить о характере адсорбционных сил.

Уменьшение энергии Гиббса (G) является универсальным критерием самопроизвольности процесса, идущего в условиях постоянства температуры и давления,

поэтому в любом случае разность ΔG между начальным и конечным (адсорбированным) состоянием отрицательна. Адсорбция всегда сопровождается выделением

Таблица 14.6. Энтальпии хемосорбции (кДж · моль⁻¹)

Адсорбат	Адсорбент		
	Cr	Fe	Ni
CH ₄	-427	-285	-243
CO		-192	
H ₂	-188	-134	
NH ₃		-188	-155

теплоты, т. е. является экзотермическим процессом ($\Delta H < 0$). При физической адсорбции, вызываемой невалентными силами, адсорбированное состояние всегда более упорядочено, что ведет к уменьшению энтропии. В случае хемосорбции изменение энтропии зависит от большего числа факторов, таких, как изменения в конфигурации молекул адсорбата, частот колебаний, и др. Поэтому ΔS может иметь любой знак. Отличительными чертами хемосорбции являются необратимость, высокие тепловые эффекты (сотни кДж · моль⁻¹), активированный характер. Теплоты хемосорбции некоторых соединений на переходных металлах показаны в табл. 14.6.

Коротко о главном

1. Все молекулы способны взаимодействовать между собой. Межмолекулярные взаимодействия обеспечивают устойчивость веществ в конденсированном (жидком и твердом) состоянии.
2. Энергия этих взаимодействий на порядок меньше энергии ковалентной связи — они слабы индивидуально, но сильны коллективно.
3. Основные виды межмолекулярных взаимодействий — водородная связь и ван-дер-ваальсово взаимодействие.
4. Промежуточными между жидким и кристаллическим состояниями вещества являются жидкокристаллическое и стеклообразное состояния.
5. В коллоидном состоянии вещества основную роль играют поверхностные эффекты.
6. Адсорбция веществ на поверхности может быть вызвана как ван-дер-ваальсовыми (физическая адсорбция), так и ковалентными (хемосорбция) взаимодействиями.
7. Поверхностно-активные вещества содержат одновременно гидрофильные и гидрофобные группы атомов. Они способны изменять поверхностное натяжение жидкостей.

Кристаллическое состояние характеризуется упорядоченным расположением частиц (атомов, ионов, молекул) и является наиболее распространенной формой существования твердых веществ¹. Внутренняя симметрия определяет и внешнюю форму (*огранку*) одиночного кристалла (*монокристалла*). Однако следует иметь в виду, что при выращивании кристаллов из жидкой или газовой фазы в зависимости от условий могут развиваться разные типы граней. Например, NaCl обычно дает кристаллы в форме куба, но когда осаждение происходит из раствора, содержащего мочевины, получают октаэдры². Основной принцип состоит в том, что внешние грани кристалла, как правило, определяются теми плоскостями кристалла, которые наиболее заселены атомами³. При разрушении монокристалла образуется *поликристаллический* материал. В *аморфных* телах частицы располагаются беспорядочно. Их разрушение приводит к образованию *порошков*.

Для понимания вопросов, связанных со строением кристаллов, большое значение имеет владение терминологией, в частности, умение различать понятия кристаллической системы, кристаллического класса, пространственной группы, элементарной ячейки, координационного полиэдра, структурного типа и др.

В настоящей главе будут даны важнейшие сведения о способах описания кристаллической структуры. Мы также обсудим атомные кристаллы, в которых атомы связаны прочными химическими связями. Особый, металлический, вид связи возникает в твердых (и жидких) металлах, где большую роль играет плотный электронный газ, принадлежащий сразу всей кристаллической решетке металла. В этих и других вопросах очень полезным оказывается представление о шаровых упаковках, поскольку во многих случаях модель структурной единицы, из которых состоит кристалл, в виде несжимаемого шара способствует правильному пониманию причин возникновения той или иной кристаллической структуры. Шаровые упаковки являются также хорошим начальным приближением для ионных кри-

¹ Дефекты в кристаллах, частично нарушающие идеальную структуру, а также другие явления разупорядочения выходят за рамки данной книги.

² Элементы симметрии куба и октаэдра идентичны, но эти полиэдры отличаются расположением граней.

³ Форму огранки, возникающую в процессе роста в тех или иных условиях, не следует смешивать с понятием *равновесной формы кристалла*, обусловленной минимумом термодинамического потенциала (например, энергии Гиббса, если процесс идет при постоянном давлении и температуре) с учетом поверхностной энергии.

сталлов. Наконец, будут обсуждены примеры кристаллических структур, в которые упаковываются простые вещества (металлы и неметаллы), а также структурные типы, характерные для большинства ионных солей.

§ 15.1. СВЕДЕНИЯ ИЗ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Кристаллом называют структуру с периодической повторяемостью. Описание геометрического строения кристалла на микроскопическом уровне основано на симметрии взаимного расположения в нем частиц, под которыми подразумеваются атомные ядра и электроны. Однако частицы не занимают в твердом теле определенных положений. Напротив, вследствие квантового и теплового характера их движений можно говорить лишь об их средних координатах. Для наиболее полного описания требуется ввести *функцию плотности* $\rho(x, y, z)$, которая определяет вероятности различных положений частиц, например ядер. В газах, жидкостях и аморфных твердых телах положения ядер в пространстве беспорядочны и поэтому равновероятны, так что $\rho = \text{const}$. Свойства данных тел не зависят от выбранного направления, т. е. они представляют собой *изотропные* тела. Во многих кристаллах (*анизотропные* твердые тела) различные направления отнюдь не эквивалентны. Учитывая, что движение ядер носит характер колебаний вокруг некоторых точек, можно утверждать, что функция плотности является тройкопериодической и имеет в этих точках резкие максимумы, которые называют *узлами* кристаллической решетки⁴. Роль функции ρ может также играть электронная плотность в кристалле, поскольку ее симметрия обусловлена симметрией средних положений ядер. Заметим кстати, что дифракция рентгеновских лучей, являющаяся главным источником данных о строении кристаллов, происходит именно на неоднородностях электронной плотности.

Узлы кристаллической решетки, которые могут быть совмещены друг с другом путем некоторого преобразования симметрии, называются *эквивалентными*. Основными операциями симметрии, характеризующими пространственную периодичность кристалла и присущими всем правильным кристаллам, являются *трансляции*, т. е. параллельные переносы на определенные расстояния в определенных направлениях. При этом отвлекаются от наличия у кристаллов внешних граней и представляют их бесконечно протяженными. Наряду с трансляциями может иметь место симметрия по отношению к поворотам и зеркальным отражениям: 1) оси симметрии; 2) плоскости симметрии; 3) зеркально-поворотные оси. Эти свойства присущи и телам конечных размеров, таким как молекулы. С помощью чисто геометрических соображений можно показать, что кристаллическая решетка может обладать осями симметрии только 2-го, 3-го, 4-го и 6-го порядков. Комбинация трансляций с первыми двумя операциями приводит к появлению особых элементов симметрии: 4) *винтовые оси*; 5) *плоскости зеркального скольжения*. Первый из них представляет собой сочетание поворота на некоторый угол вокруг оси с параллельным переносом вдоль этой же оси. Второй элемент возникает в том случае, когда решетка совмещается сама с собой при отражении в некоторой плоскости и одновременном переносе на некоторое расстояние в некотором направлении, лежа-

⁴ Вообще говоря узлы решетки, как и сама решетка, являются чисто геометрическим понятием, и не обязательно должны совпадать с положением атомов.

щем в данной плоскости. Другие способы комбинирования не дают новых элементов симметрии.

В общем случае кристаллическая решетка может обладать *тремя* независимыми трансляционными периодами, которые можно изобразить векторами, не лежащими в одной плоскости. Всегда можно выбрать три *основных периода* $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ и $\vec{a}_3$ таким образом, чтобы любой другой период выражался через них формулой

$$\vec{a} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3, \quad (15.1)$$

где n — любые целые числа, включая нуль.

Если в любом кристалле выбрать какой-либо узел и откладывать от него в соответствующих направлениях три основных периода решетки, то построив на образующихся векторах параллелепипед, получим *элементарную ячейку* (рис. 15.1). Вся решетка построена из таких плотно упакованных совершенно одинаковых параллелепипедов, в вершинах которых находятся эквивалентные узлы. Совокупность всех таких узлов, получающихся путем всевозможных параллельных переносов, называют *решеткой Бравэ*. Она не включает в себя всех вообще узлов кристаллической решетки, так как элементарная ячейка может содержать другие узлы, в том числе не эквивалентные тем, на которых построена данная решетка Бравэ. Если же элементарная ячейка состоит только из атомов, находящихся в вершинах параллелепипедов, то ее называют *примитивной*. Выбрав в качестве отправной точки другой узел, не принадлежащий данной решетке Бравэ, можно получить другую решетку, которая полностью идентична первой, но смещена относительно нее в определенном направлении на определенное расстояние, не равное периоду решетки. Таким образом, реальный кристалл представляет собой совокупность идентичных решеток Бравэ, встроенных друг в друга. Благодаря этому симметрия реального кристалла в общем случае отличается от симметрии его решетки Бравэ. На рис. 15.2 изображен фрагмент кубической решетки, состоящей из молекул C_{60} . Фрагмент принадлежит только одному слою молекул. Для простоты будем полагать, что молекулы ориентированы одинаково⁵. Поскольку расстояние между молекулами намного больше внутримолекулярных межъядерных расстояний, при трансляциях на величину, кратную a ни один из углеродных атомов отдельной молекулы, не перейдет в атом, принадлежащий этой же молекуле. С геометрической точки зрения кристалл C_{60} состоит из 60 одинаковых решеток Бравэ, сдвинутых друг относительно друга.

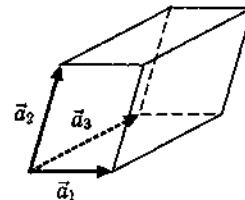


Рис. 15.1. Элементарная ячейка с периодами $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ и $\vec{a}_3$

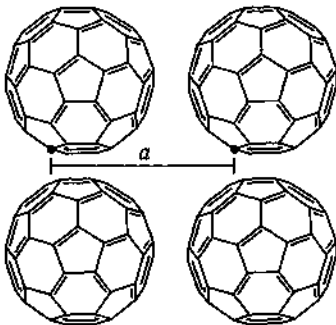


Рис. 15.2. Молекулы C_{60} в кубической решетке фуллерена

Выбор основных периодов решетки может быть сделан бесчисленным числом способов. Соответственно этому неоднозначен и выбор элементарной ячейки, по

⁵ В действительности при температурах, выше определенной точки молекулы C_{60} в кристалле способны вращаться вокруг своего геометрического центра, и их можно рассматривать как узлы в кубической структуре.

определению построенной на основных периодах. На рис. 15.3 в целях простоты и наглядности это проиллюстрировано на примере двумерной решетки. Хотя форма элементарных ячеек может отличаться, все они имеют *одинаковый объем* и содержат по одному из узлов каждой из решеток Бравэ, которые можно построить для данного кристалла. В этом можно убедиться разными путями, в том числе геометрически. Соотношения между векторами, на которых построены параллелограммы ячеек (в трехмерном случае это были бы параллелепипеды), соответствуют формуле (15.1). Легко видеть, например, что

$$\begin{cases} \vec{a}'_1 = 2\vec{a}_1 + \vec{a}_2, \\ \vec{a}'_2 = \vec{a}_1 + \vec{a}_2, \end{cases} \quad \begin{cases} \vec{a}''_1 = \vec{a}_1, \\ \vec{a}''_2 = -\vec{a}_1 + \vec{a}_2. \end{cases}$$

При подсчете числа атомов того или иного сорта, входящих в состав элементарной ячейки, надо иметь в виду, что те атомы, которые находятся в вершинах ячейки или на ее гранях, принадлежат ей лишь частично. Рассмотрим, например, ячейку в верхнем левом углу на рис. 15.3. От каждого атома, изображенного черным кружком, надо взять $1/4$ часть, а от атомов на границах в виде светлых кружков — $1/2$ часть. Один атом второго сорта полностью принадлежит ячейке. Таким образом, ячейка содержит один черный и два светлых атома. Состав кристалла можно выразить отношением 1 : 2.

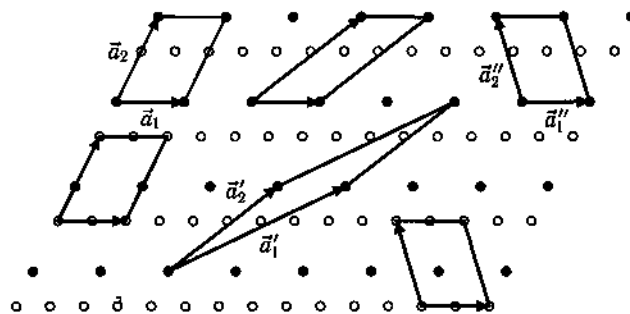


Рис. 15.3. Способы выбора элементарной ячейки

Из предыдущего видно, что решетка Бравэ представляет собой, образно говоря, «каркас» кристалла. Как и весь кристалл, она обладает трансляционной симметрией. Следующий этап детального описания структуры кристалла состоит в определении симметрии решетки Бравэ по отношению к поворотам и отражениям, т. е. ее принадлежности к определенной *точечной группе симметрии*. На этом основано отнесение кристалла к той или иной *кристаллической системе* или *сингонии*. В каждой решетке Бравэ любой ее узел является, очевидно, центром инверсии. Если другие элементы отсутствуют, то решетка имеет точечную группу симметрии C_i , и ее относят к *триклинной* системе (табл. 15.1). Данная система имеет наименее симметричную решетку Бравэ из всех возможных; ее узлы расположены в вершинах параллелепипедов с произвольными ребрами и углами. Следующие сингонии возникают при добавлении новых элементов симметрии. Оказывается, что возможно выделить *семь* различных кристаллических систем, которым соответствуют *четырнадцать* типов решеток Бравэ. Из таблицы ясно, какими параметрами характеризуется каждая сингония и как между ними распределяются решетки различного типа. Там же указана точечная группа, к которой относится

каждая кристаллическая система. Все сингонии имеют примитивные элементарные ячейки. Решетки, отличные от примитивных, могут получаться в результате добавления новых узлов, которые располагаются либо в центре параллелепипеда, либо в центрах его граней (всех или только в основаниях).

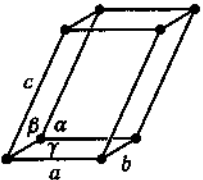
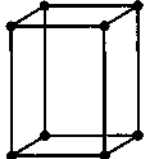
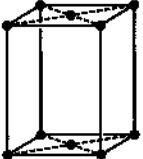
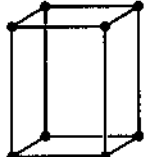
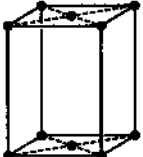
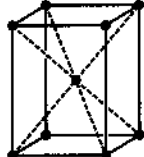
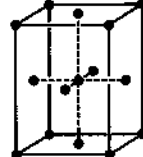
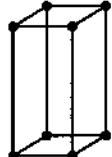
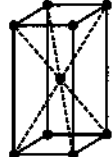
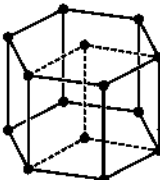
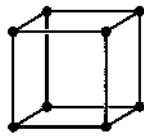
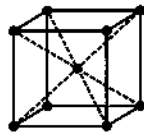
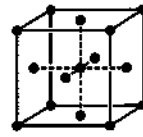
Решетка гексагональной системы для наглядности изображена в виде правильной шестигранной призмы, но ячейка решетки Бравэ представляет собой, как и следует, параллелепипед. Укажем также, что показанные в таблице ячейки обладают всеми элементами симметрии соответствующей системы, но далеко не все они являются элементарными. К таковым относятся только примитивные ячейки. Остальные построены на периодах трансляции, не являющихся основными. Так в ячейках типа I и F, принадлежащих кубической сингонии, длина ребра куба не равна основному периоду решетки. В качестве основного периода решетки ОЦК (объемно-центрированной кубической) можно выбрать расстояние от вершины куба до его центра, а решетки ГЦК (гранецентрированной кубической) — расстояние от вершины до центра любой грани.

Кристаллические системы располагают в порядке повышения общей симметрии решетки Бравэ, что и сделано в табл. 15.1. Как правило, решетка низшей системы может быть переведена в решетку высшей системы уже посредством сколь угодно малой деформации. Например, при удлинении ребра куба c в кубической решетке она превратится в решетку тетрагональной системы в виде прямой призмы с квадратным основанием. Единственным исключением является гексагональная решетка, для перевода которой в ромбоэдрическую систему более низкой симметрии требуется переместить некоторые узлы на конечные расстояния.

Следующий способ классификации кристаллической структуры связан со свойствами кристалла как макроскопического сплошного тела. Речь идет о том, что благодаря симметрии микроскопической структуры некоторые направления в кристалле могут оказаться эквивалентными, и возникает вопрос о *симметрии направлений*. Многие физические явления, такие как распространение электромагнитных волн, тепловое расширение, деформация под действием внешних сил, поляризация в электрическом поле и т. п. происходят по-разному в зависимости от выбранного направления. В этом проявляется *анизотропия* кристалла. Трансляционная симметрия при этом не играет роли, так как параллельный сдвиг не меняет направления. Таким образом, симметрия направлений определяются только совокупностью осей и плоскостей симметрии кристалла. Классификация кристаллов по данным признакам обуславливает отнесение кристаллической структуры к различным *кристаллическим классам*. В соответствии с указанными типами элементов симметрии, которые принимаются во внимание, каждый класс, как и сингония, должен характеризоваться определенной точечной группой симметрии.

Как уже говорилось, решетка реального кристалла может быть представлена в виде совокупности вмонтированных друг в друга геометрически идентичных решеток Бравэ с началом в узле определенного сорта и определенного расположения. Отсюда вытекает, что симметрия кристалла может отличаться от симметрии его решетки Бравэ. Добавление к решетке Бравэ новых узлов может привести только к исчезновению некоторых плоскостей или осей симметрии, а не появлению новых. В крайнем случае, симметрия останется той же. На этом основан способ отнесения определенного класса к той или иной сингонии. Приведем следующий пример. Любая решетка Бравэ симметрична относительно операции инверсии C_i , поскольку

Таблица 15.1. Кристаллические системы

Сингония	Тип решетки			
	Примитивная (P)	Базоцентриро- ванная (C)	Объемно-цент- рированная (I)	Гранецентриро- ванная (F)
Триклинная C_1 $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$				
Моноклинная C_{2h} $a \neq b = c$ $\alpha = \gamma \neq \beta$				
Ромбическая D_{2h} $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Ромбоэдрическая (тригональная) D_{3d} $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$				
Тетрагональная (квадратная) D_{4h} $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Гексагональная D_{6h} $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$				
Кубическая O_h $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				

вдоль ребер ячейки всегда имеется узел, находящийся на том же расстоянии от выбранного узла, но в противоположном направлении. Пусть для определенности это будет ячейка, относящаяся к триклинной сингонии. Если теперь в такую ячейку поместить еще по одному атому, то исчезает и этот единственный элемент симметрии, так что полная решетка будет соответствовать точечной группе C_1 — самому низкосимметричному классу (отсутствует, какая бы то ни была, симметрия).

Распределение кристаллических классов по сингониям строится в соответствии со следующим принципом: каждый класс должен быть отнесен к наименее симметричной из всех систем, в которых он содержится. Не вдаваясь в подробности этой процедуры, приведем лишь конечные результаты. Анализ показал, что всего можно выделить 32 класса. Распределение этих классов по кристаллическим системам показано в табл. 15.2. В каждом ряду последний класс является наиболее симметричным; его точечная группа содержит все элементы симметрии соответствующей кристаллической системы (*голоэдрические классы*).

Таблица 15.2. Кристаллические классы

Сингония	n^*	Классы**
Триклинная	6	$C_1(1)$, $C_i(1)$
Моноклинная	4	$C_s(4)$, $C_2(3)$, $C_{2h}(6)$
Ромбическая	3	$C_{2v}(22)$, $D_2(9)$, $D_{2h}(28)$
Тетрагональная	2	$S_4(2)$, $D_{2d}(12)$, $C_4(6)$, $C_{4h}(6)$, $C_{4v}(12)$, $D_4(10)$, $D_{4h}(20)$
Ромбоэдрическая	2	$C_3(4)$, $S_6(2)$, $C_{3v}(6)$, $D_3(7)$, $D_{3d}(6)$
Гексагональная	2	$C_{3h}(1)$, $D_{3h}(4)$, $C_6(6)$, $C_{6h}(2)$, $C_{6v}(4)$, $D_6(6)$, $D_{6h}(4)$
Кубическая	1	$T(5)$, $T_h(7)$, $T_d(6)$, $O(8)$, $O_h(10)$

* Минимальное число геометрических величин, необходимых для определения решетки.

** В скобках стоит число пространственных групп, относящихся к каждому классу.

Описание полной симметрии кристаллической решетки включает перечисление трансляционных периодов, всегда совпадающих с периодами решетки Браве, и элементы симметрии, связанные с поворотами и отражениями. Сочетание параллельных переносов с поворотами и отражениями приводит к появлению новых элементов симметрии — плоскостей, сдвинутых относительно основных на половину периода решетки, плоскостей зеркального скольжения и винтовых осей. Эти элементы также должны быть указаны в характеристике группы. В результате истинная симметрия решетки характеризуется *пространственной группой*, содержащей все независимые элементы симметрии. Все группы распределены по классам (табл. 15.2). Всего существует 230 пространственных групп, которые были впервые найдены и описаны Е. С. Федоровым. Этот вид симметрии влияет на свойства кристалла, непосредственно связанные с расположением атомов в его решетке и поэтому, в отличие от симметрии направлений, может быть назван микроскопическим. Истинная симметрия определяет рассеяние рентгеновских лучей кристаллом, которое используется в структурных исследованиях, в том числе для определения межъядерных расстояний.

Все сказанное до сих пор в текущем разделе относилось к кристаллам со *стро-го* периодической структурой. В этих рамках чисто геометрические причины приводят, как мы знаем, к невозможности существования кристаллографических осей 5-го порядка. Однако в природе существуют кристаллы, не укладывающиеся в

указанные рамки. К ним относятся так называемые *несоизмеримые фазы*. Для таких кристаллов любая функция пространственных координат $f(x, y, z)$, пригодная для описания трансляционных свойств решетки⁶, является не периодической, а *условно периодической*. Это приводит к тому, что периодические свойства будут характеризоваться не тремя независимыми периодами трансляции, а большим числом периодов.

В еще большей степени в сторону от «классической» кристаллографии уводят появившиеся в последние десятилетия представления о существовании в некоторых кристаллах дополнительных периодичностей (так называемых *модуляций*), связанных с отдельными группами атомов. Уже более 20 лет существует термин «икосаэдрическая катастрофа». Первичным фактом послужило наблюдение на электронограмме закаленных сплавов Al–Mn дифракционной картины от кластеров размером до 1000 Å, имеющих *икосаэдрическую* симметрию. В результате приобрели широкое хождение такие термины как «квазирешетка», «квазикристалл», «пентагональный кристалл», «икосаэдрический кристалл». Такого рода упаковки несовместимы с истинной трансляционной симметрией кристаллов.

§ 15.2. ШАРОВЫЕ УПАКОВКИ

В простейших твердых телах — кристаллах металлов и инертных газов — структурными единицами являются отдельные атомы, причем все атомы совершенно одинаковы, а их форма наиболее близка к сферической⁷. Поэтому в таких кристаллах атомы чаще всего упаковываются как можно плотнее. Такие или близкие к ним расположения существенны и для более сложных структур, поэтому на них следует остановиться особо.

Если взять несколько одинаковых жестких шаров и уложить их на плоской поверхности наиболее тесным образом, то получится слой, в котором каждый шар соприкасается с шестью ближайшими соседями. В этой структуре можно усмотреть треугольный и гексагональный мотивы (рис. 15.4). Для получения плотнейшей шаровой упаковки (ПШУ) при добавлении следующего такого же слоя шары второго слоя должны занять углубления (*пустоты*), образующиеся в первом слое. Вокруг каждого шара имеется шесть таких пустот, но по геометрическим причинам только половина из них может быть использована шарами второго слоя. Таким образом, каждые два соседних слоя могут быть расположены один относительно другого двумя способами. Пока отсутствует третий слой, оба варианта неразличимы (учитывая, что слои не имеют границ). При наложении третьего слоя его сферы также занимают половину пустот второго слоя, но теперь для них появляются два различных набора пустот. В одном из них пустоты расположены *над шарами*

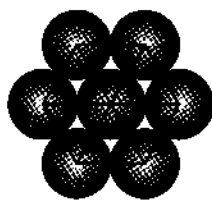


Рис. 15.4. Плотнейшее расположение одинаковых шаров на плоскости

⁶ В качестве величины, которая служит такой функцией, можно взять электронную плотность в кристалле, усредненную в каждой точке (x, y, z) по времени (но не по физически бесконечно малому объему, как это часто делается для описания пространственной зависимости тех или иных свойств сплошных сред).

⁷ Форма свободных атомов и ионов с замкнутыми электронными оболочками является в точности сферической.

первого слоя (случай 1). Второй тип пустот располагается *над пустотами* первого слоя (случай 2). В зависимости от того, какой тип пустот будет заполнен шарами третьего слоя, реализуются два способа ПШУ, которые показаны на рис. 15.5.

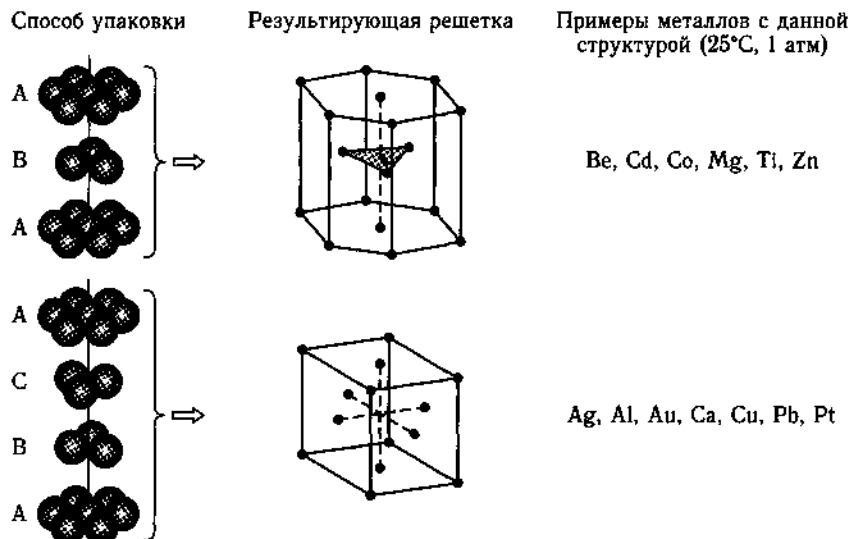


Рис. 15.5. Два случая чередования слоев при плотнейшей упаковке, приводящие к гексагональной (вверху) и кубической (внизу) решетке

В случае 1 шары третьего слоя оказываются расположенными над шарами первого слоя, т. е. третий слой в точности повторяет первый. При дальнейшей укладке последующие слои могут располагаться либо совершенно беспорядочно по отношению к нижним, либо описанный порядок будет воспроизводиться. Если обозначить слои разного типа буквами А и В, то случай 1 при упорядоченной упаковке соответствует последовательности АВАВАВ... В случае 2 шары в третьем слое займут положения над пустотами первого слоя, т. е. получается слой третьего типа (С). Порядок укладки можно выразить формулой АВСАВСАВС... Двумя наиболее важными типами упаковок, действительно обнаруженными у атомов, являются именно описанные выше последовательности.

В обоих способах доля объема, занятого шарами, одинакова и составляет 74%. Одинаково также число шаров (12), находящихся в непосредственном контакте с любым выбранным шаром. Шесть таких шаров принадлежат слою, в котором лежит выбранный шар, и по три шара в слоях по обе стороны от данного. Это можно увидеть наглядно, если представить структуры в несколько ином виде, чем на рис. 15.5 (рис. 15.6). В кристаллических и молекулярных структурах число ближайших одинаковых соседей, окружающих некоторый центр, и расположенных на равном от него расстоянии, называется *координационным числом* (КЧ). Таким

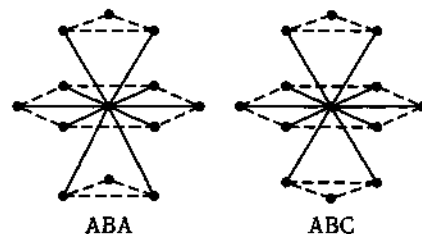


Рис. 15.6. Два способа расположения шаров в соседних слоях при плотнейшей упаковке

образом, в любой ПШУ $KЧ = 12$. Однако образующиеся решетки принадлежат различным кристаллическим системам. Тип АВАВАВ соответствует гексагональной системе и называется гексагональной плотнейшей упаковкой (ГПУ), а тип

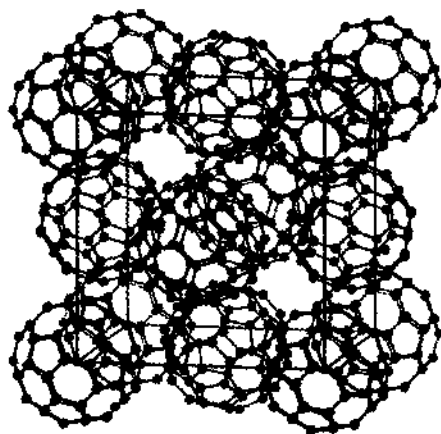


Рис. 15.7. Плотнейшая упаковка в твердом фуллерене C_{60}

АВСАВСАВС — кубической системе и носит название кубической плотнейшей упаковки (КПУ). По той причине, что из трех возможных видов решеток, относящихся к кубической сингонии (см. табл. 15.1), случаю КПУ отвечает гранецентрированная решетка, упаковку АВСАВСАВС называют также гранецентрированной кубической (ГЦК). Кубическая симметрия проявляется менее наглядно, чем гексагональная. Однако ее легко обнаружить с помощью трехмерной модели из шаров: если удалить некоторые сферы, то можно обнажить плоскости, в упаковке. Большинство металлов также обладают структурами ПШУ. Это объясняется не только сферической формой атомов, но и тем, что металлы не склонны образовывать в кристалле ковалентных

связей, характеризующихся, как мы знаем, направленностью. Для металлического типа связи такое свойство выражено слабо. Следствием ПШУ является высокая плотность многих металлов.

Интересным примером ПШУ молекул (а не атомов!) является фуллерит C_{60} (кристаллический фуллерен). Данные экспериментов по дифракции нейтронов и рентгеновских лучей показывают, что молекулы C_{60} при комнатной температуре кристаллизуются в структуру ГЦК с постоянной решетки $a = 1417$ пм (рис. 15.7). Это, несомненно, связано с уникальной формой молекул C_{60} , имеющей замкнутый углеродный каркас почти сферической формы. Впоследствии при измерениях в спектрах ЯМР на ядрах ^{13}C обнаружено, что значения химического сдвига узкого синглета является одним и тем же (143 м.д.), как в растворе, так и в кристалле. В сочетании с результатами опытов по рассеянию нейтронов и спиновому резонансу на μ -мезонах это привело к выводу, что молекулы C_{60} в кристалле находятся в состоянии почти свободного вращения с тремя степенями свободы. Усреднение координат атомов углерода по вращательному движению делает молекулы еще более похожими на сферы.

Незаполненное пространство в ПШУ составляет 26% от полного объема структуры. Поэтому между сферами можно разместить еще и другие сферы меньшего размера, что и осуществляется в ряде твердых тел. Размеры и расположение пустот представляет интерес, поскольку модель жестких шаров может быть использована для описания структур, более сложных, чем чистые металлы или твердые благородные газы, таких как сплавы или ионные кристаллы. Существуют пустоты двух видов (рис. 15.8), которые называют по числу и позициям атомов решетки, расположенных вокруг них.

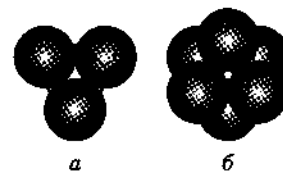


Рис. 15.8. Два вида пустот при плотнейшей упаковке: а) тетраэдрическая пустота; б) октаэдрическая пустота

1. *Тетраэдрические пустоты* — промежутки между тремя соприкасающимися сферами в одном слое и сферой следующего слоя, размещенной во впадине, образованной тремя первыми. Центры этих четырех сфер образуют правильный тетраэдр. В ПШУ, содержащей N атомов, число тетраэдрических пустот равно $2N$. Различают два типа таких пустот, расположение которых показано на рис. 15.9. В одном из них вершина тетраэдра направлена вниз (T_1), а в другом — вверх (T_2). Если радиусы шаров равны r , то максимальный линейный размер пустоты таков, что ее может занять сфера с максимальным радиусом $r_{\text{тетр}} = 0,225r$. Это чисто геометрический результат; в реальных кристаллах размер частицы, занимающей пустоту, лежит в некотором малом диапазоне и зависит от общей жесткости структуры.

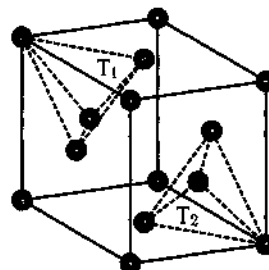


Рис. 15.9. Два типа тетраэдрических пустот

2. *Октаэдрические пустоты* образуются между двумя повернутыми один относительно другого на угол 60° треугольниками из шаров в соседних слоях. В решетке КПУ–ГЦК-центры любых четырех соседних сфер в одном из слоев вместе с центрами двух сфер, соприкасающихся со всеми четырьмя сферами (одна из них находится в слое выше данного, а другая — в слое ниже данного), образуют вершины правильного октаэдра. Наглядно это можно увидеть, рассмотрев гранецентрированную ячейку: одна из пустот находится в центре куба и видно, что она окружена шестью узлами. Размер октаэдрической пустоты существенно больше, чем тетраэдрической: $r_{\text{тетр}} = 0,414r$. Число же таких пустот вдвое меньше: на каждый шар упаковки приходится одна пустота, т.е. в решетке из N атомов имеется N октаэдрических пустот. Пустоты с КЧ = 6 имеются и в структуре ГПУ, но в этом случае окружающие сферы не расположены в вершинах правильного октаэдра. Легко показать, что каждый узел в плотноупакованной структуре окружен восемью тетраэдрическими и шестью октаэдрическими пустотами.

Обратимся теперь к шаровым упаковкам, не являющимся плотнейшими. На рис. 15.10 показан слой, в котором каждый шар соприкасается не с шестью, а только с четырьмя другими шарами. При наложении следующих слоев таким образом, чтобы каждый шар оказывался точно над шаром первого слоя, получится простая (примитивная) кубическая структура. Каждый шар в такой решетке окружен шестью ближайшими соседями (КЧ = 6). Этот тип редко встречается у металлов и даже элементов вообще. При нормальных условиях единственным примером является одна из модификаций полония (α -Po). Фуллерит C_{60} , который приводился выше в качестве примера молекулярной ГЦК-решетки, при температуре 260 К испытывает фазовый переход, при котором структура становится простой кубической (низкотемпературная фаза).

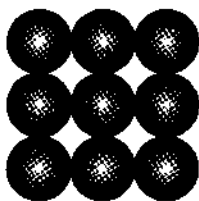


Рис. 15.10. Плотное расположение одинаковых шаров на плоскости

Ранее мы упоминали, что КПУ можно построить из плоскостей, в которых соприкасающиеся сферы уложены квадратным образом. Если же эти сферы будут распределены несколько более свободно, без контакта друг с другом, то можно получить объемно-центрированную кубическую (ОЦК) решетку. Для этого надо при правильных расстояниях добавлять такие же последовательные слои, так чтобы каждая сфера касалась че-

тырех сфер в нижнем слое и четырех — в нижнем. Это приводит к расположению с $KЧ = 8$. Такая упаковка является более рыхлой, чем плотнейшая, но ненамного: объем незанятого пространства составляет 32% от объема всей структуры вместо 26% для плотнейших. Как простую кубическую, так и ОЦК-решетку можно рассмотреть в табл. 15.1. Альтернативное описание ОЦК-решетки рассматривает ее как две простые кубические, одна из которых вложена в другую. ОЦК-решетка является одной из наиболее распространенных среди металлов: в нее упаковываются все щелочные металлы, а также Ba, Cr, W и α -Fe.

Полиморфизм и политипия. В зависимости от внешних условий (температуры, давления) одно и то же вещество может иметь различные по симметрии и структуре кристаллы. Эта способность вещества называется *полиморфизмом*, а разные кристаллические структурные формы — *полиморфными модификациями*. Их обычно обозначают греческими буквами α , β , γ , ... по мере роста температуры, при которой модификация устойчива. Явление полиморфизма весьма распространено. Почти все вещества при известных условиях могут быть получены в различных модификациях.

Политипия является частным случаем полиморфизма. Политипные модификации представляют собой варианты наложения одинаковых двумерных структур; при этом два параметра решетки неизменны, а третий меняется, оставаясь кратным постоянной величине. Структуры ГПУ- и ГЦК-металла, возникающие в зависимости от температуры, являются примером политипии. Как отмечалось ранее, упорядоченное расположение слоев не является обязательным при формировании плотноупакованной структуры. В других вариантах плотноупакованные слои могут укладываться совершенно беспорядочным образом или с повторением последовательности через несколько сотен слоев, что обуславливает возможность существования множества политипов. В термодинамике взаимные превращения кристаллических модификаций рассматриваются как фазовые переходы, которые могут быть 1-го или 2-го рода (подробно об этом см. § 23.6).

Широкое распространение полиморфизма у металлов определяется слабой направленностью металлической связи и небольшими энергетическими различиями между модификациями. Кристаллы ГПУ и ГЦК вообще эквивалентны по энергии, а переходы между плотнейшей и плотной шаровыми упаковками часто сопряжены лишь с небольшими изменениями в межатомных расстояниях, что не требует значительной энергии. Как правило, наиболее плотно упакованные фазы термодинамически более устойчивы при низких температурах, а менее плотные структуры — при более высоких температурах. Некоторые примеры приведены ниже. Переход в другую модификацию может значительно изменять не только физические свойства металла (плотность, пластичность и т. п.), но даже и химические свойства, как в случае белого и серого олова.

Железо		Олово	
α -Fe:	ОЦК, $t < 906^\circ\text{C}$, $t > 1401^\circ\text{C}$	β -Sn:	$t > 14^\circ\text{C}$, $\rho = 7,31 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$
γ -Fe:	ГЦК, $906^\circ\text{C} < t < 1401^\circ\text{C}$	α -Sn:	$t < 14^\circ\text{C}$, $\rho = 5,75 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$
β -Fe:	ГПУ, высокое давление		

Обратим внимание, что железо при температурах выше 1401°C возвращается к своей низкотемпературной α -модификации.

§ 15.3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КРИСТАЛЛАХ

Геометрическая структура кристалла не может одна определять все его свойства. Как мы узнали, твердый неон и медь имеют одинаковую решетку, но общего между ними очень мало. Отличия в большинстве физических и химических свойств кристаллов обусловлены не структурными факторами, а природой и прочностью связей между атомами. На рис. 15.11 дана классификация кристаллических веществ по этому признаку, а в табл. 15.3 приведены их важнейшие характеристики. Следует, однако, иметь в виду, что представленные там четыре главных группы представляют собой лишь предельные типы; очень многие твердые вещества не соответствуют ни одному из них, и должны рассматриваться как промежуточные случаи или как комбинация различных типов.



Рис. 15.11. Классификация кристаллов

Как можно видеть из предоставленных сведений, характер связей определяется четырьмя типами сил, удерживающих составные части кристалла. В молекулярных кристаллах этими единицами являются молекулы, связанные слабыми вандерваальсовыми силами. В некоторых соединениях, таких как вода и аммиак, большую роль играют водородные связи. В любом случае эти силы намного слабее ковалентной связи между атомами в молекулах, так что молекулы в кристаллах легко отходят друг от друга. Поэтому твердые тела такого типа мягкие и плавятся при низких температурах, никогда не превышающих 300°C . По тем же причинам молекулярные кристаллы легко растворяются в ковалентных жидкостях.

Структуры молекулярных кристаллов обычно характеризуются низкой симметрией, поскольку симметрия определяется тем, как отдельные молекулы соединения могут упаковываться друг с другом, а молекулы часто бывают некомпактными и несимметричными. Особый случай представляют вандерваальсовы кристаллы, состоящие из атомов, т. е. благородные газы, упаковка которых может быть особенно компактной и симметричной.

Прямо противоположными свойствами обладают атомные кристаллы, т. е. кристаллы с прочными ковалентными межатомными связями. Это проявляется в механических и термических свойствах таких веществ. Ярким представителем данного типа является алмаз. Он является самым твердым из известных веществ и сохраняет эту твердость до очень высоких температур (температура плавления алмаза равна 3820 K), а также полностью нерастворим практически во всех растворителях, за исключением расплавленного железа. В решетке алмаза невозможно выделить какую-либо структурную единицу, отличную от атома, так что кристалл можно

рассматривать как одну гигантскую молекулу. Атомные кристаллы сравнительно немногочисленны; обычно ими являются соединения некоторых металлов с неметаллами (например, SiC), причем и те и другие принадлежат средним группам периодической системы.

Таблица 15.3. Характеристики типов кристаллов

Тип кристалла	Характеристики	Структурные единицы	Связь	Примеры
Молекулярный	Мягкие, низкие температуры плавления, растворимы в органических жидкостях	Атомы или молекулы	Силы Ван-дер-Ваальса	Ag, I ₂ , большинство органических веществ
Металлический	Твердые, высокие температуры плавления, тягучие, ковкие, высокая тепло- и электропроводность, металлический блеск, растворимы только в жидких металлах	Ионы металлов	Делокализованный электронный газ	Cu, Na
Ионный	Твердые, хрупкие, высокие температуры плавления, растворимы в полярных растворителях, в расплавах и растворах проводят электричество	Катионы и анионы	Электростатическая	NaCl, CaF ₂
Атомный	Твердые, высокие температуры плавления, нерастворимы	Атомы	Ковалентная	Алмаз

Силы Ван-дер-Ваальса и водородные связи были рассмотрены в предыдущих параграфах. Электростатические силы и ионные кристаллы будут подробно обсуждаться в гл. 16. Здесь же остановимся на металлическом типе химической связи.

Металлическая связь занимает особое положение среди других видов химической связи. Атомы в большинстве металлов характеризуются большими координационными числами (12 в твердых щелочных металлах и 8 в щелочноземельных металлах), так что имеющихся валентных электронов (одного и двух соответственно) явно недостаточно для образования с соседями обычных ковалентных связей. С этим связано отсутствие явной направленности связи в металлах. Более выгодным является обобществление валентных электронов всех атомов в пределах целого кристалла. В результате металлические катионы оказываются помещенными в «море электронов», или, лучше сказать, в море электронной плотности, которая обеспечивает минимумы потенциальной энергии положительных ионов металла и тем самым удерживает их в равновесных положениях. Делокализованные электроны представляют собой, в сущности, газ почти свободных электронов, ограниченный объемом металла. Иными словами, электронный газ находится в потенциальном ящике с высокими стенками, так что для удаления электрона из металла требуется некоторая минимальная энергия (*работа выхода* электрона). Внутренние (невалентные) электроны в основном локализованы у своих атомов. Присутствие плотного газа подвижных электронов определяет все специфические свойства металлов — характерный блеск, электро- и теплопроводность, пластичность.

Теория электронного строения твердых тел хорошо развита. В ней рассматривается движение электронов в торо-периодическом поле положительных зарядов. Решение соответствующих уравнений приводит к понятию энергетических зон, разделенных запрещенными зонами. Для нашей цели достаточно качественного рассмотрения в рамках одноэлектронного приближения на основе тех же принципов, которые используются в теории молекулярных орбиталей. С этой точки зрения твердое тело рассматривается как бесконечно большая молекула. Зоны возникают благодаря перекрытию большого числа атомных орбиталей; АО определенного типа (s, p, d) порождают свои собственные зоны.

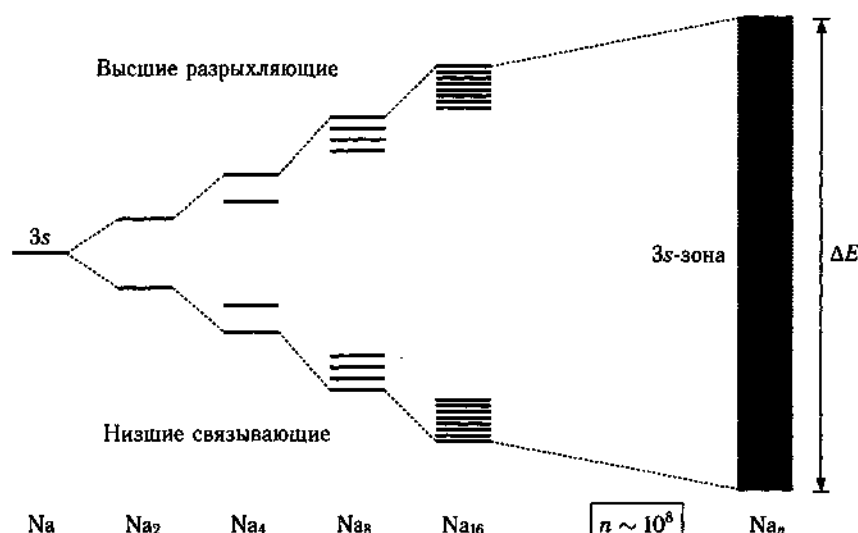


Рис. 15.12. Энергии орбиталей в линейной цепочке атомов. Показаны уровни только для четного числа атомов; при нечетном числе имеются еще уровни, соответствующие середине зоны (несвязывающие орбитали)

Процесс образования зон легко понять, рассматривая энергетические уровни МО, появляющиеся при последовательном соединении атомов в цепочку. Если сближаются всего два атома металла (например, Na), то две их валентные $3s$ -АО превращаются в две МО (связывающую и разрыхляющую) с различной энергией. При добавлении третьего атома число МО возрастает до трех. Если этот процесс продолжать, то энергетическая разность между самой высокой и самой низкой МО будет увеличиваться, но каждый раз на меньшую величину, так как каждый новый атом наиболее сильно взаимодействует только со своим непосредственным соседом. При неограниченном увеличении числа атомов эта разность стремиться к конечному пределу ΔE . В цепочке, содержащей N атомов, образуется N МО, энергии которых принадлежат указанному промежутку (рис. 15.12). МО с самой низкой энергией не имеет узловых плоскостей между соседними атомными ядрами, а МО с самой высокой энергией имеет узловую плоскость между каждой парой атомов. У МО с промежуточными энергиями число узлов последовательно возрастает на единицу по мере увеличения энергии.

В металле макроскопического размера (1 моль) число атомов порядка числа Авогадро, поэтому в цепочке $N \sim 10^8$. С учетом трехмерности кристалла плотность

состояний резко возрастает, поэтому разность энергии между ближайшими уровнями становится очень малой ($\sim 10^{-22}$ эВ). Можно сказать, что в интервале ΔE формируется почти сплошной энергетический спектр. Таким образом, зона состоит из конечного числа энергетических уровней, набор которых близок к континууму. Аналогичным образом возникают зоны, отвечающие другим АО. Если в образовании орбиталей участвуют N атомов, то в зоне могут разместиться $2N$ электронов.

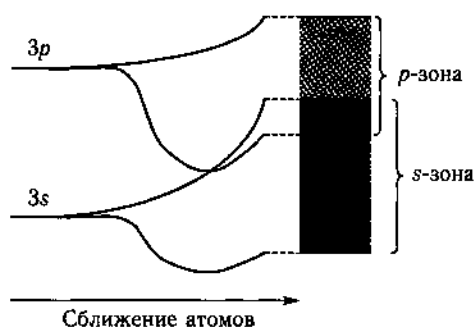


Рис. 15.13. Перекрывание энергетических зон в кристалле натрия

У одновалентных металлов вроде натрия и меди имеется один s -электрон, так что в твердом металле существует наполовину заполненная энергетическая зона, построенная из s -АО. При наложении электрического поля электронная сообщается небольшая дополнительная (кинетическая) энергия, и они начинают двигаться в направлении, противоположном полю. Это возможно потому, что в наполовину заполненной зоне имеются более высокие свободные уровни. В случае двухвалентных металлов, таких как щелочноземельные, s -зона полностью заполнена, однако

близость s -, p - и d -уровней в изолированных атомах приводит к тому, что зоны в металле могут *перекрываться* (рис. 15.13), благодаря чему электроны все же могут поглощать дополнительную энергию и переносить электричество.

Как и в молекуле, одноэлектронные состояния в кристалле, возникающие из АО, могут быть заняты электронами или вакантны. Каждый энергетический уровень электронной системы кристалла заполняется двумя электронами. Следовательно, максимально возможное число электронов в зонах, возникающих за счет перекрывания s -, p -, d -, f -, ... АО в кристалле из N одинаковых атомов, равно $2N$ (s -зона), $6N$ (p -зона), $10N$ (d -зона), $14N$ (f -зона) и т. д. Наивысшая из разрешенных зон, заполненная электронами, называется *валентной зоной* (аналог ВЗМО в молекулах). Наинизшую из незаполненных зон называют *зоной проводимости* (аналог НВМО). В зависимости от электронной структуры атомов и симметрии кристалла валентная зона и зона проводимости могут перекрывать или не перекрывать друг друга. В последнем случае между ними имеется энергетический промежуток, не имеющий никаких состояний, называемый *запрещенной зоной*.

Плотность состояний, т. е. их число, приходящееся на единичный интервал энергии, внутри разрешенных зон отнюдь не одинакова. Уровни энергии, расположенные в середине зоны, могут быть реализованы большим числом комбинаций АО, чем уровни, близкие к ее границам. На самих границах существует только один способ образования МО. Между зонами плотность состояний равна нулю — в этой области нет энергетических уровней. Описанная выше модель, которая называется *зонной теорией*, применима не только к металлам, но и вообще к любым кристаллам, в том числе из атомов разного сорта.

В соответствии с характером расположения и заполнения зон вещества являются диэлектриками (изоляторами), полупроводниками или проводниками (металлами). На рис. 15.14 показаны относительные расположения валентной зоны и зоны проводимости, а также характерная ширина запрещенной зоны (вверху) для кристаллов с различным типом связи. Заполнение зон обозначено штриховкой.

Кривые на фоне некоторых зон представляют зависимость плотности электронных состояний от энергии. Случай металла натрия обсуждался выше. Заполнение энергетических зон ковалентного кристалла рассмотрим на примере алмаза (ширина запрещенной зоны 5,7 эВ) и его структурного аналога кремния (1,12 эВ). В том и в другом случае электроны атомов C ($2s^2 2p^2$) или Si полностью заполняют валентную зону, но в кристалле алмаза переход электрона в пустую зону проводимости требует большой энергии возбуждения, которая при обычных температурах достижима только для ничтожного числа электронов, так что алмаз является хорошим изолятором. Вообще, таким свойством обладают твердые вещества, если в них присутствует достаточное количество электронов, чтобы заполнить всю валентную зону, а ширина запрещенной зоны велика. У кремния ширина запрещенной зоны примерно в пять раз меньше, поэтому кремний — полупроводник. Напомним, что $1 \text{ эВ} = 96,485 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} = 11605 \text{ К}$, так что комнатная температура соответствует всего лишь $\sim 0,03 \text{ эВ}$.

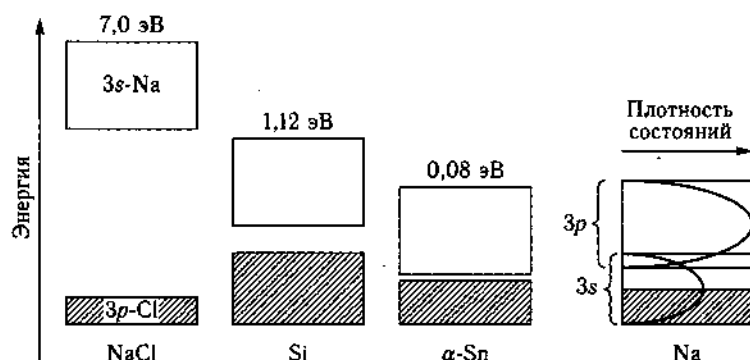


Рис. 15.14. Расположение и заполнение энергетических зон в диэлектриках (слева), полупроводниках (в середине) и металлах (справа)

В кристалле хлорида натрия N атомов Cl ($3s^2 3p^5$), находясь в контакте, образуют при перекрывании $3s$ - и $3p$ -орбиталей узкую валентную зону, состоящую из $4N$ уровней. Атомы Na ($3s^1$) также образуют свою $3s$ -зону. Эти зоны разделены очень широкой ($\sim 7 \text{ эВ}$) запрещенной зоной, причем вследствие большой электроотрицательности хлора его зона лежит значительно ниже зоны натрия. Общее число электронов равно $8N$ (7 от каждого атома Cl и по одному от каждого атома Na), и все они полностью занимают валентную зону, а зона натрия остается пустой. В представлениях теории ионной связи это отвечает переходу электронов от атомов натрия к атомам хлора и образованию ионов Na^+ и Cl^- . Большой энергетический зазор между зонами означает, что в обычных условиях кристалл NaCl не обладает электронной проводимостью.

Для некоторых простых веществ зона проводимости и валентная зона могут почти соприкасаться. Так серое олово ($\alpha\text{-Sn}$) со структурой алмаза имеет ширину запрещенной зоны всего 0,08 эВ. В этих случаях твердые тела с физической точки зрения являются полупроводниками, а с химической — *полуметаллами*.

Заметим, что резкая граница между заполненной и незаполненной электронами частями зоны имеет место только при температуре абсолютного нуля. Она отвечает энергии, называемой *уровнем Ферми*. В остальных случаях некоторая часть электронов благодаря термическому возбуждению занимает уровни выше уровня

Ферми, однако в типичных металлах плотность свободных электронов настолько высока, что при всех температурах их распределение по энергии вблизи уровня Ферми имеет вид почти вертикальной ступеньки.

Металлические сплавы. Сплавом называют твердую однородную субстанцию, получающуюся при смешивании расплавленных веществ с последующим охлаждением до затвердевания. Если металл сплавляется с другим металлом или неметаллом, но сплав сохраняет свои металлические свойства, то его можно рассматривать в качестве металла. В зависимости от степени химического взаимодействия металлов друг с другом можно выделить следующие случаи:

- 1) нерастворимы друг в друге ни в жидком, ни в твердом состоянии;
- 2) растворимы в жидком состоянии и частично растворимы в твердом; при определенном составе образуют эвтектику⁸;
- 3) неограниченно растворимы в любом состоянии;
- 4) образуют друг с другом химические соединения (*интерметаллиды*).

Приведем примеры наиболее известных сплавов, встречающихся в повседневной жизни: латунь — раствор Cu–Zn (4–50%), бронза — раствор любого элемента (кроме Zn и Ni) в меди, нержавеющая сталь — раствор Fe–Cr (> 12%).

В зависимости от способа размещения частиц различают твердые *растворы замещения* и *растворы внедрения*. Эти понятия имеют силу не только для металлических, но и вообще для твердых растворов. Если размеры атомов двух металлов сравнительно мало отличаются, атомы одного металла могут замещать атомы другого в его кристаллической решетке. При этом образуется сплав, кристаллическая структура которого остается такой же, как одного из входящих в его состав металлов. У сплавов такого типа часто возможны любые составы, причем изменение состава не вызывает резких изменений свойств сплава (случаи 2 или 3 из перечисленных выше). В твердых растворах внедрения атомы растворяемого металла занимают междоузлия (пустоты) в решетке металла-растворителя. Чаше всего это возможно, когда размер атомов одного из компонентов не превышает 2/3 от размера частиц другого. Данная классификация не является универсальной, поскольку при упорядоченном внедрении атомов в междоузлия этот процесс может рассматриваться как замещение части атомов в другой структуре, отличной от структуры металла, в котором происходит растворение.

Растворимость металлов в твердом состоянии (максимально возможная концентрация одного металла в другом) и характер образующегося продукта зависит не только от геометрических свойств, но и от электронного строения исходных металлов, в частности от количества электронов во внешней оболочке. При дефиците электронов металлы с валентной оболочкой s^1 (K, Ag, Cu) способны принимать некоторое количество добавочных электронов без изменения структуры и металлических свойств, так как валентная зона заполнена только наполовину. Растворение золота (Au, s^1) в серебре не будет изменять эту долю, поэтому золото и серебро растворяются друг в друге неограниченно. Если в серебре растворять металл кадмий (Cd) с электронной конфигурацией s^2 , то нетрудно подсчитать, что для достижения предельного заполнения зоны требуется 50% молярная концен-

⁸ Эвтектический состав отвечает наиболее низкой температуре плавления, причем вещество плавится полностью, без остатка твердой фазы. Этот и смежные вопросы рассматриваются в § 22.6.

трация кадмия. При полном завершении валентной зоны металл потеряет прежние свойства; он уже может иметь другую структуру и другой тип связи в кристалле, например, с заметной долей ковалентной или ионной составляющей. В реальности растворимость Cd в серебре составляет 40 мол. %. Важное значение для растворимости имеет также тип внешней электронной оболочки металла, поскольку формирование зон возможно лишь при условии энергетического и пространственного соответствия перекрывающихся АО (как и в молекулах!).

Помимо перечисленных типов растворов существуют сплавы, которые имеют структуру, отличную от структур составляющих металлов. Часто эти структуры не имеют ничего общего со структурами исходных металлов. При этом сплавы имеют более определенный состав, т. е. узкую область гомогенности. Такие продукты взаимодействия металлов надо рассматривать как истинные химические соединения, и их называют *интерметаллидами*. Так, например, известен сплав молибдена (Mo) с алюминием (Al), представляющий собой объемно-центрированную решетку, в которой структурными единицами являются группы MoAl_{12} . Вокруг каждого атома молибдена в вершинах почти правильного икосаэдра размещаются двенадцать атомов алюминия (рис. 15.15). Такое расположение возможно благодаря тому, что центральный атом по размеру несколько меньше, чем атомов в координационном окружении. Можно привести другие примеры интерметаллидов: CuZn (β -латунь), MgZn_2 , Mg_2Pb , Cu_3Au , $\text{Na}_5\text{Zn}_{21}$. Большинство таких соединений имеет металлический тип связи, но есть и такие, где наблюдается существенная доля ионного характера (Mg_2Si , Mg_2Ge). Приписываемые интерметаллидам химические формулы отражают предельный состав бинарной системы металл — металл на изоплотах⁹ фазовых диаграмм.

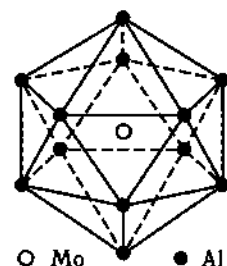


Рис. 15.15. Координационный полиэдр группы MoAl_{12}

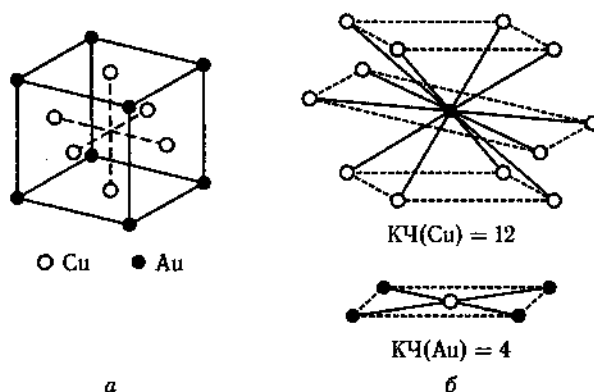


Рис. 15.16. Строение решетки (а) и координация атомов (б) в интерметаллиде Cu_3Au

Рассмотрим еще структуру Cu_3Au (рис. 15.16). Атомы золота занимают вершины куба, а атомы меди располагаются в центрах его граней. Если бы атомы были

⁹Вертикальные линии на фазовой диаграмме состав — температура или состав — давление, отвечающие определенному брутто-составу системы (см. § 22.6).

одинаковыми, то мы имели бы дело с плотноупакованной кубической решеткой с координационным числом двенадцать. В данном случае каждый атом золота окружен 12-ю атомами меди, а каждый атом меди 4-мя атомами золота. Это становится особенно видно, если ту же самую решетку представить несколько иным способом, показанным на рис. 15.16, б.

§ 15.4. СТРОЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ-НЕМЕТАЛЛОВ

В данном разделе мы рассмотрим кристаллическую структуру простых веществ из элементов-неметаллов на примере бора (В), углерода (С), фосфора (Р) и серы (S). Эти вещества, в отличие от таких типичных неметаллов, как азот, кислород и фтор, обладают представительным набором твердых аллотропных модификаций. Каждая из них устойчива в определенном диапазоне температуры и давления, причем для одного и того же элемента кристаллы могут быть как молекулярными, так атомными, т. е. относиться к кристаллам с разным типом химической связи. Одна из причин этого многообразия заключается в соотношении между прочностью одинарных и кратных связей между атомами элементов. Сравним, например, данные характеристики для пар азот-фосфор и кислород-сера, представляющих элементы 15-й и 16-й групп соответственно. Энтальпии разрыва связей

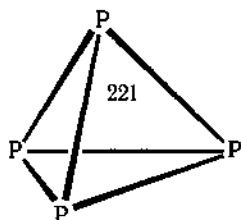


Рис. 15.17. Молекула фосфора

$P-P$ и $N-N$ составляют 201 и 163 кДж · моль⁻¹, а для тройных связей $P \equiv P$ и $N \equiv N$ эти величины равны 481 и 945 кДж · моль⁻¹ соответственно. Легко подсчитать, что для фосфора энергетически выгоднее образовать в одной молекуле P_4 шесть обычных связей (рис. 15.17), чем две тройные связи в двух молекулах P_2 . В случае азота энергетически предпочтительнее второй способ. Этим объясняется тот факт, что фосфор существует в виде молекул P_4 , а азот в виде молекул N_2 . Те же различия наблюдаются у кислорода и серы. Энтальпия одинарной связи $S-S$ (263 кДж · моль⁻¹) больше, чем связи $O-O$ (142 кДж · моль⁻¹), но кислород

образует в молекулах O_2 значительно более прочные двойные связи $O=O$ (498 кДж · моль⁻¹), чем сера в молекулах S_2 (431 кДж · моль⁻¹). Вследствие этого элементарная сера склонна образовывать кольца или цепи атомов¹⁰ с одинарными связями, а кислород существует в форме двухатомных молекул. Кроме того, катенация серы приводит к образованию многоатомных анионов S_3^{2-} и S_5^{2-} , в то время как у кислорода стабилен только пероксид-ион O_2^{2-} .

Бор существует в виде несколько тугоплавких полиморфных модификаций. Во всех кристаллах с известным строением структурной единицей являются кластеры B_{12} , имеющие форму почти правильного икосаэдра — полиэдра, которого имеется 12 вершин, а все 20 граней представляют собой равносторонние треугольники. Каждый атом бора внутри икосаэдра ковалентно связан с другими пятью атомами, несмотря на то, что в электронной структуре бора есть только три валентных электрона. Химические связи в кластере B_{12} делокализованы и их надо рассматривать как трехцентровые двухэлектронные связи (обозначение 3с-2е).

Как низкотемпературная (α) и высокотемпературная модификация (β) относится к ромбоэдрической системе. При обычных условиях (комнатные темпера-

¹⁰ Процесс образования цепей называется *катенацией* (от лат. *catena* — цепь).

туры и атмосферное давление) устойчива β -модификация, но α -модификация имеет более простое строение. Форма блоков B_{12} близка с сферической, поэтому в α -ромбоэдрической структуре они образуют решетку, близкую к кубической плотнейшей упаковке. Однако эти структурные единицы связаны между собой прочными ковалентными связями B—B (рис. 15.18), поэтому кристалл представляет собой бесконечную ковалентную решетку, т. е. относится к атомным кристаллам. Благодаря этому кристаллический бор имеет высокую твердость, высокую температуру плавления (2453 К) и весьма выраженную химическую инертность. Без нагревания бор непосредственно реагирует только с фтором.

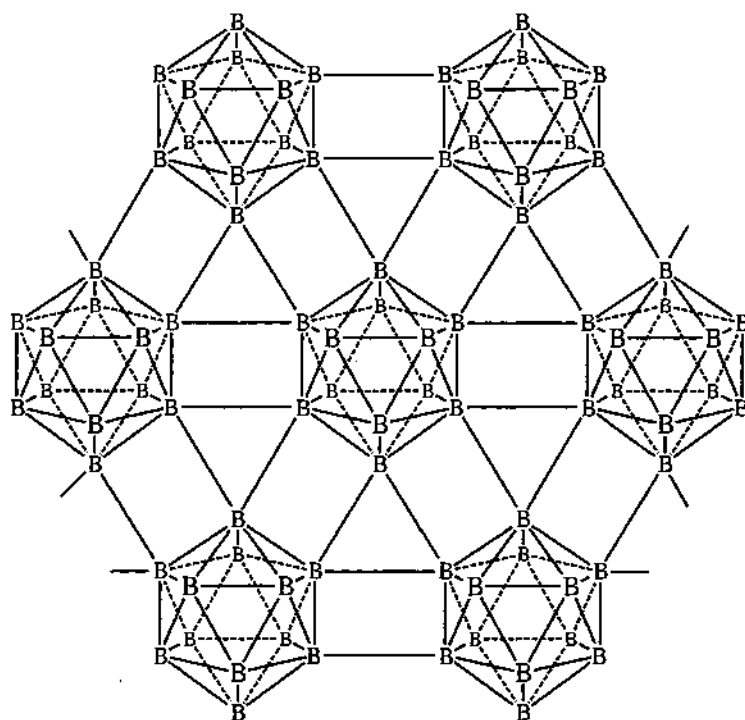


Рис. 15.18. Фрагмент решетки α -ромбоэдрического бора

Решетка β -ромбоэдрического бора построена из сфероподобных кластеров B_{84} . В центре этой сложной частицы находится икосаэдр B_{12} , над каждой вершиной которого находится еще по одному атому бора, так что образуется структура из двух кластеров B_{12} . Весь этот блок располагается внутри замкнутого каркаса B_{60} , аналогичного углеродному скелету фуллерена C_{60} . Таким образом, основную структурную единицу β -модификации объединяются общим названием *углеродные материалы*, в том числе аморфный углерод. Большинство из них являются не вполне чистыми веществами. Каменный уголь, например, представляет собой смесь большого числа компонентов сложного строения, в которых присутствуют кольца, подобные бензольным. Многие из этих колец соединены между собой мостиками из атомов серы или кислорода, и имеют в качестве заместителей гидроксильные группы ($-\text{OH}$), аминогруппы ($-\text{NH}_2$), кислород ($=\text{O}$). Когда уголь нагревают в отсут-

ствие воздуха, сравнительно тяжелые плоские элементы структуры отщепляются. Из можно отогнать, собрать и разделить. При высоких температурах перегонки образуются малые молекулы, в том числе монооксид углерода CO и метан CH_4 . Остаток после сухой перегонки каменного угля называют *коксом*. Его получают путем нагревания угля сначала при $350\text{--}500^\circ\text{C}$, а затем при температуре около 1000°C . Кокс представляет собой главным образом углерод с примесями неорганических веществ и остаточных летучих соединений.

Углеродные материалы, которые имеют определенную структуру, и которые можно назвать его аллотропными модификациями, составляют сравнительно небольшую группу. В соответствии с характерными состояниями гибридизации валентных орбиталей атомы углерода могут соединяться в полимерные образования координационной (sp^3), слоистой (sp^2) и линейной (sp) структуры. Этому отвечают три типа простых веществ с полностью или частично атомными решетками: алмаз, графит и карбин.

В алмазе (от греч. *adamas* — несокрушимый) каждый атом образует эквивалентные σ -связи с четырьмя соседними, расположенными по вершинам правильного тетраэдра (рис. 15.19). Такая координация соответствует гранецентрированной кубической решетке, но в силу ярко выраженного ковалентного характера связывания говорить о плотнейшей упаковке не приходится. Прочность и направленность

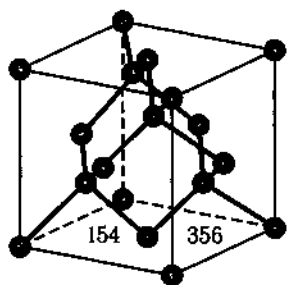


Рис. 15.19. Кристаллическая структура алмаза

σ -связей обуславливает исключительную твердость кристалла, его прозрачность и свойства как диэлектрика. Естественная огранка кристаллов алмаза обычно имеет форму октаэдра, ромбододекаэдра, куба или тетраэдра.

Стандартной формой углерода, т. е. самой стабильной при стандартных условиях, является графит. Хотя переход алмаза в графит при обычных температурах и давлениях термодинамически выгоден (энергия Гиббса перехода $\Delta_r G^\circ = -2,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), он практически невозможен по кинетическим причинам, так как связан с необходимостью предварительного разрыва прочных связей C—C в кристалле алмаза. Кристаллическая структура графита представляет собой совокупность бесконечных

слоев толщиной в один атом, расположенных параллельно друг другу. Каждый слой состоит из шестичленных углеродных колец правильной формы, имеющих общие химические связи. Каждый шестиугольник (гексагон) находится в окружении шести таких же шестиугольников. Такие двумерные образования, которые по существу являются макромолекулами, называют *графеновыми листами*. Химические σ -связи в кольцах, образованные sp^2 -гибридными орбиталями, и составляющие σ -каркас листа, дополняются π -связью за счет четвертого электрона каждого атома C , что стабилизирует макромолекулу. π -Связь делокализована в пределах всего листа, т. е. π -электроны принадлежат сразу всему слою.

Углеродные атомы каждого графенового листа расположены против центров шестиугольников, находящихся в соседних слоях (нижнем и верхнем). Положение слоев повторяется через один, а каждый слой сдвинут относительно другого на расстояние 142 пм , равное длине связи C—C (рис. 15.20). Кристаллическая решетка принадлежит к гексагональной сингонии. Описанная конфигурация легко объясняется тем, что при расположении атомов в соседних слоях непосредственно друг

под другим максимумы электронной плотности, даваемой π -системой, находились бы на меньшем расстоянии¹¹, что невыгодно энергетически. Углеродные слои удерживаются вместе в основном межмолекулярными связями, близкими к силам Ван-дер-Ваальса, которые намного слабее ковалентных ($17 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ по сравнению с $716 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ в кольцах). Таким образом, кристаллы графита имеют смешанный тип связи.

Слоистая структура *графита* и большое отличие в энергиях связи по разным направлениям определяют его специфические свойства, прежде всего, сильную анизотропию. Проводимость монокристалла, например, вдоль и поперек углеродных плоскостей отличается в сотни раз! В первом случае она близка к металлической, и обусловлена наличием делокализованной π -электронной системы. С точки зрения простой зонной теории подвижные электроны находятся в наполовину заполненной π -зоне. Учитывая небольшую ширину запрещенной зоны, можно сказать, что в направлении, параллельном плоскостям, графит является полуметаллом. Также имеет место анизотропия теплопроводности: отношение коэффициентов теплопроводности во взаимно перпендикулярных направлениях составляет около пяти. Температурный коэффициент линейного расширения отрицателен (до 427°C) в направлении базисных плоскостей, т. е. кристалл сжимается, и положителен в перпендикулярном направлении, причем в последнем случае он в 20 раз больше по абсолютной величине. Легкостью скольжения графитовых слоев друг относительно друга объясняется мягкость графита, его смазочные качества. Не будет преувеличением сказать, что алмаз и графит — существенно различные вещества.

Структурные отличия графита сказываются и на некоторых химических свойствах. Большое расстояние между графеновыми плоскостями позволяет атомам или небольшим молекулам внедряться в это пространство с образованием *интеркалатов* или *соединений включения*. Узкая запрещенная зона приводит к тому, что графит может выступать при этом как донор и как акцептор электронов. Широко известными соединениями такого рода являются интеркалаты графита и щелочных металлов. Например, атомы натрия, проникая в пространство между слоями, отдают электроны графеновым листам, превращаясь в катионы Na^+ . Способ размещения катионов зависит от количества внедренных атомов. Передача дополнительных электронов π -системе увеличивает электропроводность в направлении базисных плоскостей.

В конце прошлого века были получены не известные ранее *молекулярные* кристаллические формы углерода, названные *фуллеренами*. Кристаллы этой новой аллотропной модификации углерода построены из молекул с замкнутым углеродным

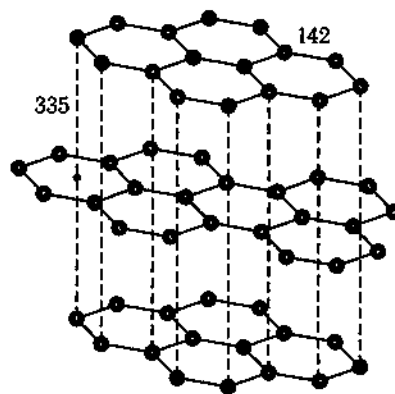


Рис. 15.20. Кристаллическая структура графита

¹¹ Как и в молекуле бензола, π -электронная плотность в основном сосредоточена симметрично по обе стороны плоскости графенового листа. Ее топология повторяет ячеичную структуру углеродной сетки.

каркасом в виде выпуклого многогранника и общей формулой C_{2n} ($n = 30, 32, \dots$). Существование подобных молекул предсказано некоторыми учеными задолго до их открытия, но экспериментально они были найдены только в 1985 г. в масс-спектрах продуктов лазерного испарения графита. Искусственный синтез твердых фуллеренов осуществлен в 1990 г. с помощью дугового разряда между графитовыми электродами в атмосфере инертного газа. В продуктах высокотемпературного испарения графита под действием электрической дуги (саже), которые после расширения и дрейфа в газе, сопровождающихся охлаждением, оседают на стенках установки, содержится значительное количество молекул C_{60} и C_{70} . Эти компоненты можно экстрагировать из сажи органическим растворителем (например, бензолом), а затем путем выпаривания получить черный порошок, который и является смесью фуллеренов.

Углеродный каркас молекулы фуллерена состоит из пяти- и шестичленных циклов. Наиболее стабильными являются молекулы, подчиняющиеся *правилу изолированных пентагонов*, т. е. такие, в которых каждое пятичленное кольцо (пентагон) окружено пятью гексагонами. Число пятиугольников в таких молекулах всегда равно 12, а число шестиугольников зависит от общего количества углеродных

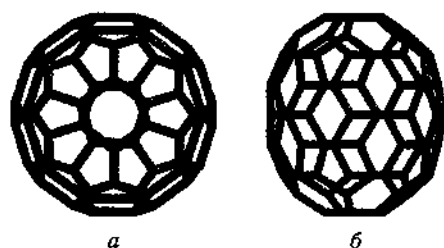


Рис. 15.21. Структура молекул C_{60} (а) и C_{70} (б)

атомов в молекуле. Первыми представителями данной категории являются фуллерены C_{60} и C_{70} (рис. 15.21). При увеличении числа атомов углерода, поверхность фуллерена сильнее заселяется гексагонами, ее кривизна уменьшается, и в пределе $n \rightarrow \infty$ она переходит в графеновый лист. Каждый атом фуллерена имеет по три соседа, связанных с ним σ -связями, т. е. из каждой вершины многогранника исходит по три ребра, тогда как оставшиеся валентные электроны обра-

зуют π -систему молекулы, состоящую из в той или иной степени делокализованных двойных связей. Подобная структура предполагает, что все атомы С находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Последнее иногда описывается как sp^{2+x} -состояние ($x \ll 1$) в связи с отклонением координации атомов от идеально плоской.

Ранее в данном параграфе мы познакомились с полиэдрами, являющимися структурными единицами кристаллов бора. Эти частицы во многом напоминают фуллерены, особенно кластер B_{60} . Однако, в отличие от бора, в кристаллах фуллеренов между структурными блоками действуют не ковалентные, а вандерваальсовы силы. Иными словами, твердый фуллерен (фуллерит) является молекулярным кристаллом. Вследствие этого летучесть фуллерена неизмерима выше, чем у других кристаллических форм углерода. Так, фуллерен C_{60} испаряется (сублимирует) с заметной скоростью уже при температурах около 400°C . Благодаря особой форме молекул и наличию большого числа двойных связей химическая активность фуллерена существенно выделяется. Возможность присоединения к углеродному скелету самых разнообразных функциональных групп (от простейших, вроде фтора, до высокомолекулярных органических заместителей, размеры которых могут быть намного больше, чем самой молекулы фуллерена) имеет следствием образование многочисленных производных фуллеренов. Благодаря этому химия фуллерена выделилась в самостоятельный раздел науки.

Перейдем к полиморфным элементам, представляющим типичные неметаллы 3-го периода. Как элемент, фосфор существует в нескольких (свыше 10) аллотропных формах¹². В жидком и газообразном (пар) состояниях фосфор состоит из тетраэдрических молекул P_4 (см. рис. 15.16). При конденсации паров или затвердевании расплава образуется *белый фосфор* (чрезвычайно ядовит!), имеющий молекулярную кристаллическую решетку, в узлах которой находятся молекулы P_4 . Вследствие этого он легкоплавок и летуч. Благодаря невысокой энергии связей $P-P$ они довольно легко разрываются, чем обусловлена высокая химическая активность белого фосфора. По этой же причине он является метастабильной формой по отношению к другим модификациям. При хранении и особенно при нагревании белый фосфор переходит путем полимеризации в *красный фосфор*, имеющий много разновидностей, в том числе аморфную. Кристаллические решетки модификаций красного фосфора имеют уже атомный (ковалентный) характер, что резко снижает их химическую активность. Наиболее термодинамически стабильной и химически устойчивой формой элемента является *черный фосфор*, имеющий атомно-слоистую решетку, состоящую из слабо связанных между собой гофрированных слоев с характерным для фосфора пирамидальным расположением связей (рис. 15.22). В отношении слоистой структуры и слабого взаимодействия слоев черный фосфор подобен графиту.

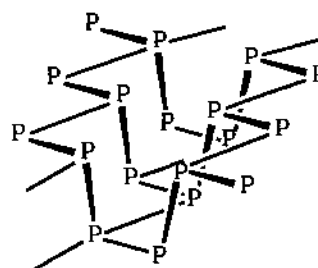


Рис. 15.22. Кристаллическая структура черного фосфора

Несмотря на нестабильность белого фосфора при обычных условиях, он принимается в качестве стандартной формы. Это является отступлением от правил, и связано с тем, что только данная модификация имеет четкие физические характеристики, такие как температуры плавления и кипения.

В отличие от кислорода, в группе которого она находится, *сера* способна образовывать устойчивые цепи $[-S-S-S-]$ с одинарными связями. Из-за большого радиуса атома и слабого перекрытия π -орбиталей сера не склонна образовывать двойные связи. Кроме того, для серы характерны циклические структуры S_n , где $n = 4, 5, 6, 8, 10, 11, 12, 18, 20$. Однако циклы с числом атомов меньше шести малоустойчивы. Все твердые формы серы, которые можно выделить при комнатной температуре, состоят из таких колец. Одна из кристаллических модификаций с ромбоэдрической решеткой, наиболее плотная, построена из неплоских колец S_6 , имеющих конформацию *кресла* (рис. 15.23, а). Стандартная ромбическая форма серы (α), а также моноклинная сера (β) состоят из молекул S_8 , которые наиболее устойчивы из всех циклов. Кольцо S_8 тоже не плоское (как и все остальные); оно имеет форму, называемую *корона* (б). Кристаллы данных двух модификаций

¹² Укажем на некоторые нюансы, связанные с использованием терминов аллотропная и полиморфная модификация. Аллотропия означает наличие у элемента двух или более форм простого вещества, в виде которых он может существовать, независимо от агрегатного состояния (например, кислород O_2 и озон O_3). Полиморфизм — это существование одного и того же вещества (не обязательно простого) в различных кристаллических формах. Из-за взаимного перекрытия этих терминов два простых вещества, такие как алмаз и графит, могут называться аллотропными формами или полиморфными модификациями.

отличаются взаимной ориентацией кольцевых молекул S_8 . При нагревании α -серы до 368 К в результате реорганизации расположения циклов образуется β -сера¹³.

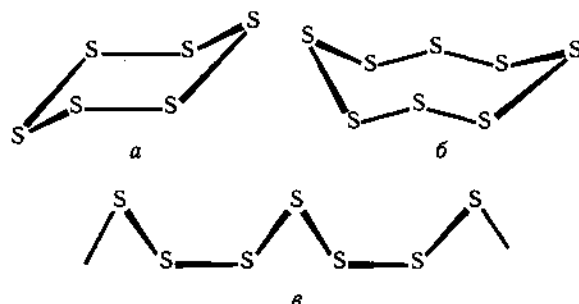


Рис. 15.23. Строение некоторых структурных единиц твердой серы (а — кресло; б — корона; в — спираль)

При более высоких температурах происходит разрушение колец и полимеризация серы с образованием длинных цепей, имеющих спиральную (геликоидальную) форму в силу нелинейной направленности химических связей S—S (в). Как известно, спираль может быть право- и левовинтовой, что и реализуется в цепочках из атомов серы. В структурах твердой серы полимерные цепи могут иметь параллельную ориентацию или частично перекрещиваться.

Коротко о главном

1. Большинство твердых веществ находится в кристаллическом состоянии. Кристалл — структура с периодической повторяемостью. Наименьший трансляционно повторяемый фрагмент называют элементарной ячейкой кристалла. Совокупность всех операций симметрии кристалла составляет его пространственную группу.
2. Описание кристаллической структуры включает: а) сингонию и пространственную группу; б) параметры элементарной ячейки; в) координационное число атомов.
3. Полиморфизм — способность вещества находиться в разных кристаллических формах при различных условиях. Полиморфизм характерен для большинства веществ — как простых, так и сложных.
4. В простейшей модели кристалла атомы или ионы представляют собой твердые сферы.
5. Основные типы шаровых упаковок металлов — ГПУ ($KЧ = 12$), ГЦК ($KЧ = 12$), ОЦК ($KЧ = 8$). Первые две относятся к плотнейшим упаковкам (26% свободного пространства). Кристаллические структуры простых веществ-неметаллов отличаются большим разнообразием.
6. По типу химической связи кристаллы подразделяют на ионные, атомные (ковалентные и металлические) и молекулярные.

¹³ Данный фазовый переход подробно рассмотрен с термодинамической точки зрения в § 21.4.

Большинство ионных соединений образуется элементами, расположенными в противоположных сторонах периодической таблицы, т. е. электроположительными металлами и электроотрицательными неметаллами. Обычно это оксиды (Na_2O , CaO), галогениды (LiF , BaCl_2) или сульфиды (ZnS , K_2S) металлов первой, второй и третьей групп. Последние две пары соединений являются солями с простыми анионами. Многоатомные оксо-анионы, такие как SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , ClO_4^- , образуют ионные соли со многими ионами металлов и некоторыми сложными катионами вроде NH_4^+ .

§ 16.1. ИОННАЯ МОДЕЛЬ

Представление о существовании ионных кристаллов, т. е. таких, которые построены из катионов и анионов, имеющих целочисленные заряды, настолько укоренилось в сознании, что давно уже стало частью химического мышления. На первый взгляд для этого имеются веские основания. Действительно, можно выделить класс соединений, близких по ряду свойств. Это твердые нелетучие и тугоплавкие вещества с прозрачными, не очень плотными и хрупкими кристаллами, которые в твердом состоянии не способны проводить электричество, но в расплавленном виде их электропроводность сильно увеличивается. Рентгеноструктурный анализ показывает, что атомы в этих веществах расположены правильным образом, а междядерные расстояния примерно аддитивны, т. е. их можно разумным образом представить в виде суммы радиусов частиц, под которыми можно подразумевать противоположно заряженные ионы.

С другой стороны, попытки изучить распределение электронной плотности в кристалле тем же методом рентгеновской дифракции с целью проверки ионной теории не могут привести к успеху. Электронная плотность имеет очень малую величину в пространстве между разноименными зарядами, и если ее разделить при помощи проходящих в этой области поверхностей, окружающих атомы, то атомы приобретают приблизительно целочисленные заряды типа Na^+ и Cl^- . Но это не позволяет сделать вывод о ионной структуре, так как $3s$ -электроны атомов натрия настолько сильно удалены от ядра, что в основном находятся в пространстве, занимаемом электронной оболочкой атомов хлора. Другими словами, распределение электронной плотности в кристалле, полученное в результате наложения волновых функций атомов Na и Cl практически не отличается от результата, даваемого ионами Na^+ и Cl^- . Все это означает, что бесполезно и даже бессмысленно отвечать на вопрос, является ли данный кристалл ионным, с точки зрения кристаллографического распределения заряда.

Соображения, связанные с энергией ионизации и сродством к электрону, часто используемые для обоснования ионной теории, также не выглядят убедительными. В большинстве случаев энергия ионизации типичных металлов больше, чем даже галогенов¹, так что энергетические затраты при переносе электрона должны компенсироваться другими факторами (уменьшением энергии при сближении ионов). Разделение процесса образования ионного кристалла на стадии является не более чем наглядным приемом, позволяющим построить удобный термодинамический цикл. Ввиду того, что образование двухзарядного оксид-иона O^{2-} требует затраты энергии (сродство к электрону однозарядного аниона кислорода O^- отрицательно), кажется странным, что оксиды металлов являются ионными соединениями. В связи со сказанным уместно отметить, что сублимация ионных кристаллов в вакуум происходит отнюдь не в виде ионов. Масс-спектрометрические исследования потоков частиц, формирующихся при истечении пара через малое отверстие в ячейке, нагреваемой до нужной температуры, показали, что для каменной соли он состоит из молекул $NaCl$ со значительной долей димеров Na_2Cl_2 и тримеров Na_3Cl_3 . Аналогичные результаты получены для многих других солей. Заряженные составляющие (Na^+ , Cl^- , Na_2Cl^+ , $NaCl_2^-$) тоже присутствуют в равновесном (насыщенном) паре соли, но их парциальные давления на 5–6 порядков ниже, чем давления молекулярной компоненты.

Главным доводом в пользу существования ионных соединений является соответствие реальных свойств кристалла с теми, которые получаются применением *ионной модели*. При этом на первый план выдвигаются энергетические аспекты. Если термодинамические свойства твердого тела, рассчитанные из этой модели, согласуются с экспериментальными данными, то кристалл можно считать ионным. Разумеется, одно численное согласие не может служить для этой цели, поскольку известны случайные совпадения.

Энергия кристаллической решетки. В первом (самом грубом) приближении ионная модель рассматривает твердое тело в виде совокупности жестких противоположно заряженных сфер, связанных электростатическим притяжением, при учете отталкивания ионов с замкнутыми электронными оболочками, находящимися в контакте. Если отвлечься от теплового движения, то макроскопическая совокупность катионов и анионов, суммарный заряд которых сбалансирован, стремится расположиться в таком порядке и на таких расстояниях, при которых кристалл занимает минимальный объем и имеет наименьшую электростатическую энергию притяжения. Минимальную энергию, которую надо затратить для разделения кристалла на одиночные ионы, находящиеся в газовой фазе, называют *энергией кристаллической решетки* L^2 . При известном расположении катионов и анионов в кристалле величину L можно вычислить несложным путем. Термодинамические аспекты данного понятия разобраны в § 18.8.

На основе ионной модели энергию кристаллической решетки можно рассчитать с приемлемой точностью ($15\text{--}20\text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) для кристаллов, состоящих из ионов не слишком сложного состава, таких как галогениды щелочных и ще-

¹ Например, $IE(Na) = 5,14\text{ эВ}$, $EA(Cl) = 3,6\text{ эВ}$.

² Этот термин является дословным переводом с англ. *lattice energy*, и возможно является не совсем удачным, поскольку кристаллическая решетка является геометрическим понятием и, как таковая, не может иметь энергии.

лочноземельных металлов. Ионная модель учитывает, прежде всего, кулоновское взаимодействие ионов в решетке. Если выделить какой-нибудь ион, то электростатическая энергия его взаимодействия со всеми остальными ионами представима в виде ряда, члены которого соответствуют взаимодействию с ближайшим окружением и более далеким окружением. Конкретный вид членов ряда зависит от типа кристаллической структуры. В простой кубической решетке с постоянной решетки a (тип каменной соли NaCl, рис. 16.1) катион натрия взаимодействует с шестью ближайшими анионами хлора, находящимися в первой координационной сфере на расстоянии $a/2$. Далее, во второй сфере, имеются двенадцать катионов натрия, расположенных по диагоналям квадрата со стороной $a/2$. Затем восемь анионов хлора на расстоянии, равном объемной диагонали куба с ребром $a/2$, и т. д.

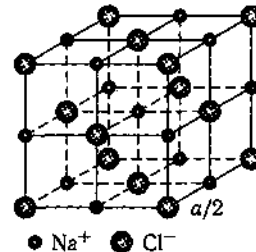


Рис. 16.1. Решетка каменной соли

Для выделенного иона Na⁺:

6 ионов Cl ⁻	на расстоянии a ;
12 ионов Na ⁺	на расстоянии $a \cdot 2^{1/2}$;
8 ионов Cl ⁻	на расстоянии $a \cdot 3^{1/2}$;
6 ионов Na ⁺	на расстоянии $a \cdot 2$;
24 иона Cl ⁻	на расстоянии $a \cdot 5^{1/2}$.

В результате для энергии (в системе единиц СИ, где $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$) получается следующий медленно сходящийся знакопеременный ряд:

$$-\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} + \dots \right). \quad (16.1)$$

Число в скобках называют *постоянной Маделунга* и обозначают M . Ее значения для некоторых структур показаны в табл. 16.1. Молярная кулоновская энергия решетки получается умножением (16.1) на число Авогадро N_A . Для произвольной решетки с зарядами ионов z_+ и z_- и ближайшим межъядерным расстоянием r , имеем формулу

Таблица 16.1. Константы Маделунга

Структура	M
NaCl	1,748
CsCl	1,763
ZnS	1,638
CaF ₂	2,519

$$U_{\text{кул}} = -N_A M \frac{z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

Кроме кулоновского взаимодействия надо учесть еще отталкивание ионов, связанное с затратой энергии на взаимное проникновение электронных оболочек ионов.

Ионы являются довольно жесткими образованиями, поэтому энергия очень быстро возрастает с уменьшением расстояния. Обычно энергию отталкивания описывают функциями вида B/r^n , так что для энергии решетки получаем

$$L_0 = N_A M \frac{z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{B}{r^n}.$$

Равновесное межъядерное расстояние r_0 определяется балансом кулоновских сил и сил отталкивания. При этом результирующая сила равна нулю и из общих принципов механики пишем $(dL_0/dr)_{r=r_0}$. Из этого условия, проделав несложные вычисления, можно выразить константу B через уже существующие параметры:

Таблица 16.2. Примеры значений n

Соединение	$n_{\text{теор}}$	$n_{\text{эксп}}$
LiF	5,9	5
LiCl	8,0	7
LiBr	8,7	9
NaCl	9,1	10
NaBr	9,5	12

$$B = N_A M \frac{z+z-e^2}{4\pi\epsilon_0 n} r_0^{n-1}.$$

Величина r_0 может быть определена с помощью рентгеноструктурного анализа, а значение n может быть рассчитано из измерений *сжимаемости* кристалла. Обычно значение n лежит в интервале 5–12 (табл. 16.2).

Иногда энергию отталкивания учитывают с помощью выражений типа $A \exp(-r/\rho)$, где также фигурируют две константы. Для двух отмеченных случаев получаем формулы энергии решетки, которые называются соответственно *уравнением Борна–Ланде* и *уравнением Борна–Майера*:

$$L_0 = N_A M \frac{z+z-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right), \quad L_0 = N_A M \frac{z+z-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right). \quad (16.2)$$

Заметим, что рассмотренные вычисления нельзя в полной мере назвать теоретическими, поскольку в них используются структурные и термодинамические данные, получаемые опытным путем. Значения энергий решетки для некоторых кристаллов даны в табл. 16.3.

Таблица 16.3. Энергии кристаллической решетки (кДж · моль⁻¹)

Соединение	L_0	Соединение	L_0	Соединение	L_0
LiF	1025	KN ₃	687	MnF ₂	2766
LiI	756	RbN ₃	662	MnBr ₂	2372
NaF	910	CsN ₃	640	MnI ₂	2372
NaCl	772	KOH	789	HgF ₂	2764
NaBr	736	LiH	907	HgCl ₂	2621
NaI	701	NaH	799	HgBr ₂	2595
MgF ₂	2922	KH	707	HgI ₂	2605
CaF ₂	2597	RbH	673	AgF	925
CaCl ₂	2226	CsH	636	AgCl	883
SrCl ₂	2125	NaCN	765	AgBr	808
BaBr ₂	1951	KCN	691	AgI	774

Основную долю энергии кристаллической решетки составляет кулоновская энергия взаимодействия зарядов. Это значение всегда отрицательно, поскольку за нулевую точку энергии отсчета принимается совокупность отдельных покоящихся (не имеющих кинетической энергии) ионов, разнесенных на бесконечное расстояние. Дальнейшее совершенствование ионной модели возможно на пути введения новых поправочных членов, учитывающих другие виды взаимодействия. К ним относятся ван-дер-ваальсово, мультипольное взаимодействие ионов, связанное с отклонением их формы от сферической, поляризацию одних ионов другими и т. п. Некоторые вклады в энергию решетки, показывающие их относительную важность, представлены в табл. 16.4.

Таблица 16.4. Компоненты энергии кристаллической решетки (эВ)

Вид энергии	LiF	NaCl	CsI
Кулоновская	-12,4	-8,92	-6,1
Отталкивание	+1,9	+1,03	+0,63
Вандерваальсова	-0,17	-0,13	-0,48
Нулевых колебаний	+0,17	+0,08	+0,3

Так как все перечисленные виды энергии взаимодействия обсуждались в гл. 14, в пояснениях нуждается только четвертая строка в таблице. Энергия нулевых колебаний не является энергией взаимодействия; она возникает вследствие того, что движения атомов (или ионов) в кристалле носят характер колебаний. При низких температурах атомные ядра совершают колебания небольшой амплитуды (*малые колебания*) в потенциальном поле, приблизительно описываемом параболой. Квантовая механика предсказывает, что основной уровень колебательной энергии всегда лежит выше минимума потенциальной «ямы»; для каждого линейного осциллятора это превышение равно $(1/2)\hbar\omega$, где ω — частота колебаний. Вследствие этого кристалл обладает некоторой колебательной энергией даже при абсолютном нуле. Очевидно, что наличие данной энергии сказывается на изменении энергии при переходе кристалл $\rightarrow$ газ из ионов, т. е. ее надо учитывать при определении энергии кристаллической решетки. Из таблицы видно, что данный вклад невелик и может частично компенсировать поправки на силы Ван-дер-Ваальса.

Энергия кристаллической решетки связана с другими термодинамическими свойствами соединений *циклом Борна–Габера*, который включает в себя величины энергии ионизации и сродства к электрону молекул. Это предоставляет альтернативную возможность определения энергии ионной решетки с привлечением соответствующих опытных данных³.

Как мы видели в начале параграфа, определение понятия «ионное соединение» является непростой задачей. Расчет энергии кристаллической решетки методами, описанными выше, открывает возможность другого, хотя и не такого прямого, подхода. Его сущность состоит в том, чтобы относить к ионным соединениям такое, для которого энергия кристаллической решетки может быть воспроизведена расчетом по ионной модели в пределах экспериментальной погрешности. При этом следует обращать внимание не только на численный результат, но и на то, чтобы отклонения теоретических данных от опытных находились в соответствии с отклонениями свойств кристалла от тех, которые обычно считают доказательством присутствия ионов в кристалле. Перечислим здесь еще раз эти свойства более подробно:

- 1) при обычных температурах вещество является твердым и нелетучим;
- 2) вещество имеет плохую электропроводность в твердом состоянии, но хорошую в жидком;
- 3) ближайшими соседями любого иона кристаллической решетки являются ионы противоположного знака.

Заметим еще, что как почти всегда бывает в химии, возможны исключения из правил. Так, согласно рентгенографическим данным пентахлорид фосфора PCl_5 имеет формулу $\text{PCl}_4^+\text{PCl}_6^-$, но не является труднолетучим и при слабом нагревании это соединение сублимирует в виде молекул PCl_5 .

³ Подробно об этом можно прочесть в гл. 18.

Уравнение Капустинского. В 1956 г. А. Ф. Капустинский установил эмпирическим путем, что для довольно широкого ряда ионных кристаллов отношение M/v , где v — число ионов в структурной единице кристалла, есть величина почти постоянная. Еще строже постоянство соблюдается для отношения M/r_0 , причем r_0 можно заменить суммой ионных радиусов катиона и аниона $r_+ + r_-$. Тем самым сравнение энергий кристаллических решеток ставится в зависимость от размеров ионов как таковых, а не постоянной Маделунга, характеризующей структуру кристалла определенного типа. Принимается, таким образом, что величина M/r_0 одинакова для любой структуры. Для хлорида натрия с координационными числами катионов и анионов, равными 6, значение M/vr_0 равно $0,874/r_0$. Предложено также полагать в (16.2) $n = 9$, имея в виду, что вклад энергии отталкивания, как правило, составляет 8–20% от кулоновской энергии. В результате подстановки этих параметров в первую из формул (16.2) получено *уравнение Капустинского*, которое особенно удобно для целей сравнения при поиске закономерностей изменения энергии решетки в рядах ионных соединений:

$$L_0 = Wv \frac{z_+ z_-}{r_+ + r_-}. \quad (16.3)$$

Численное значение множителя W в системе СИ составляет $1,079 \cdot 10^{-7}$ кДж·м·моль⁻¹.

Уравнение Капустинского позволило ввести понятие *термохимических радиусов* таких *несферических* многоатомных анионов, как NO_2^- , MnO_4^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , которыми можно характеризовать их размеры. Если, например, комплексный анион X^- образует соединения M_1X и M_2X с двумя разными катионами M_1^+ и M_2^+ , то на основании определения энергии решетки для разности энергий кристаллических решеток получим

$$L_T(M_1X) - L_T(M_2X) = \Delta_f H^\circ(M_1^+, \text{г.}) - \Delta_f H^\circ(M_2^+, \text{г.}) - [\Delta_f H^\circ(M_1X, \text{тв.}) - \Delta_f H^\circ(M_2X, \text{тв.})].$$

Если известны энтальпии образования твердых соединений и газообразных катионов, то приравнявая ее к разности, вычисленной по уравнению (16.3), можно вычислить радиус X^- по известным радиусам катионов. Результаты, как правило, находятся в хорошем согласии с тем, что можно было бы ожидать, исходя из кристаллических радиусов одноатомных ионов, хотя очевидно, что эти значения получены разными способами.

§ 16.2. ИОННЫЕ РАДИУСЫ

В начале предыдущего параграфа отмечалось, что ряд соединений с характерными ионными свойствами имеют межъядерные расстояния, которые примерно аддитивны. Это дает возможность приписать радиусы индивидуальным ионам к кристаллах, разумеется, с известной долей условности. Кроме оценки межъядерных расстояний для неизученных кристаллов, такие радиусы дают очень полезные сведения об изменениях в энергии решетки. Если использовать радиусы в рамках ионной модели, то можно с успехом интерпретировать изменения в структуре кристаллов в зависимости от изменения соотношения радиусов катионов и анионов.

Процедура определения ионных радиусов заключается в выборе значения по крайней мере для одного иона; затем могут быть вычислены другие значения из межъядерных расстояний, полученных в эксперименте. Этот способ вполне аналогичен тому, который применяется для нахождения ковалентных радиусов. Вопрос сводится к правильному разделению межъядерного расстояния R на составляющие r_+ и r_- (рис. 16.2). Поскольку, как замечено, свойство аддитивности начинает нарушаться в ряду солей какого-нибудь определенного катиона по мере увеличения размера аниона, полезно использовать фториды и оксиды, в которых анионы (F^- , O^{2-}) имеют небольшие размеры. Поясним сказанное на конкретном примере.

Из приведенных ниже данных видно, что разность расстояний между соседними ядрами в кристаллах галогенидов щелочных металлов с катионами K^+ и Na^+ и парой одинаковых анионов примерно постоянна в ряду различных анионов. Следовательно, можно надеяться, что величины $r(K^+)$ и $r(Na^+)$ в достаточной степени постоянны:

$$\begin{aligned} r_{K^+} - r_{Na^+} &= R_{KF} - R_{NaF} = 350 \text{ пм}, \\ r_{K^+} - r_{Na^+} &= R_{KCl} - R_{NaCl} = 330 \text{ пм}, \\ r_{K^+} - r_{Na^+} &= R_{KBr} - R_{NaBr} = 320 \text{ пм}, \\ r_{K^+} - r_{Na^+} &= R_{KI} - R_{NaI} = 300 \text{ пм}. \end{aligned}$$

Получить абсолютные величины радиусов при известной их сумме (равной экспериментальному значению R) можно, найдя какое-нибудь другое независимое соотношение между ними. Для этого можно воспользоваться тем, что для пары изоэлектронных ионов, скажем Na^+ и F^- , радиусы будут обратно пропорциональны эффективному ядерному заряду (см. гл. 12), действию которого подвергаются внешние электроны, т. е. $r_+, r_- \sim 1/Z_{\text{эфф}}$. Эффективные заряды хорошо известны для многих атомов. В данном случае замкнутые оболочки ионов Na^+ и F^- соответствуют атому неона, для которого постоянная экранирования равна $\sigma = 4,15$. Для Na^+ ($Z = 11$) имеем $Z_{\text{эфф}} = Z - \sigma = 11 - 4,15 = 6,85$. Остальные результаты показаны в табличке. Таким образом, отношение радиусов $r(Na^+)/r(F^-) = 4,85/6,85 \approx 0,71$. Если теперь за сумму радиусов взять расстояние $Na-F$ в кристалле NaF , а именно 231 пм, то после решения системы уравнений получим

$$\begin{aligned} r_{F^-} &= 135 \text{ пм}, \\ r_{Na^+} &= 96 \text{ пм}. \end{aligned}$$

Эти значения должны быть несколько исправлены с учетом данных для большой совокупности других веществ. Расчет ионных радиусов с помощью минимизации отклонений для более, чем 1000 фторидов и оксидов позволил составить обширную таблицу согласованных значений этих величин. Некоторые данные приведены в табл. 16.5.

При пользовании ионными радиусами следует иметь в виду, что их величина зависит от координации ионов. Когда структура ионного соединения переходит в другую с большим координационным числом, межъядерное расстояние непременно

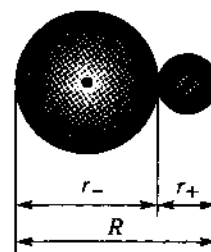


Рис. 16.2. Определение ионных радиусов

	Z	$Z_{\text{эфф}}$
Ne	10	5,85
Na^+	11	6,85
F^-	9	4,85

но увеличивается. Так, для шестикoordинационного катиона Ca^{2+} радиус равен 100 пм, а при КЧ = 8 он возрастает до 112 пм. Это показывает, что система ионных радиусов должна быть отнесена к определенному координационному числу.

Таблица 16.5. Ионные радиусы (пм) для КЧ = 6

Ион	r	Ион	r	Ион	r	Ион	r	Ион	r
Li^+	76	Mg^{2+}	72	Mn^{2+}	67	Cu^{2+}	73	O^{2-}	140
Na^+	102	Ca^{2+}	100	Fe^{2+}	61	Zn^{2+}	74	S^{2-}	184
K^+	138	Al^{3+}	54	Fe^{3+}	55	F^-	133	Se^{2-}	198
Rb^+	149	Ti^{3+}	67	Co^{2+}	65	Cl^-	181	N^{2-}	171
Cs^+	170	Cr^{2+}	73	Co^{3+}	55	Br^-	196		
		Cr^{3+}	62	Ni^{2+}	69	I^-	220		

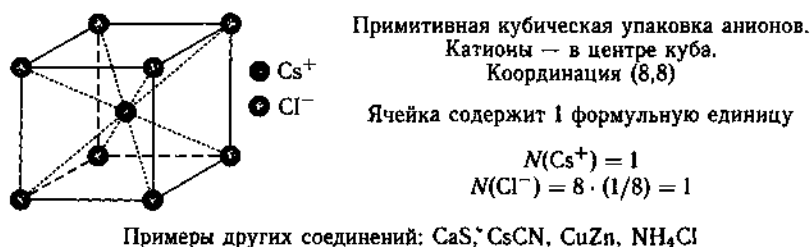
Общие закономерности в изменении ионных радиусов в зависимости от атомного номера элемента такие же, как для атомных радиусов (см. гл. 12). При движении вниз по группе радиусы увеличиваются. Для тяжелых ионов $5d$ -металлов этот рост сдерживается лантанидным сжатием. Радиусы ионов одинакового заряда уменьшаются в периодах слева направо. Специфика ионов по сравнению с атомами состоит в том, что ионы одного и того же элемента могут иметь разные заряды. Для катионов радиус уменьшается с ростом заряда (при фиксированном КЧ). Поскольку добавление электронов способствует увеличению радиуса частицы, катионы обычно меньше по размеру, чем анионы для элементов с близкими атомными номерами.

§ 16.3. ВАЖНЕЙШИЕ СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ ИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Множество ионных кристаллов имеет строение, аналогичное одному из нескольких структурных типов, названных по имени какого-либо выбранного соединения. Так, имеется очень много солей состава M^+X^- (1 : 1), которые встречаются в виде структур *каменной соли* (NaCl), *хлорида цезия* (CsCl) и *цинковой обманки* (β -модификация сульфида цинка ZnS , другое название — *сфалерит*). Хотя тип хлорида цезия намного менее распространен, чем тип каменной соли, начнем знакомство с CsCl . Кристаллическая структура данного соединения и другие необходимые сведения представлены на рис. 16.3. Хлорид цезия обладает ОЦК-решеткой. Если выбрать в качестве центрального иона Cs^+ , то он окажется в центре куба, образуемого восемью анионами Cl^- , занимающими его вершины. Это показывает, что $\text{КЧ}(\text{Cs}^+) = 8$. С таким же успехом можно выбрать центральный анион Cl^- ; при этом катионы и анионы поменяются ролями. Таким образом, координация ионов противоположного знака одинакова, ее обозначают (8,8), причем первое число относится к катионам, а второе — к анионам. Можно сказать, что *подрешетки*, принадлежащие ионам Cs^+ и Cl^- , по отдельности представляют собой примитивную кубическую упаковку. Кристаллическая ячейка, изображенная на рисунке, содержит одну формульную единицу CsCl . В этом легко убедиться, учитывая, что каждый из 8 анионов принадлежит ячейке на $1/8$ часть, а единственный катион полностью находится в ней.

Основу структуры NaCl составляет ГЦК-упаковка анионов Cl^- , в которой катионы Na^+ занимают *все* октаэдрические пустоты. Каждый ион окружен шестью противоположными (рис. 16.4), поэтому координация ионов одинакова (6,6), но ниже,

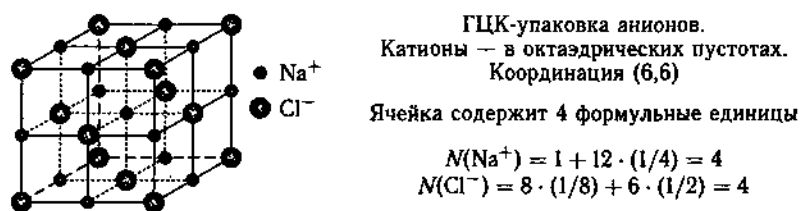
чем в CsCl. На рис. 16.4 видно, что шестью ближайшими соседями центрального иона Na^+ являются ионы Cl^- в центрах граней куба, которые могут рассматриваться как вершины правильного октаэдра.



Примеры других соединений: CaS , CsCN , CuZn , NH_4Cl

Рис. 16.3. Структурный тип хлорида цезия CsCl [1 : 1]

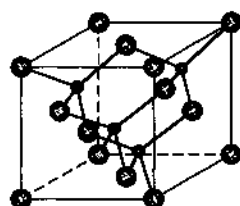
Здесь уместно подчеркнуть, что структура ионного кристалла как целого не может относиться к плотнейшим шаровым упаковкам по той простой причине, что разноименные ионы имеют разные радиусы. Однако представление о ПШУ с успехом можно использовать в отношении ионных подрешеток. Поскольку размеры анионов чаще всего больше, чем катионов, как правило, именно соприкасающиеся анионы образуют структуру, которую *приблизительно* можно считать ПШУ. Катионы же, если имеют подходящий радиус, могут располагаться в пустотах, характерных для ПШУ. Обратим внимание, что в изображении кристаллической ячейки анионы и катионы можно поменять ролями. В таком представлении, наоборот, анионы будут занимать октаэдрические пустоты; геометрически эти способы представления структуры тождественны, но тогда ГЦК-упаковку ионов Na^+ нельзя считать плотнейшей даже приближенно, так как маленькие катионы находятся слишком далеко друг от друга.



Примеры других соединений: KBr , AgCl , MgO , TiO , UC

Рис. 16.4. Структурный тип каменной соли NaCl [1 : 1]

В структуре цинковой обманки ZnS большие анионы S^{2-} образуют почти плотнейшую упаковку, соответствующую ГЦК-решетке, аналогично анионам Cl^- в NaCl (рис. 16.5). Однако, если размеры анионов серы и хлора примерно одинаковы, радиус Zn^{2+} почти вдвое меньше, чем Cs^+ (см. табл. 16.5), так что для катионов имеется возможность занять подходящие по размеру *тетраэдрические* пустоты в ПШУ. В сфалерите они занимают лишь половину таких пустот (1-го типа), чем обусловлено соблюдение стехиометрии 1 : 1. Каждый катион находится в тетраэдрическом окружении анионов, что легко заметить на рис. 16.4. Анионы тоже имеют тетраэдрическую координацию, но это можно обнаружить только путем построения прилегающих ячеек.



ГЦК-упаковка анионов.
 Катионы — в тетраэдрических пустотах 1-го типа.
 Координация (4,4)

Ячейка содержит 4 формульные единицы

$$N(Zn^{2+}) = 4$$

$$N(S^{2-}) = 8 \cdot (1/8) + 6 \cdot (1/2) = 4$$

Примеры других соединений: $CuCl$, HgS , GaP

Рис. 16.5. Структурный тип β - ZnS [1 : 1] (цинковая обманка или сфалерит)

Прежде чем продолжить знакомство со структурными типами, постараемся ответить на вопрос, почему соединения одного и того же стехиометрического состава, вроде рассмотренных выше, образуют кристаллические решетки того или иного вида. При кристаллизации в равновесное состояние вещество стремится принять структуру, наиболее выгодную термодинамически. Хотя при этом играют роль как энергетический, так и энтропийный факторы, первый из них всегда более важен, так как энтропии твердых тел не могут слишком сильно отличаться только вследствие различного расположения узлов решетки. В подавляющем большинстве случаев самой высокой стабильностью будет обладать такой кристалл, который в одинаковых внешних условиях обладает наименьшей энергией. Как мы видели в предыдущем параграфе, для ионных кристаллов энергия его образования (из ионов) определяется в основном электростатическим взаимодействием между ионами. Энергия (отрицательная), связанная с притяжением, возрастает по абсолютной величине с уменьшением расстояний между противоположно заряженными ионами и возрастанием координационного числа. Энергия кулоновского отталкивания (положительная)

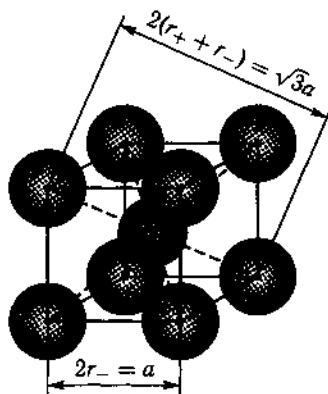


Рис. 16.6. К выводу формулы (16.3)

увеличивается при сближении ионов противоположного знака. Отталкивание электронных оболочек очень сильно увеличивает энергию кристалла, если ионы вынуждены сдавливать друг друга. Таким образом, оптимальное расположение ионов в кристалле должно быть таким, чтобы обеспечить наибольшему числу противоположно заряженных ионов «касание» друг с другом (без деформации) и не требовало никакого сдавливания ионов одинакового заряда. Способность данной структуры удовлетворить этим требованиям зависит от относительного размера катиона и аниона.

Используя в качестве грубого приближения модель жестких сфер, рассмотрим геометрическую ситуацию для структуры $CsCl$. Выберем межъядерные расстояния в ОЦК-решетке таким образом, чтобы

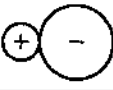
расстояние $M^+ - X^-$ равнялось сумме $r_+ + r_-$, а соседние ионы X^- касались друг друга. Исключая из равенств, отмеченных на рис. 16.6, параметр a , получим простое уравнение, из которого найдем отношение радиусов аниона и катиона, удовлетворяющее поставленным условиям:

$$\frac{r_-}{r_+} = \frac{\sqrt{3} + 1}{2} = 1,366. \quad (16.4)$$

Если в реальном кристалле это отношение превышает 1,37, все восемь анионов смогут касаться центрального катиона только в том случае, если они деформированы сдавливанием. Если $r_-/r_+ < 1,37$ и если ионы X^- не сдавливаются, то касание разноименных ионов отсутствует, что ведет к потере энергетической стабилизации. Таким образом, величина отношения радиусов 1,37 является в этом смысле «критической»: любое ее увеличение может сделать структуру типа CsCl невыгодной по сравнению со структурой NaCl с более низкими координационными числами.

Аналогичные оценки, основанные на геометрических соображениях, можно проделать для остальных структур, рассмотренных выше. Если суммировать результаты (табл. 16.6), то получатся области стабильности различных структурных типов в зависимости от отношения радиусов.

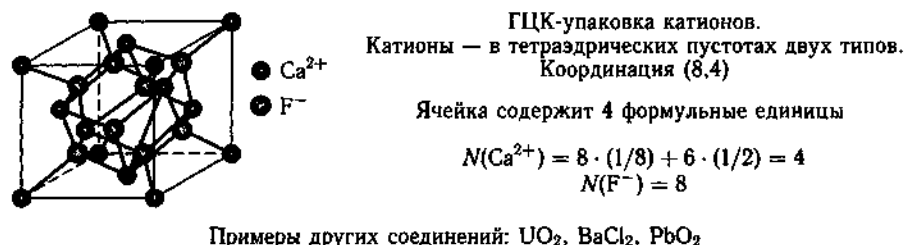
Таблица 16.6. Диапазоны устойчивости некоторых структур

Отношение радиусов	КЧ	Бинарный структурный тип	
$r_-/r_+ = 1$	12	Неизвестен	
$1 < r_-/r_+ < 1,37$	8	CsCl	
$1,37 < r_-/r_+ < 2,41$	6	NaCl	
$2,41 < r_-/r_+ < 4,45$	4	β -ZnS	

Конечно, все эти вычисления надо рассматривать как ориентировочные, так как основаны на примитивной модели. Соображения, связанные с отношением радиусов ионов, наиболее применимы для кристаллов с наибольшими координационными числами, равными восьми. Для меньших значений КЧ (6 и 4) это правило выполняется гораздо хуже или совсем не выполняется.

Структурный тип флюорита и рутила. В данном разделе мы рассмотрим два важных структурных типа. Родоначальником одного из них считают фторид кальция CaF_2 , минерал которого носит название *флюорит* или *плавиковый шпат*. Его структуру (рис. 16.7) имеет множество соединений состава $M^{2+}X_2^-$ или $M_2^+X^{2-}$. В кристалле CaF_2 катионы Ca^{2+} образуют несколько расширенную ГЦК-решетку, близкую к плотнейшей упаковке, в которой фторид-ионы F^- занимают все типы тетраэдрических пустот. Напомним, что таких пустот вдвое больше, чем узлов в КПУ, что обеспечивает соблюдение стехиометрии 1 : 2. Соответственно, каждый анион имеет тетраэдрическое окружение катионов. Как и во многих случаях, в том числе рассмотренных выше, структуру флюорита можно представить в ином виде. Для этого надо заметить, что анионы F^- образуют примитивную кубическую решетку. Тогда катионы занимают лишь *половину* кубических пустот этой решетки. В таком представлении выявляется сходство с кристаллами CsCl; отличие в том,

что в хлориде цезия катионами заняты все кубические пустоты. Укажем также, что в CaF_2 подрешетка, близкая к КПУ, построена из катионов, хотя радиус анионов несколько больше (100 и 133 пм соответственно).

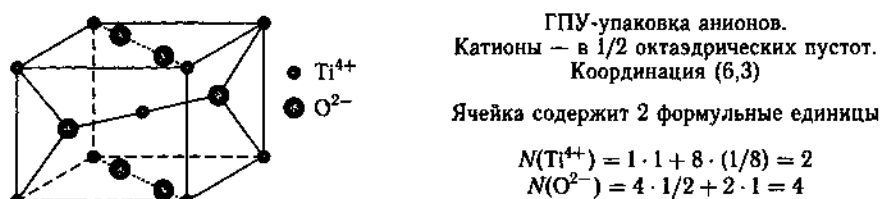


Примеры других соединений: UO_2 , BaCl_2 , PbO_2

Рис. 16.7. Структурный тип флюорита CaF_2 [1 : 2]

Если соединение типа $\text{M}_2^+\text{X}^{2-}$ кристаллизуется таким же образом (пример — K_2O), то говорят, что оно имеет структуру *антифлюорита*. В этих случаях катионы и анионы меняются местами.

Вторая структура, которая часто встречается у соединений состава 1 : 2, называется структурным типом *рутила* по имени минерала оксида титана (IV) TiO_2 (рис. 16.8). Если в кристалле флюорита катионы образуют гранецентрированный куб, то в рутиле элементарная ячейка не кубическая, а тетрагональная, так что ионы Ti^{4+} имеют меньшее координационное число 6. Рутит представляет собой пример с ГПУ-подрешеткой анионов, где катионы занимают половину октаэдрических пустот. Каждый ион Ti^{4+} окружен шестью атомами кислорода, а каждый атом кислорода находится в центре треугольника из ионов титана и, следовательно, трехкоординирован. Согласно «правилу» отношения радиусов, если в соединении $r_-/r_+ < \sim 1,37$, то предпочтение отдается структуре флюорита, если наоборот, то структуре рутила. Отметим, что некоторые соединения типа $\text{M}_2^+\text{X}^{2-}$ кристаллизуются с образованием *антирутиловой* структуры.

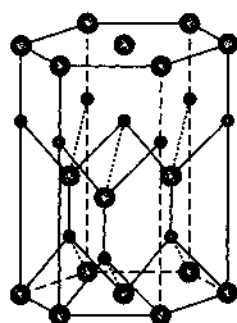


Примеры других соединений: $\beta\text{-MnO}_2$, SnO_2 , WO_2 , MgF_2 , NiF_2

Рис. 16.8. Структурный тип рутила TiO_2 [1 : 2]

Структурный тип вюртцита. Помимо сфалерита сульфид цинка может существовать в другой полиморфной модификации ($\alpha\text{-ZnS}$), которая дала начало еще одному типу распространенной структуры, называемой типом *вюртцита*. Это соединение является примером ионного кристалла с гексагональной ячейкой (рис. 16.9). Анионная подрешетка представляет собой расширенную ГПУ-структуру; как и сфалерите, подрешетка анионов которого основана на ГЦК-упаковке, катионы занимают в ней тетраэдрические пустоты только одного типа. Как катионы Zn^{2+} ,

так и анионы S^{2-} находятся в тетраэдрическом окружении, т.е. все они имеют координационное число 4.



Расширенная ГПУ-упаковка анионов.
Катионы — в тетраэдрических пустотах одного типа.
Координация (4,4)

Ячейка содержит 6 формульных единиц

$$N(Zn^{2+}) = 6 \cdot 1/3 + 4 \cdot 1 = 6$$

$$N(S^{2-}) = 2 \cdot 1/2 + 12 \cdot 1/6 + 3 \cdot 1 = 6$$

Примеры других соединений: ZnO, BeO, MnS, AgI, AlN, SiC

Рис. 16.9. Структурный тип вюрцита α -ZnS [1 : 1]

Выше были рассмотрены только примеры бинарных соединений. Существует большое число оксидов и галогенидов, содержащих два или более разных видов катионов. Большинство из них также встречается в виде нескольких основных структурных типов, названия которых происходят от наиболее важного представителя того или иного типа. Детальное их изучение выходит за рамки книги. Упомянем только шпинель $MgAl_2O_4$, перовскит $CaTiO_3$ и ильменит $FeTiO_3$. В последнем соединении железо находится в состоянии окисления +2. Для описания решеток подобных кристаллов также можно с успехом использовать представления о шаровых упаковках и их пустотах.

Коротко о главном

1. В ионной модели твердое вещество представляется совокупностью жестких противоположно заряженных сфер.
2. Радиусы ионов определяются относительно одного выбранного иона (O^{2-}). Радиус иона растет с увеличением КЧ. Радиусы анионов, как правило, больше радиусов катионов. Радиусы ионов одного заряда увеличиваются вниз по группе.
3. Многие структурные типы ионных кристаллов можно рассматривать как упаковки анионов, в которых катионы занимают октаэдрические или тетраэдрические пустоты. Предпочтительность того или иного типа определяется отношением радиусов ионов.
4. Энергия кристаллической решетки — это разность между энергиями кристалла и изолированных газообразных ионов. Она определяется зарядами и радиусами ионов, а также типом решетки. Основной вклад ($\sim 90\%$) в энергию решетки вносит кулоновское взаимодействие.
5. Энергия решетки определяет физико-химические свойства кристаллов — их устойчивость к нагреванию и растворимость в воде. Ее можно экспериментально измерить, используя цикл Борна–Габера.

Основные формулы

1. Уравнение Борна–Ланде для энергии кристаллической решетки:

$$L_0 = N_A M \frac{z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right).$$

2. Уравнение Борна–Майера для энергии кристаллической решетки:

$$L_0 = N_A M \frac{z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right).$$

ЧАСТЬ III

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Каждая область науки имеет свой специфический язык. Это не значит, что все термины и понятия, встречающиеся в одной из них, совершенно чужды другой. Напротив, вполне естественно, что раздел естествознания, изучающий определенный круг явлений, заимствует понятия из других разделов. Как правило, определенное понятие возникает тогда, когда появляется необходимость описывать явления, не известные в дисциплинах, изучающих более низкие формы организации материи. Понятие температуры впервые появляется в термодинамике, имеющей дело с более сложно устроенными объектами, чем, например, механика или теория поля, где температура не имеет смысла. Затем оно может успешно использоваться в науках о еще более сложных природных системах — химии и биологии.

Термодинамика является одновременно и частью физической химии, и ее основой. Огромное количество явлений, изучаемых химией, описывается на термодинамическом языке. Термодинамика объясняет, почему происходят химические явления.

§ 17.1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ, СИСТЕМЫ И ИХ КОНТАКТЫ

Термодинамика изучает *макроскопические* системы. Этим термином называют тела, состоящие из очень большого числа частиц. Никакой резкой границы, за которой это число можно считать «очень большим», разумеется, нет. Ориентиром может служить количество вещества 1 моль ($6,02 \cdot 10^{23}$ частиц). Оценочно можно утверждать, что подавляющее большинство термодинамических систем, представляющих практический интерес, содержит 10^{15} – 10^{55} частиц. Для сравнения укажем, что Земля содержит примерно 10^{50} атомов. Многие другие разделы физики, например гидродинамика, теория упругости также имеют дело с макроскопическими телами; именно поэтому изучаемые там процессы (течение жидкостей и газов, распространение звука, деформация и т. п.) всегда имеют термодинамическую составляющую. Вообще, термодинамический аспект возникает там, где в состав рассматриваемой системы хотя бы частично включены макроскопические тела. Исключение составляет только *абсолютно твердое* тело, в котором (по определению) все части жестко связаны друг с другом. Поэтому его *внутреннее* состояние не меняется, и все движения сводятся к перемещению тела как целого и вращению, так что изменение состояния есть чисто механическое явление.

В механическом отношении термодинамическая система ничем не отличается от любой другой, т. е. подчиняется тем же законам, что и микроскопическая система. Однако наличие огромного числа степеней свободы приводит к появлению особого рода закономерностей — *статистических*. Это качественное изменение в свою очередь ведет к тому, что если система в течение достаточного времени пребывает в статических (не зависящих от времени) внешних условиях, то все характеризующие ее как целое физические величины окажутся постоянными и с огромной степенью точности равными своим *средним* значениям. Состояние, которое при этом устанавливается, называют *термодинамическим равновесием*. Отклонения от среднего (*флуктуации*) настолько ничтожны, что в подавляющем большинстве явлений никак не проявляются.

Для выделения изучаемой системы среди других объектов вводят понятие *границной поверхности*; все тела за ее пределами относятся к *внешней среде* (рис. 17.1). Система взаимодействует с окружающими ее телами посредством *контактов*, которых имеется *три* вида. Под *механическими контактами* подразумевается воздействие на систему различных заданных внешних полей, изменение которых приводит к совершению над системой макроскопической работы и соответствующему вкладу в изменение ее энергии. *Тепловой контакт* предполагает возможность

обмена энергией с внешней средой в другой форме — в форме *теплоты* — способа передачи энергии, не известного в механике и не связанного с производством работы. Существование данной формы передачи энергии в феноменологической термодинамике постулируется ее первым началом (см. гл. 18), а глубокий физический смысл раскрывается в статистической термодинамике. *Диффузионные контакты* связаны с возможностью обмена веществом (частицами) между системой и средой. Этот процесс тоже может изменять энергию системы. Какого именно сорта частицы способны переходить через граничную поверхность зависит от свойств этой поверхности.



Рис. 17.1. Термодинамическая система отделяется от окружающей среды граничной поверхностью

Ниже рассмотрена общепринятая классификация термодинамических систем с соответствующими пояснениями (рисунки 17.2 и 17.3). Классификация проводится по ряду признаков, в том числе и качественно различным, поэтому система может отвечать сразу нескольким наименованиям. Такие понятия, как энергия, теплота, работа будут в свое время подробно обсуждаться. Пока же считаем их интуитивно известными из соответствующих разделов физики.

Изолированная система не взаимодействует со своим окружением, точнее этим взаимодействием пренебрегают. Энергия такой системы сохраняется, т.е. она постоянна. В этом определении важен первый момент, поскольку утверждение о невозможности обмена энергией между системой и средой более сильное, чем постоянство энергии: энергия может оставаться неизменной и в неизолированной системе, если, например, ее приток в виде теплоты полностью компенсируется совершением работы. Отсутствие взаимодействия предполагает и отсутствие внешних полей, но система занимает некоторый объем, а поверхность, его ограничивающая, может рассматриваться как особый вид поля, представляющий собой «потенциальный ящик» с бесконечно высокими стенками. Изменение объема может сопровождаться совершением работы, влияющим на энергию, поэтому изолированность системы автоматически означает и постоянство ее объема. При этом упомянутая поверхность считается инертной по отношению к веществам в системе.

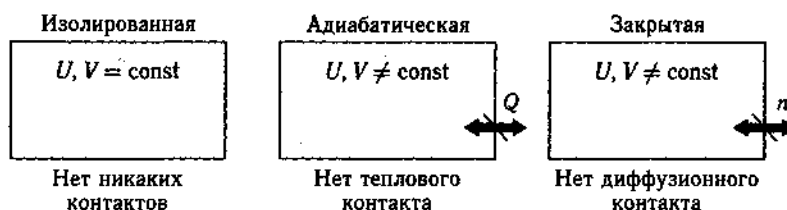


Рис. 17.2. Признаки классификации термодинамических систем по наличию контактов

Для термодинамики существенно именно *изменение* (или его невозможность), а не сама величина энергии, в которую могут входить составляющие, не имеющие отношения к рассматриваемым процессам. Например, энергия связи нуклонов в атомных ядрах не изменяется при протекании *химических реакций*, поэтому ее

можно не включать в полную энергию реакционной смеси. По этому поводу необходимо сделать еще следующее замечание. Как известно, энергия тела E определена с точностью до энергии его взаимодействия $E_{вз}$ с другими телами. Поэтому во всяком случае должно выполняться условие $E_{вз} \ll E$. При наличии лишь постоянных внешних полей¹ энергия, связанная с их воздействием на систему, должна быть просто включена в полную энергию тела, и не рассматриваться как посторонняя².

Закрытая система не может обмениваться с внешней средой частицами через граничную поверхность. В противном случае, т.е. при наличии диффузионного контакта, система называется *открытой*. Обмен веществом неизбежно означает взаимодействие со средой и обмен энергией, поэтому открытая система не может быть изолированной.

Если по тем или иным причинам обмен теплотой с внешней средой невозможен, то закрытая система называется *адиабатической*. Поэтому изменение состояния системы обусловлено только изменением внешних полей, например объема. Еще раз подчеркнем, что подразумевается поле как заданная функция координат и времени, т.е. оно не несет с собой элемента случайности. С этим связано сохранение для таких систем новой физической величины — *энтропии* при достаточно медленном изменении внешнего поля.

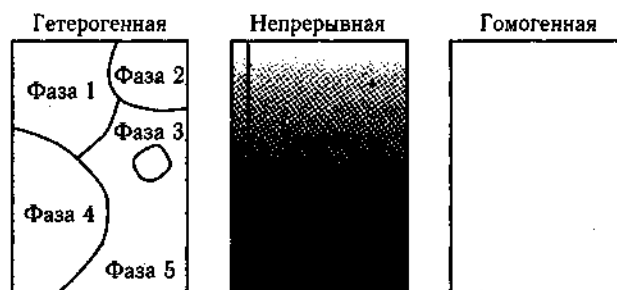


Рис. 17.3. Классификация термодинамических систем по степени однородности

Гомогенной называют систему, *интенсивные* свойства которой, например температура, давление или концентрация веществ, одинаковы в каждой ее точке. Если такие свойства плавным образом изменяются от точки к точке, то говорят о *непрерывной* системе (например, столб атмосферного воздуха). В *гетерогенной* системе хотя бы одно из интенсивных свойств испытывает скачок при переходе точки через поверхность, разделяющую гомогенные части. Простейший пример гетерогенной системы — жидкость, сосуществующая со своим паром. В данном примере скачок испытывает плотность вещества.

Будем для краткости иногда называть *простой*³ закрытую систему, которая состоит из частиц одного сорта (*однокомпонентная система*) и ограничена только

¹ Эти поля надо представлять себе как созданные другими телами, совершающими *заданные*, т.е. известным образом зависящие от координат и времени, движения.

² Например, дополнительная энергия тела, обладающего определенным дипольным моментом $\vec{d}$, и помещенного в однородное электрическое поле $\vec{E}$, равна $-\vec{d}\vec{E}$. Она должна рассматриваться как потенциальная энергия системы во внешнем поле.

³ Этот термин не является общепринятым.

объемом. Всякие другие внешние поля отсутствуют, как и диффузионный контакт. Это предполагает, что энергия может изменяться только путем работы, совершаемой при изменении объема, или посредством передачи теплоты.

Физические величины, характеризующие макроскопическую систему как целое, или отдельные ее макроскопические части, называются *термодинамическими*. Среди этих величин имеются такие, которые пригодны и для описания микроскопических тел, например энергия и масса.

Для систем с большим (огромным) числом степеней свободы появляются величины, которые теряют свой смысл при переходе к микроскопическим телам. Таковыми являются, например, температура и энтропия. Любые величины, производные от них, также будут чисто термодинамическими.

Таким образом, равновесное *состояние макроскопического тела как целого* описывается термодинамическими величинами. Состояние изменяется только при их изменении, хотя *микроскопическое* состояние (например, скорости движения молекул в газе) меняется во времени непрерывно. Каково минимальное число величин, необходимое для однозначного задания макроскопического состояния? Полный ответ на этот вопрос будет дан в дальнейшем. Для простой системы, находящейся в состоянии равновесия, достаточно всего *двух* величин. Если система открытая, то добавляется новая величина — количество вещества, которое можно измерять числом частиц N , числом молей n в системе или массой m . Очевидно, что изменение количества вещества в системе влияет на ее состояние, поэтому N становится полноправной термодинамической величиной и должно рассматриваться как *среднее* число частиц в конкретном состоянии. Наличие силового поля, причем не обязательно внешнего⁴, также ведет к необходимости дополнительной характеристики, описывающей величину поля в различных частях (точках) тела. При этом может потерять смысл какая-нибудь другая величина (например, давление), которая уже не будет пригодна для характеристики всего тела в целом. Яркий пример — столб атмосферного воздуха, находящийся в гравитационном поле Земли. В этой системе давление зависит от высоты и не является характеристикой всей системы. Для тела, состоящего из частиц различного сорта (смесей), необходимо вводить величины, характеризующие его химический состав — числа частиц, концентрации и т. п.

Термодинамические свойства часто называют различными терминами: величина, параметр, переменная, функция, свойство. Смысл этих названий зависит от конкретной задачи, решаемой термодинамическим методом. Например, величины, не изменяющиеся в силу условий задачи, удобно рассматривать как параметры. В буквальном (математическом) смысле параметром является температура в *статистических распределениях*, т. е. в формулах для вероятности различных значений какой-либо величины (например, энергии тела, погруженного в термостат, или скорости определенной молекулы). Термин переменные естественен при описании изменения термодинамического состояния, т. е. *процесса*. При этом они делятся на независимые и функции. Одна и та же величина может, в зависимости от удобства и цели, рассматриваться как функция разных переменных. Например,

⁴ Например, возникновение намагниченности в ферромагнетике или поляризации в сегнетоэлектрике происходит при определенной температуре (точка Кюри) в силу внутренних причин. Однако работа намагничивания или поляризации не зависит от происхождения поля, а определяется конечным значением его напряженности внутри тела.

для простых систем внутренняя энергия U может быть функцией температуры и объема $U = f(T, V)$ или функцией температуры и давления $U = f(T, P)$.

Многие термодинамические величины связаны между собой различными уравнениями. Среди этих уравнений есть такие, которые носят общий характер, и не зависят от конкретного устройства системы. Они называются *термодинамическими соотношениями*.

Принципиальным и очень важным является разделение всех термодинамических величин на *интенсивные* и *экстенсивные*. К первым относятся те, значения которых можно задать в каждой точке тела, как например, температуру, плотность, магнитную индукцию, давление. Про такие величины в математике говорят как о скалярных или векторных *полях*, которые выражаются функциями точки в пространстве $f(x, y, z)$. Для анизотропных тел интенсивные свойства могут носить тензорный характер, например, *тензор напряжений* упругого тела, являющийся аналогом давления в изотропных телах. В этом случае можно говорить о тензорном поле. Экстенсивные величины характеризуют сразу некоторую конечную область пространства и не имеют смысла в отдельной точке. К ним относятся объем, масса, энергия, магнитный или дипольный момент тела, и многие другие.

Если одну экстенсивную величину отнести к единице другой, то получается новая *интенсивная* величина. Принята следующая терминология:

на единицу объема	— <i>плотности</i> ;
на единицу массы	— <i>удельные</i> величины;
на единицу количества вещества	— <i>молярные</i> величины.

Более трудным для восприятия является деление термодинамических величин на *внешние* и *внутренние*. Экстенсивные свойства системы, определяющиеся расположением граничной поверхности и находящихся за ее пределами тел, и зависящие поэтому непосредственно от диффузионных и механических контактов системы с окружением, будем называть внешними свойствами, а все остальные — внутренними. Лучший путь к уяснению смысла, вкладываемого в понятия внутренних и внешних параметров, является подход к термодинамической системе как к физическому телу, находящемуся в определенных физических условиях.

Во избежание недоразумений отметим, что даже внешние свойства (параметры) относятся к рассматриваемой системе, а не к внешней среде, хотя задаются свойствами последней. Так, объем является свойством системы, но задается внешними условиями, поэтому является внешним параметром. Свойством системы является также количество находящихся в ней атомов определенного химического элемента, которое можно изменить только извне, так как оно не меняется ни при каких неядерных процессах в системе, в частности при химических реакциях. Поэтому число молей компонента — внешний параметр. Число же молей молекул определенного сорта может меняться, например, с температурой, если возможны химические реакции. Химический состав смеси в этом случае — внутренний параметр.

§ 17.2. ИСХОДНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Феноменологическая термодинамика строится на основе постулатов, справедливость которых в конечном итоге устанавливается соответствием их самих и следствий, вытекающих из них, опыту. Эти постулаты были сформулированы еще до того, как представление об атомистическом строении вещества стало окон-

чительно устоявшимся. В статистической механике многие постулаты получают физическое обоснование на микроскопическом уровне.

Постулат о равновесии. Разобьем мысленно тело на большое число частей (*подсистем*), но таких, что каждая из малых частей является все еще макроскопической системой. Если наблюдать изолированное тело в течение достаточно большого промежутка времени, то окажется, что макроскопические величины, характеризующие подсистемы, с огромной относительной точностью равны своим средним значениям. В таком случае говорят, что тело находится в состоянии *термодинамического* или *теплового равновесия*. В этом состоянии тело проводит подавляющую часть указанного временного промежутка. Первый постулат термодинамики устанавливает существование указанного состояния и может быть сформулирован следующим образом:

Любая макроскопическая система, находящаяся в постоянных внешних условиях⁵, приходит в состояние термодинамического равновесия и пребывает в нем сколь угодно долго. В частности, таким свойством обладает изолированная система.

В состоянии равновесия все термодинамические величины постоянны *во времени*. Время, необходимое для достижения равновесия, называется *временем релаксации*.

Если тело в целом еще не находится в состоянии равновесия, но каждая подсистема, в силу гораздо меньшего размера, уже пришла сама по себе в это состояние (*локальное равновесие*), так что дальнейшее разбиение на части не приводит к изменению интенсивных величин для еще более мелких частей, то говорят о *неполном равновесии*. В этом случае имеется неоднородность системы, выражаемая градиентами тех или иных интенсивных свойств, что обуславливает потоки энергии и массы между подсистемами. Время установления равновесия по отношению к различным интенсивным параметрам может очень сильно варьироваться. Давление, как правило, устанавливается гораздо быстрее, чем выравнивается температура; поэтому возможно состояние, когда *механическое* равновесие имеет место, а *термическое* еще не достигнуто.

Возможны и неполные равновесия другого рода, связанные с большим различием времени релаксации по отношению к тем или иным процессам, происходящим в системе. При этом тело может все время оставаться однородным, так что разбиение на пространственно разделенные подсистемы невозможно. Пример — химическая реакция, протекающая в гомогенной смеси. В качестве параметра для описания степени отклонения от равновесия можно выбрать разность между текущим и равновесным значением *химической переменной*, характеризующей глубину протекания реакции. Температура, давление и концентрации веществ — участников реакции могут изменяться во времени, но в каждый момент иметь одинаковые значения во всех частях реактора. Если реакция достаточно медленная (практически *заторможенная*), то можно говорить о неполном равновесии как о равновесии при заданном химическом составе смеси. Другой пример — метастабильное состояние фазы вещества, такое как перегретая жидкость или переохлажденный пар. Стеклообразное состояние вещества является ярким примером неполного равновесия, которое

⁵ Имеются в виду не зависящие от времени (как говорят, *стационарные*) различного рода внешние физические поля.

по причине очень большого времени релаксации по отношению к процессу кристаллизации может во всех остальных отношениях рассматриваться как равновесное.

Понятие неполных равновесий дает возможность описания *макроскопического состояния* неравновесного тела путем задания средних значений физических величин подсистем, отвечающих тому или иному локальному равновесию. Напомним в этой связи, что *микроскопическое* состояние описывается (в классической механике) заданием координат и импульсов всех частиц.

Постулат о равновесии предполагает существование у системы свойств, *не* зависящих от ее предыдущего поведения. После достижения системой состояния равновесия не имеет значения, каким путем она в него попала. Эти равновесные свойства называют *функциями состояния*. Таковыми являются энергия, давление, объем, температура, масса, плотность и многие другие. Они характеризуют систему как таковую и в конкретном состоянии выражаются числами или наборами чисел (в том случае, если данные величины являются векторами или тензорами). Одни функции состояния зависят от других — тех, которые выбраны в качестве независимых переменных. Например, внутренняя энергия тела может в простейшем случае рассматриваться как функция температуры и объема $U = f(T, V)$. Графическим выражением этой зависимости является поверхность в пространстве переменных T, V, U .

Существуют термодинамические величины, также выражаемые числами, но являющиеся функциями не состояния системы, а происходящего с ней *процесса*. Обозначим одну из таких величин буквой $\aleph$. Определенный процесс означает задание пути, вдоль которого происходит изменение независимых переменных; тем са-

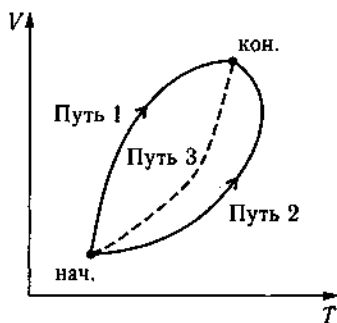


Рис. 17.4. Различные способы перехода системы из начального в конечное термодинамическое состояние

мым они перестают быть полностью независимыми. Другими словами, необходимо задать функцию, описывающую зависимость одной величины (функции состояния) от ряда других, причем каждая из этих величин без указания процесса играет роль независимой переменной. В нашем примере с двумя переменными для определения характера процесса надо выделить некоторую *линию* в плоскости переменных T и V (рис. 17.4); это будет означать, что задана функция $\aleph(T, V)$. Бесконечно малое значение величины $\aleph$ выражается дифференциальной формой вида

$$\delta \aleph = a(T, V) dT + b(T, V) dV, \quad (17.1)$$

где a и b — некоторые функции выбранных независимых переменных. Подчеркнем особо, что $\delta \aleph$ *нельзя* интерпретировать как изменение или приращение величины $\aleph$, а следует скорее рассматривать как вклад (с тем или иным знаком) в приращение другой величины $f(T, V)$ — функции состояния. Именно поэтому для обозначения бесконечно малой использован символ δ , а не d . Важно, что указанное приращение не является единственным вкладом в изменение данного свойства. При осуществлении процесса, состоящего в переходе системы из начального в конечное состояние, величина $\aleph$ получается интегрированием $\delta \aleph$ вдоль пути перехода. Пусть выбраны две кривые, обозначенные как «Путь 1» и «Путь 2». Тогда, вообще говоря, криволинейные интегралы дадут в двух случаях различные результаты:

$$\aleph_1 = \int_{\text{Путь 1}} \delta \aleph \neq \aleph_2 = \int_{\text{Путь 2}} \delta \aleph. \quad (17.2)$$

Это и означает, что величина $\mathcal{N}$ зависит от пути перехода. Таким образом, функция процесса представляет собой зависимость числа от функции. В математике о такой зависимости говорят как о *функционале*. Свойству (17.2) отвечает то, что форма (17.1) является *неполным дифференциалом*, в отличие от аналогичного выражения для бесконечно малого приращения функции состояния $f(T, V)$, в котором df представляет собой *полный дифференциал*.

Изменение функции состояния $\Delta f = f_{\text{кон}} - f_{\text{нач}}$ в результате процесса зависит только от начального и конечного состояния системы и не зависит от пути перехода. Поэтому, если рассматривать замкнутый путь, называемый *термодинамическим циклом*, то всегда $\Delta f_{\text{цикл}} = 0$. Для функционала $\mathcal{N}$ это может иметь место только в частных случаях. Таким образом,

$$\oint df = 0, \quad \oint \delta \mathcal{N} \neq 0.$$

Символ $\Delta \mathcal{N}$, воспринимаемый как разность двух величин, имеет смысл только в том случае, если под ними понимать два интеграла от $\delta \mathcal{N}$, взятые по различным путям, а не разность между значениями величины в двух различных точках плоскости T, V .

Важнейшими из функционалов в термодинамике являются *работа* и *теплота*. Ввиду сказанного выше про такие величины бессмысленно говорить об их содержании в системе; их следует воспринимать как «порции» какого-либо экстенсивного свойства, вводимые в систему или выводимые из нее в ходе данного процесса. В частности теплота и работа есть различные способы *изменения* энергии тела, причем ни тот ни другой способ порознь не определяют однозначно этого изменения, поскольку зависят от пути процесса. Как мы узнаем в дальнейшем при знакомстве с первым началом термодинамики, для закрытой системы только сумма работы и теплоты равна изменению энергии ΔU — функции состояния, поэтому не зависит от пути перехода, и обусловлена начальным и конечным состояниями тела.

Процесс, совершаемый системой, происходит под воздействием изменения внешних условий. Если скорость изменения достаточно мала, то тело «успевает следовать» за этим изменением. Другими словами, в каждый момент времени тело находится в равновесном состоянии, соответствующем этому моменту внешним условиям. Такой процесс называется *квазистатическим*. Для его реализации необходимо, чтобы скорость изменения внешних условий была меньше скорости установления равновесия для наиболее медленных процессов релаксации в самом теле. Предельным случаем квазистатического процесса является *бесконечно медленный* процесс, при котором разность в интенсивных величинах, характеризующих среду и тело, бесконечно малая. Например, при достаточно медленном сжатии газа давления под поршнем (в газе) и за поршнем (во внешней среде) можно считать одинаковыми. Таким образом, квазистатический процесс — это, в сущности, последовательность равновесных состояний. Ее можно осуществить и в противоположном направлении, причем система будет проходить все состояния в обратном порядке, т. е. обратимо. Поэтому такие процессы называют также *обратимыми*. Когда выше мы говорили о представлении процесса некоторой линией в плоскости двух переменных, то имели в виду обратимые процессы. В противном случае состояние системы невозможно изобразить точкой в данной плоскости, поскольку в отсутствие равновесия одна или обе переменные могут потерять смысл величины, характеризующей систему в целом. Например, если необратимый процесс связан с температурной неоднородностью, то система не имеет определенной температуры.

Толстая штриховая линия на рис. 17.4 (путь 3) *условно* изображает переход, в процессе которого тело не находится в состоянии равновесия.

Говоря о понятии термодинамического равновесия, всегда необходимо помнить о его условности. Возможность установления равновесия по тем или иным параметрам зависит от того, насколько доступными являются различного рода *контакты* внутри тела или тела со средой. Наличие непроницаемых или полупроницаемых мембран препятствует, очевидно, диффузионным контактам между подсистемами. Адиабатические перегородки (границы, с плохой теплопроводностью) затрудняют установление термического равновесия. Тем не менее, к таким случаям применим обычный подход, и это вполне соответствует общим принципам термодинамики. Согласно этим принципам, если в системе имеются условия, исключающие тепловой, диффузионный или механический контакт ее частей, то это не препятствует считать систему находящейся в состоянии равновесия, соответствующем поставленным условиям. В частности, каждое из разделенных таким образом тел может иметь свою температуру и давление. Новое (более глубокое) состояние равновесия будет достигнуто, если упомянутые ограничения частично или полностью снять.

Заторможенность химических реакций может сделать их в заданных условиях практически невозможными. Хорошим примером служит смесь кислорода и водорода при комнатных температурах. Известно, что в этих условиях более устойчивым состоянием системы является вода. Тем не менее, реакция горения водорода идет настолько медленно, что система ведет себя как простая смесь газов. С этой точки зрения в определенном промежутке времени ее можно рассматривать как находящуюся в равновесии.

Для любого физического объекта никогда нельзя учесть абсолютно всех влияний на него со стороны остальной части Вселенной. Таким образом, при решении конкретной термодинамической задачи необходимо заранее установить, какие взаимодействия (контакты) являются существенными, а какие нет. Наложение ограничения или полного запрета на процессы в системе является частью *термодинамической модели* изучаемой системы.

Постулат о температуре. Рассмотрим три термодинамические системы А, В и С, между которыми невозможны механический и диффузионный контакты. Опыт показывает, что если каждую из первоначально теплоизолированных друг от друга

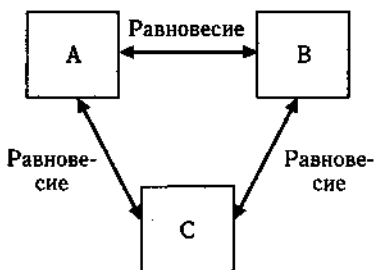


Рис. 17.5. Транзитивное свойство температуры

систем А и В привести порознь в тепловой контакт с некоторым третьим телом С и дождаться установления термического равновесия, то последующее приведение в тепловой контакт А и В не изменит их состояния (рис. 17.5). Такое свойство называется *транзитивным*. Транзитивность означает существование некоторой *интенсивной* равновесной функции состояния, равенство значений которой для двух или нескольких систем необходимо для наличия термического равновесия между ними. Это утверждение составляет содержание постулата, который иногда называют

нулевым законом термодинамики, и устанавливает новую внутреннюю величину, присущую термодинамической системе — *температуру*. На данном этапе следует говорить об *эмпирической* температуре (τ) в связи с тем, что тело С играет роль

измерителя этой величины — термометра. Последовательное введение *термодинамической* (абсолютной) температуры (T) и построение соответствующей шкалы возможно на основе второго начала термодинамики с использованием его математического аппарата (см. гл. 19). Из транзитивности температуры следует также, что в равновесии температура постоянна вдоль всего тела.

§ 17.3. УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

Постулаты о равновесии и температуре позволяют сделать следующее ключевое для термодинамики утверждение: в равновесных системах внутренние величины (b_i) являются функциями внешних переменных (a_i) и температуры:

$$b_i = f(T; a_1, a_2, \dots, a_R). \quad (17.3)$$

Это формальное положение, достаточное для его использования (совместно с другими) в математическом аппарате термодинамики, например в форме взятия дифференциалов функций (17.3). Глубокие физические основания, которые в него заложены, и смысл внешних параметров становятся особенно ясными, если в качестве внутреннего параметра фигурирует *внутренняя энергия* U . В этом случае зависимость (17.3) записывается в виде

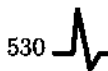
$$U = U(T; a_1, a_2, \dots, a_R), \quad (17.4)$$

и называется *калорическим уравнением состояния*. Такое название обусловлено тем, что с помощью него можно вычислять теплоемкость тела в различных условиях, другие *калорические свойства*, т. е. характеристики системы, связанные с поглощением или выделением теплоты. Для простой системы уравнение (17.4) представлено зависимостью $U = U(T, V)$.

Число независимых переменных, достаточное для полного описания термодинамического состояния равновесного тела, называется *общей вариантностью равновесия*. Будем обозначать ее буквой J . Как видно из (17.3) и (17.4), общая вариантность на единицу больше числа внешних параметров, и для простой системы, следовательно, равна двум.

Для *закрытых* систем под внешними параметрами следует понимать разного рода внешние поля. Объем, занимаемый телом, также можно рассматривать как внешнее поле особого вида: надо представить себе, что система помещена в трехмерную потенциальную яму с очень высокими стенками (фактически, бесконечно высокими по энергии). Внутри объема потенциал поля имеет постоянную величину, что соответствует отсутствию в данной области внешних сил, а на граничной поверхности терпит разрыв, практически мгновенно устремляясь в бесконечность. Тем самым на границе возникает бесконечная сила, исключаяющая проникновение за пределы объема каких бы то ни было частиц.

При заданных внешних условиях внутренняя энергия системы зависит только от температуры. Постулируется, что эта зависимость представляет собой *монотонную* функцию, поэтому между энергией и температурой имеется взаимно однозначное соответствие. Это позволяет при необходимости использовать энергию в качестве независимой переменной, заменив ею температуру в выражении (17.3). Принято также, что энергия увеличивается с ростом температуры, т. е. является *монотонно возрастающей* функцией температуры.



Изменение энергии тела при изменении внешних параметров для закрытой системы связано с совершением над телом *работы* (см. гл. 18). Бесконечно малый элемент работы в квазистатическом процессе всегда определяется выражениями вида $A_i da_i$, в которых A_i — некоторая интенсивная величина, характеризующая систему, *сопряженная* экстенсивной величине a_i — внешнему параметру системы. Ее называют *термодинамической силой*, по аналогии с механикой, в которой работа есть сила, умноженная на перемещение. Саму величину a_i часто называют *термодинамической координатой*. Конкретный вид и смысл величин A_i и a_i определяется физической природой внешних полей, в которые помещена система. В простейшем случае это соответственно давление P и объем V , а элемент работы по изменению объема равен $-PdV$. Если процесс не квазистатический (необратимый), то величины A_i внутри и вне системы не равны друг другу, и для вычисления работы следует брать значения $A_i^{\text{внеш}}$, относящиеся к внешней среде. Подробнее об этом будет сказано в гл. 18.

Если в формуле (17.3) в качестве внутреннего параметра b_j фигурирует сила A_i , сопряженная одной из координат a_i , то уравнение

$$A_i = A_i(T; a_1, a_2, \dots, a_R) \quad (17.5)$$

называется *термическим уравнением состояния*. Число таких уравнений равно числу внешних параметров. Для простой системы, у которой внешним параметром является только объем, это уравнение имеет вид

$$P = P(T, V),$$

или, в виде неявного уравнения

$$f(T, P, V) = 0. \quad (17.6)$$

Как видим, давление является параметром, сопряженным объему.

Как термическое, так и калорическое уравнение состояния не являются термодинамическими соотношениями, и не могут быть найдены только путем термодинамического анализа. Постулаты термодинамики лишь устанавливают их существование для всякого равновесного тела. Уравнения могут быть получены либо экспериментально, либо расчетом методами статистики, данные для которого в подавляющем большинстве случаев также берутся из опыта. Очевидно, что калорические уравнения гораздо труднее для экспериментального определения, чем термические, так как последние связывают между собой хорошо измеримые величины. Энергия, будучи определена в классической (нерелятивистской) физике с точностью до аддитивной постоянной, вообще не поддается практическим измерениям. Величиной, удобной для измерений, является разность энергий.

Общее число уравнений состояния системы равно ее вариантности. Для закрытой системы это $R + 1$. Простая система имеет одно калорическое и одно термическое уравнение состояния.

Заданием полного набора уравнений состояния описываются все термодинамические свойства системы. Те величины, которые не входят непосредственно в уравнения, могут быть вычислены с помощью аппарата термодинамики. В то же время, каждая пара уравнений, составленная из калорического и одного из термических уравнений состояния, не представляет двух независимых уравнений. В действительности, как следует из первого и второго начал термодинамики, они связаны термодинамическим соотношением, представляющим собой дифференциальное

уравнение. Это избавляет от необходимости иметь калорическое уравнение в качестве основы для вычисления термодинамических величин. Термическое же уравнение, как было отмечено, гораздо легче поддается опытному изучению.

Идеальному газу свойственно наиболее простое уравнение состояния, называемое *уравнением Клапейрона–Менделеева*:

$$PV = nRT. \quad (17.7)$$

В соотношении (17.7) n — число молей газа, $R = 8,3144 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} = 1,987 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} = 0,08206 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ — *универсальная газовая постоянная*. Для одного моля газа уравнение состояния приобретает вид $PV_m = RT$. Если ввести число частиц в газе N , то уравнение (17.7) запишется как $PV = Nk_B T$, где $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$ — *постоянная Больцмана*. Возможен вариант уравнения с использованием объемной концентрации $c = n/V$: $P = cRT$.

Термические коэффициенты. Уже само существование термического уравнения состояния позволяет установить ряд соотношений между термодинамическими свойствами тела. Рассмотрим простую систему и ее уравнение состояния (17.6). Как известно, для связанных между собой трех переменных справедливо *цепное соотношение Эйлера*, которое для данного случая имеет вид

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -1.$$

Частные производные, входящие в это соотношение имеют свои названия:

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \text{ — термический коэффициент объемного расширения,}$$

$$\beta_V = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \text{ — коэффициент изотермической сжимаемости,}$$

$$\gamma_P = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \text{ — термический коэффициент давления.}$$

Как видим, эти свойства оказываются связанными между собой соотношением

$$\gamma_P = \frac{\alpha_V}{\beta_V P}, \quad (17.8)$$

являющимся математическим следствием наличия связи между переменными P, V, T . Это соотношение дает возможность выбирать для экспериментального изучения наиболее легко измеримые величины, а недостающую рассчитывать, используя (17.8).

Уравнения состояния реальных газов. Любое уравнение состояния реального газа должно учитывать взаимодействие молекул и свойства межмолекулярных сил. Наиболее общей формой является *вириальное уравнение состояния*:

$$PV_m = RT \left[1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots \right]. \quad (17.9)$$

В данном случае оно записано для одного моля газа. Величины $B, C, \dots$, являющиеся функциями температуры, называются соответственно вторым, третьим и т. д. *вириальными коэффициентами* (первый вириальный коэффициент равен 1).

Вид уравнения (17.9) свидетельствует, что оно по существу представляет собой разложение давления в ряд по степеням $1/V$, точнее по малому безразмерному пара-

метру Nv_0/V — отношению объема одной молекулы v_0 к объему газа V/N , приходящемуся на одну молекулу. Первый член разложения соответствует идеальному газу. В статистической термодинамике второй, третий и последующие слагаемые отражают учет парных, тройных и т. д. молекулярных столкновений, вероятность которых быстро падает с ростом порядка столкновений, соответственно чему быстро убывают и члены ряда. Часто достаточно только второго вириального коэффициента. Вириальное уравнение можно записать также в виде ряда по степеням давления:

$$PV_m = RT(1 + B'P + C'P^2 + \dots). \quad (17.10)$$

Коэффициенты B' , C' , ... также зависят только от температуры. Преимущество вириального уравнения состояния — возможность учета неидеальности газа со сколь угодно высокой точностью; главный недостаток в том, что имеется много неизвестных параметров.

Удобной величиной, характеризующей отклонение газа от идеальности, является *фактор сжимаемости*

$$Z(T, P) = \frac{PV_m}{RT}.$$

Этот параметр показывает отношение $V_m^{\text{реал}}/V_m^{\text{ид}}$ молярных объемов реального и идеального газов при одинаковых значениях температуры и давления. Видно, что выражения в скобках в формулах (17.9) и (17.10) следует интерпретировать как Z . Для идеального газа $Z = 1$ при любых температурах и давлениях.

Второй вириальный коэффициент B меняет знак при переходе от низких температур к высоким. Это связано с изменением относительной роли притяжения и отталкивания для молекул, движущихся при разных температурах газа с различными *средними* скоростями. Будучи положительным при высоких температурах и отрицательным при низких температурах, параметр $B(T)$ в некоторой точке T_B , называемой *температурой Бойля*, должен проходить через нуль, $B(T_B) = 0$. При $T = T_B$ второе слагаемое (линейный по давлению член разложения) в вириальном уравнении отсутствует, так что отклонение от идеальности обусловлено квадратичным членом и членами более высокого порядка. Но поскольку эти члены малы, то в точке Бойля газ с большей точностью и в более широком диапазоне давлений подчиняется уравнению состояния Клапейрона–Менделеева, т. е. поведение газа в наибольшей степени напоминает идеальное поведение.

Температура Бойля замечательна еще тем, что при ней изотерма $Z(P)$ имеет нулевой наклон касательной в точке $P = 0$. В самом деле, из уравнения (17.10) следует

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T = B' + 2C'P \Rightarrow Z'(T_B, 0) = B'(T_B) = 0,$$

т. е. кривая $Z(T_B, P)$ касается, в отличие от других температур, горизонтальной оси в начале координат. Таким образом, хотя фактор сжимаемости газа всегда стремится к 1 при $P \rightarrow 0$, тип кривой для разреженного газа существенно зависит от температуры. Вообще поведение Z в зависимости от температуры и давления обусловлено характером взаимодействия молекул. При очень низких давлениях взаимодействием вообще можно пренебречь, что ведет к приближению идеального газа. При высоких давлениях молекулы чаще находятся в непосредственном контакте, когда действуют силы отталкивания, поэтому газ сильнее сопротивляется сжатию,

чем идеальный, и $Z > 1$. При умеренных давлениях молекулы в основном находятся далеко друг от друга, где преобладают силы притяжения, способствующие большей сжимаемости газа, поэтому, как правило, $Z < 1$. На рис. 17.6 показана зависимость фактора сжимаемости метана от давления при нескольких температурах, включая температуру Бойля ($\theta = 1$). При высокой температуре вид кривой наиболее близок к линейному, поскольку параметр B принимает большие значения, так что главную роль в (17.10) играет линейный член.

Другой тип уравнения состояния реального газа — *интерполяционные* уравнения, содержащие всего два параметра, характеризующие конкретный газ, что является их значительным преимуществом. Указанное название отражает смысл уравнений: они должны правильно описывать поведение газа в двух предельных случаях — низких и высоких давлений. Для разреженных газов они должны переходить в уравнение состояния идеального газа, а при высоких давлениях, когда плотность газа приближается к жидкости, учитывать ограниченную сжимаемость вещества. Тогда можно надеяться, что подбором двух параметров можно добиться наилучшего соответствия свойств индивидуального газа эксперименту.

Наиболее известная из интерполяционных формул носит название уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2},$$

или, в неявном виде,

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT.$$

Входящие в это уравнение параметры a и b имеют весьма прозрачный физический смысл. Сомножитель $V - nb$ заменяет собой объем в уравнении состояния идеального газа, и отражает учет собственного объема всех молекул nb . Поэтому разность $V - nb$ имеет смысл остающегося «свободного пространства», в котором движутся молекулы; для достаточно разреженного газа $V \gg nb$. Этой интерпретации при всей ее прозрачности не следует придавать буквального смысла, не говоря уже о неопределенности самого понятия «объем молекулы». Наиболее корректно рассматривать a и b как *подгоночные* параметры, которые следует выбирать так, чтобы получить наилучшее согласие с опытом. Параметры Ван-дер-Ваальса для некоторых газов приведены в табл. 17.1.

Из других интерполяционных уравнений состояния выпишем *уравнение Бертло*

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m}$$

и *уравнение Дитеричи*

$$P = \frac{RT}{V_m - b} \exp\left(-\frac{a}{RTV_m}\right).$$

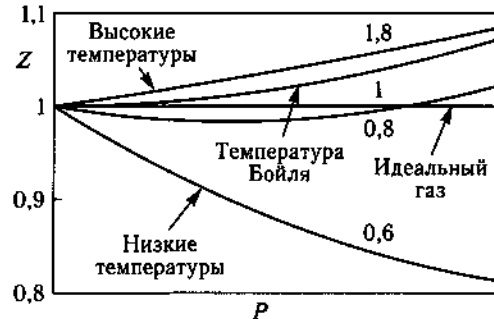


Рис. 17.6. Начальные участки изотерм $Z(T, P)$ для CH_4 . Числами указаны значения параметра $\theta = T/T_B$

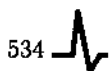


Таблица 17.1. Постоянные Ван-дер-Ваальса и критические константы газов

Газ	a , $\text{л}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-2}$	$b \cdot 100$, $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$	$P_{\text{кр}}$, атм	$V_{\text{мкр}}$, $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	$T_{\text{кр}}$, К	$Z_{\text{кр}}$
He	0,03412	2,370	2,26	57,8	5,21	0,306
Ne	0,2107	1,709	26,9	41,7	44,4	0,308
Ar	1,345	3,219	48,0	73,3	150,7	0,285
Kr	2,318	3,978				
Xe	4,194	5,105	58,0	119	289,8	0,290
H ₂	0,2444	2,661	12,8	65,0	33,2	0,305
O ₂	1,360	3,183	50,1	78,0	154,8	0,308
N ₂	1,390	3,913	33,5	90,1	126,3	0,291
F ₂			55		144	
Cl ₂	6,493	5,662	76,1	124	417,2	0,276
Br ₂			102	135	584	0,278
CO ₂	3,592	4,267	72,7	94,0	304,2	0,275
H ₂ O	5,464	3,049	218	55,3	647,4	0,227
NH ₃	4,170	3,707	111	72,5	405,5	0,242
CH ₄	2,253	4,278	45,8	99	191,1	0,289
C ₂ H ₄	4,471	5,714	50,5	124	283,1	0,270
C ₂ H ₆	5,489	6,380	48,2	148	305,4	0,285
C ₆ H ₆	18,00	1,154	48,6	260	562,7	0,274

В принципе разнообразие данного типа уравнений ничем не ограничено и нет критериев, позволяющих предпочесть одно другому. Следует помнить также, что интерполяционные уравнения любого вида характеризуются невысокой точностью. Они правильно отражают лишь основные закономерности поведения реальных газов при низких и умеренных давлениях и не могут использоваться для расчетов, имеющих целью инженерные приложения.

§ 17.4. АДДИТИВНОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

Важнейшим понятием термодинамики, самым тесным образом связанным с макроскопичностью тел, является *аддитивность* их экстенсивных свойств. Вообще аддитивность какой-либо величины (непременно экстенсивной), характеризующей механическую систему, понимается как утверждение, что эта величина складывается из величин той же природы, относящихся к частям системы, на которые ее можно мысленно разделить. Наиболее важной для термодинамики является энергия; для нее свойство аддитивности формально вытекает из транзитивности термического равновесия и постулата о взаимно однозначном соответствии энергии и температуры.

Аддитивность энергии любого физического объекта, состоящего из частей А, В, С, ..., имеет место тогда, когда эти части не взаимодействуют между собой⁶. В

⁶ Данное утверждение имеет место в нерелятивистской механике, где взаимодействие частиц учитывается в форме *потенциальной* энергии. Заметим, что аддитивность других двух важнейших физических величин, присущих каждой системе — *импульса* и *момента импульса*, не зависит от наличия взаимодействия между частями системы.

произвольной механической системе это условие, разумеется, не может соблюдаться автоматически. Макроскопическое же тело качественно отличается тем, что энергия взаимодействия между его (тоже макроскопическими) подсистемами почти во всех случаях пренебрежимо мала по сравнению с энергией самих подсистем. В самом деле, каждая макроскопическая часть тела взаимодействует с остальными частями через посредство частиц, находящихся вблизи границы раздела. Это обусловлено двумя факторами: короткодействием межмолекулярных сил ($U_{\text{вз}} \sim r^{-6}$) и малостью доли поверхностных частиц в общем их количестве в подсистеме. Последнее обстоятельство имеет место всегда. Действительно, размер подсистемы пропорционален числу частиц. При этом площадь поверхности растет пропорционально квадрату характерного размера, а значит, и квадрату числа частиц, а объем — пропорционально кубу этих величин. В результате относительное количество частиц на поверхности падает по закону $N_{\text{пов}}/N_{\text{об}} \sim N^{-1}$. При больших N это отношение становится очень малым.

Правило аддитивности перестает соблюдаться, когда вещество имеет разветвленную поверхность. Тогда на первый план выступают явления, непосредственно связанные со свойствами поверхности и ее влиянием на энергию. Сюда относятся явление адсорбции, смачивания, поверхностное давление. Эта ситуация имеет место в мелкодисперсных порошках, аэрозолях, коллоидных растворах, размеры частиц в которых столь малы, что роль поверхности становится значительной.

Для однородных (однородных) систем аддитивность и экстенсивность величин — в сущности эквивалентные понятия. В этом случае аддитивность можно рассматривать несколько под другим углом, не прибегая к разделению тела на подсистемы. В однородных телах интенсивные параметры постоянны вдоль тела. Поэтому, изменение размеров системы (массы, числа частиц) приводит к пропорциональному изменению всех экстенсивных величин. Математически это означает, что соответствующая величина является *однородной функцией* первого порядка относительно экстенсивных переменных. Пусть размеры тела изменились в t раз, и пусть $Y(x_1, x_2, \dots, x_n; y_1, y_2, \dots, y_m)$ — некоторая аддитивная величина, рассматриваемая как функция ряда интенсивных ($x_1, x_2, \dots, x_n$) и экстенсивных ($y_1, y_2, \dots, y_m$) переменных. Тогда можно записать

$$Y = t \cdot f\left(x_1, x_2, \dots, x_n; \frac{y_1}{t}, \frac{y_2}{t}, \dots, \frac{y_m}{t}\right), \quad (17.11)$$

что является наиболее общим видом однородной функции 1-го порядка от данных переменных. Вместо числа t можно взять число N (одинаковых) частиц в системе, и тогда (17.11) будет давать правильную форму зависимости аддитивной термодинамической величины от числа частиц в системе. Например, для внутренней энергии как функции температуры и объема будем иметь

$$U = N \cdot f\left(T, \frac{V}{N}\right),$$

а для энергии как функции температуры и давления

$$U = N \cdot f(T, P).$$

Аддитивность энергии для простой системы означает еще и ее независимость от *формы* тела. Действительно, взаимная перестановка различных частей тела не меняет ни термодинамического состояния, ни самой величины. Это утверждение в

полной мере относится к газам и жидкостям. Для твердых тел изменение формы есть не что иное, как деформация, при которой из-за наличия в теле напряжений состояние нельзя, строго говоря, считать равновесным. Деформированное состояние — типичное неполное равновесие, время релаксации для которого, однако, может быть столь велико, что во всех остальных отношениях его можно считать равновесным. Это еще один пример того, как понятие равновесия зависит от условий, характерных для решаемой задачи. Наконец, если рассматривают поверхностные эффекты, то форма тела становится существенной. Капля жидкости, например, находящаяся в равновесии со своим паром, принимает сферическую форму, так как поверхностное натяжение делает это термодинамически выгодным.

Коротко о главном

1. Химическая термодинамика — наука о химическом и фазовом равновесии и о направлении химических превращений. Она изучает макроскопические системы. В основе термодинамики три закона и два постулата.
2. Постулат о равновесии: изолированная система всегда самопроизвольно приходит в равновесное состояние. Из этого постулата вытекает существования функций состояния. Постулат о транзитивности вводит понятие температуры как параметра теплового равновесия.
3. Из постулатов термодинамики следует существование уравнений состояния — соотношений, которые связывают внутренние параметры термодинамических систем с внешними параметрами и температурой. Пример — уравнение идеального газа.
4. Экстенсивные свойства термодинамических систем являются аддитивными.

Основные формулы

1. Уравнение Клапейрона–Менделеева:

$$PV_m = RT.$$

2. Вириальное уравнение состояния:

$$PV_m = RT \left[1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots \right].$$

3. Уравнение Ван-дер-Ваальса:

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

§ 18.1. ЭНЕРГИЯ, РАБОТА И ТЕПЛОТА

Энергия играет исключительную роль, как в феноменологической, так и в статистической термодинамике. Мы уже пользовались этим понятием, которое известно из механики и электродинамики. Теперь обсудим данную величину более подробно.

Энергия E любого тела (скалярная величина) является одним из трех аддитивных интегралов движения¹, сохранение которых для изолированных систем обусловлено фундаментальными свойствами свободного пространства и времени. В частности, сохранение энергии тела в условиях его полной изоляции вытекает из *однородности времени*². Формула для энергии, выражающая ее через те или иные физические величины, зависит от приближений, в рамках которых система рассматривается.

Принципиальная необходимость особым образом вводить энергию в термодинамику отсутствует. Тем не менее, существование энергии как экстенсивной функции состояния системы постулативно устанавливается *первым началом (законом) термодинамики*. Это обусловлено как историческими причинами, так и стремлением придать термодинамике логическую замкнутость.

В энергии изолированного тела *всегда* можно выделить часть, связанную с перемещением тела как целого. Это есть кинетическая энергия поступательного движения с постоянной скоростью V . Остальная часть называется *внутренней энергией*:

$$E = \frac{M\vec{V}^2}{2} + E_{\text{внут}},$$

где M — полная масса тела. Среднестатистическое значение внутренней энергии есть то, что понимается под энергией U в термодинамике: $U = \bar{E}_{\text{внут}}$. Для неизолированных тел имеется еще вклад в энергию, связанный с наличием внешнего поля.

Заметим, что для термодинамических выкладок важно не абсолютное значение энергии, а ее *изменение*. Абсолютная энергия фигурирует только в релятивистской

¹ В нерелятивистской физике аддитивность энергии имеет место только для невзаимодействующих тел.

² Остальными двумя аддитивными интегралами движения являются полный импульс и полный момент импульса тела (векторные величины). Их сохранение для изолированного тела вытекает соответственно из однородности и изотропии пространства. Аддитивность данных величин не зависит от наличия или отсутствия взаимодействия между телами.

физике в силу ее связи с массой посредством известного соотношения $E = mc^2$. В нерелятивистской механике энергия определена с точностью до аддитивной константы, так что необходимо выбирать для нее точку отсчета. Можно сказать, что энергия играет в термодинамике вспомогательную, хотя и ключевую роль. Именно с помощью законов ее изменения устанавливаются фундаментальные термодинамические соотношения.

Изменение энергии тела, будь то равновесное тело или неравновесное, происходит только благодаря внешним воздействиям, поскольку в их отсутствие энергия сохраняется, какие бы процессы ни происходили внутри тела. Часто об этом изменении говорят как о процессе передачи энергии от среды к телу или обратно.

Первое начало термодинамики устанавливает существование энергии как экстенсивной функции состояния, закон, по которому происходит обмен энергией и способы ее передачи:

$$\Delta U = Q - W. \quad (18.1)$$

Для бесконечно малого изменения энергии тела

$$dU = \delta Q - \delta W. \quad (18.2)$$

Величина Q называется *теплотой*, а величина W есть *работа*, совершаемая *системой*. Данные соотношения можно применять и к полной энергии тела, но мы будем иметь в виду внутреннюю энергию. Греческая буква δ вместо латинской d использована для того, чтобы подчеркнуть, что теплота и работа являются функциями процесса, в отличие от энергии — функции состояния, для изменения которой уместен знак полного дифференциала. Если в ходе процесса система выделяет теплоту, то он называется *экзотермическим*, если поглощает, то *эндотермическим*. В первом случае теплоте приписывается знак минус, во втором — знак плюс. В отношении знака работы принято противоположное соглашение: когда работа совершается *системой* над внешними телами, что способствует уменьшению ее энергии, работа считается положительной; если внешняя среда совершает *над системой* работу, увеличивая ее энергию, то работа отрицательна. Именно с этим обстоятельством связан знак минус перед работой в (18.1) и (18.2).

Итак, согласно первому началу изменение энергии системы равно количеству переданной ей теплоты за вычетом работы, совершенной системой. Может показаться, что данное утверждение есть просто новое выражение закона сохранения энергии. Отчасти так дело и обстоит. Действительно, рассматривая совокупно тело и среду как изолированную систему (что всегда можно сделать), энергия которой постоянна, и помня об аддитивности энергии, можно утверждать, что потеря энергии телом в точности равна увеличению энергии среды. В действительности, содержание первого начала несколько шире. Оно вводит новое понятие, не известное в механике — теплоту, проводит различие между теплотой и работой, и устанавливает тем самым два способа передачи энергии *закрытой* системе.

Изменение внешних параметров, относящихся к полям той или иной природы, приводит к совершению над системой различных видов работы³. Будем отмечать

³ Часто работу расширения называют «механической», а остальные виды молчаливо предлагается считать, видимо, «немеханической». На самом деле, как следует из самого определения работы (сила, умноженная на перемещение), любой ее вид есть механическая работа. Различия между видами связаны с природой перемещаемых объектов и действующих сил.

величины, относящиеся к внешней среде надстрочным символом (⁰), тогда соотношение (18.2) более подробно запишется в виде

$$dU = \delta Q - \sum_{i=1}^R A_i^0 da_i^0. \quad (18.3)$$

В такой форме уравнение первого начала применимо к *любым* процессам в закрытой системе, как равновесным, так и неравновесным. При этом всегда следует помнить, что работу *над* системой производят внешние силы. Поэтому если, например, расширение газа под поршнем происходит в вакуум, то работа равна нулю, поскольку равно нулю внешнее давление. Знак, который должен быть приписан каждому виду работы, определяется тем, увеличивается или уменьшается энергия системы при увеличении внешнего параметра. Чтобы от величин da_i^0 перейти к величинам da_i , относящимся к системе, достаточно заметить, что $da_i^0 = -da_i$. Напомним, что a_i^0 и a_i — экстенсивные величины, а для изолированной системы «тело + среда» $a_i^0 + a_i = \text{const}$. Замена же термодинамических сил A_i^0 на A_i (интенсивных величин) возможно, если только они одинаковы в системе и в среде, т. е. в случае *квазистатического* процесса. При замене обеих величин знак работы не изменится и выражение (18.3) примет вид

$$dU = \delta Q - \sum_{i=1}^R A_i da_i. \quad (18.4)$$

В такой форме уравнение первого начала чаще всего и встречается, но при этом нельзя забывать, что изначально оно по смыслу записывалось через термодинамические силы и координаты, характеризующие внешнюю среду.

В табл. 18.1 приведены наиболее часто встречающиеся виды работы.

Особого рассмотрения с точки зрения первого начала требуют открытые системы. Очевидно, что обмен веществом между средой и системой влияет на энергию последней, и это должно быть учтено в энергетическом балансе. Укажем, что этот третий способ передачи энергии нельзя свести к уже известным способам — теплоте и работе. Вклад диффузионных контактов тела со средой описывается в дифференциале энергии членами вида $\mu_i dn_i$, в которых в качестве интенсивных параметров (новых термодинамических сил) фигурируют *химические потенциалы* μ_i , а в качестве экстенсивных (новых термодинамических координат) — числа молей компонентов n_i .

Таким образом, в самом общем случае, т. е. для открытой системы при наличии нескольких (R) видов работы математическое выражение первого начала запишется вместо (18.2) в виде

$$dU = \delta Q - \sum_{i=1}^R A_i da_i + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i. \quad (18.5)$$

Суммирование проводится по K компонентам системы. Если не оговорено особо, будем везде подразумевать закрытые системы.

Если изменение внешнего параметра происходит быстрее, чем успевает установиться равновесное состояние, соответствующее его текущему значению, то сопряженный ему параметр теряет смысл как равновесное термодинамическое свойство тела. Процесс совершения работы над системой уже не будет квазистатическим. В

квазистатических процессах в формуле (18.5) не делается различие между термодинамическими силами, действующими по разные стороны граничной поверхности, поскольку их значение одно и то же, точнее сказать, отличается лишь на бесконечно малую величину. Если имеется конечная разность (перепад) параметра A_i на границе, то в выражении для элемента работы должны стоять величины, относящиеся к *среде*. В частности, для работы расширения системы надо писать $P_{\text{внеш}} dV$, если внешнее давление постоянно по всей поверхности. Типичный пример — работа расширения газа под поршнем при атмосферном (постоянном) наружном давлении: $W = P_{\text{атм}} \Delta V$. Квазистатическим образом данный процесс можно провести, лишь «приспосабливая» внешнее давление к давлению газа, изменяющемуся при расширении. Кроме того, если скорость расширения конечна, то давление газа непосредственно вблизи поршня отличается от такового в глубине.

Таблица 18.1. Различные виды работы в термодинамике

Вид работы	Элемент работы	Внешний параметр (термодинамическая координата)	Сопряженный параметр (термодинамическая сила)
Изменение объема	$P dV$	Объем	Давление
Деформация упругого тела	$\sigma_{ij} du_{ij}^*$	Тензор деформации	Тензор напряжений
Изменение площади поверхности	$-\sigma d\omega$	Площадь поверхности	Поверхностное натяжение
Изменение заряда проводника	φdq	Заряд проводника	Потенциал проводника
	$e d\varphi$	Потенциал проводника	Заряд проводника
Поляризация единицы объема диэлектрика	$\frac{1}{4\pi} \vec{E} d\vec{D}$	Индукция электрического поля	Напряженность электрического поля
	$-\vec{P} d\vec{E}_0$	Напряженность внешнего электрического поля	Дипольный момент единицы объема
Намагничивание единицы объема магнетика	$\frac{1}{4\pi} \vec{H} d\vec{B}$	Индукция магнитного поля	Напряженность магнитного поля
	$-\vec{M} d\vec{B}_0$	Индукция внешнего магнитного поля	Магнитный момент единицы объема

*Подразумевается суммирование по повторяющимся индексам, как это принято в тензорном анализе.

Часто работу расширения выделяют среди других видов работы, поскольку объем и давление присущи подавляющему большинству встречающихся систем, а наличие других полей и связанных с ними внешних параметров — специфическим задачам. Остаточная часть работы называют *полезной*. Это связано с тем, что во многих случаях работа расширения системы, не используется потребителем, как это имеет место в электрических цепях с гальваническим элементом в качестве источника энергии. С учетом сказанного, преобразуем первый закон (18.5) к виду:

$$dU = \delta Q - P dV - \delta W', \quad (18.6)$$

где W' — полезная работа.

§ 18.2. КАЛОРИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ

Важнейшим свойством любой термодинамической системы является теплоемкость C . Эта величина показывает, какое количество теплоты нужно ввести в систему, чтобы поднять ее температуру на единицу (обычно градусы):

$$C = \frac{\delta Q}{dT}.$$

Теплоемкость, определенная таким образом, не является функцией состояния, поскольку теплота, необходимая для заданного изменения температуры, зависит от характера процесса теплообмена через изменение внешних параметров. Если передача теплоты происходит при постоянстве всех внешних параметров a_i , то теплоемкости приписывается соответствующее название, а формальная запись выглядит следующим образом:

$$C_{a_1, a_2, \dots, a_R} = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{a_1, a_2, \dots, a_R} \quad (18.7)$$

В таком случае теплоемкость становится функцией состояния $C(T, a_1, a_2, \dots, a_R)$. Смысл зависимости от внешних параметров состоит в следующем: фиксируя набор значений a_i , и осуществляя теплопередачу, получим некоторую величину C ; при другом фиксированном наборе значений a_i теплоемкость может измениться, т. е. она является функцией данного набора. В частности, если имеется только один внешний параметр — объем, то для *теплоемкости при постоянном объеме* C_V можно записать:

$$C_V(T, V) = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V. \quad (18.8)$$

Рассмотрим простую систему. Пользуясь тем, что для нее энергия согласно второму постулату есть функция двух переменных, ее полный дифференциал

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV. \quad (18.9)$$

С другой стороны, первый закон термодинамики в переменных T, V гласит:

$$dU = \delta Q - P dV. \quad (18.10)$$

Сравнивая (18.9) и (18.10), получаем

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV. \quad (18.11)$$

Множитель, стоящий перед дифференциалом температуры, есть теплоемкость C_V , в чем легко убедиться, положив $V = \text{const}$ и сравнив (18.11) с определением теплоемкости (18.8). Выражение в квадратных скобках представляет собой величину, показывающую, сколько теплоты получает (или отдает) система при *изотермическом* изменении объема. Она называется *скрытой теплотой* изменения объема l_V . Таким образом, имеем важную формулу

$$\delta Q = C_V dT + l_V dV. \quad (18.12)$$

Она показывает, что в общем случае изменение объема тела неизбежно связано с передачей теплоты. Иными словами, полученная системой энергия в виде теплоты

расходуется на нагрев системы и совершение работы расширения. Из формулы (18.11) видно, что для вычисления величины l_V нужно знать термическое и калорическое уравнение состояния. Первое непосредственно дает зависимость $P = P(T, V)$, второе (см. (17.6)) позволяет найти частную производную от энергии по объему как функцию тех же переменных T, V . В частности, энергия идеального газа вовсе не зависит от объема, поэтому для него $l_V = P$. Выражая давление с помощью уравнения состояния (17.7), можем записать:

$$\delta Q = C_V dT + nRT \frac{dV}{V}. \quad (18.13)$$

Аналогично величине l_V вводятся скрытые теплоты изменения других внешних параметров, связанных с совершением работы над системой. Для этого исходим из соотношения (18.4), выражая из него δQ и подставляя затем полный дифференциал энергии как функции температуры и внешних переменных:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_1, a_2, \dots, a_R} dT + \sum_{i=1}^R \left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{T, a_j \neq a_i} da_i = C_{a_1, a_2, \dots, a_R} dT - \sum_{i=1}^R A_i da_i.$$

После группировки коэффициентов при da_i получаем

$$\delta Q = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_1, a_2, \dots, a_R}}_{C_{a_1, a_2, \dots, a_R}} dT + \sum_{i=1}^R \underbrace{\left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{T, a_j \neq a_i} + A_i \right]}_{l_{a_i}} da_i. \quad (18.14)$$

Таким образом, формула

$$\delta Q = C_{a_1, a_2, \dots, a_R} dT + \sum_{i=1}^R l_{a_i} da_i$$

обобщает соотношение (18.12) на произвольную равновесную закрытую систему.

В совокупности с теплоемкостью (18.7) величины (коэффициенты) l_{a_i} называются *калорическими свойствами* системы. Еще раз подчеркнем, что без указания на условия проведения процесса теплоемкость и скрытую теплоту нельзя считать свойствами системы.

Из (18.12) и определения $\delta Q = C dT$ непосредственно следует:

$$C = C_V + l_V \frac{dV}{dT}. \quad (18.15)$$

Конкретизация условий, при которых в процессе изменения переменных проявляется теплоемкость C , заключается в замене полной производной, стоящей в (18.15), частной. Единственной переменной, которую можно зафиксировать в данном случае, является давление, и мы получаем новое калорическое свойство — *теплоемкость при постоянстве давления* C_P :

$$C_P = C_V + l_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

Величина C_P всегда больше C_V ; это ясно уже из того, что при поглощении телом теплоты она идет не только на нагревание, но и на совершение работы расширения (при постоянном давлении). Заметим лишний раз, что в рамках первого

начала скрытую теплоту можно вычислить, только зная калорическое уравнение состояния (см. формулы (18.12) или (18.14)). Применение второго начала позволит избавиться от этой необходимости и обойтись термическим уравнением состояния, которое не содержит энергии.

§ 18.3. ЭНТАЛЬПИЯ

Рассмотрим произвольный процесс, протекающий при постоянном давлении в условиях, когда для работы расширения применима формула PdV . Тогда в уравнении (18.6) P можно внести под знак дифференциала и, интегрируя и перегруппировывая члены, получаем

$$Q_P = \Delta(U + PV) - W' = \Delta H - W'. \quad (18.16)$$

Выражение, стоящее в скобках, есть новая термодинамическая величина — функция состояния, называемая *энтальпией*: $H = U + PV$. Она удобна для использования в математическом аппарате термодинамики, если для задачи характерно постоянное давление. Для идеального газа, как это следует из его уравнения состояния (17.7), $H = U + nRT$, причем энтальпия, как и энергия, зависит только от температуры.

Соотношение (18.16) показывает, что теплота, поглощаемая системой в результате *любых* изменений, происходящих в условиях постоянства давления, численно равна изменению ее энтальпии за вычетом *полезной* работы. В важном частном случае отсутствия полезной работы теплота совпадает с разностью в энтальпии системы до и после процесса.

Если процесс происходит при постоянном объеме и в отсутствие полезной работы, то это означает невозможность совершения какой бы то ни было работы вообще. В этом случае из первого закона непосредственно вытекает, что поглощаемая теплота равна увеличению внутренней энергии системы. Итак, имеем два важных результата:

$$\begin{aligned} Q_V &= \Delta U \quad \text{при постоянном объеме,} \\ Q_P &= \Delta H \quad \text{при постоянном давлении.} \end{aligned}$$

Как видим, в рассмотренных случаях теплота может быть выражена как изменение функции состояния, несмотря на то, что она, вообще говоря, является функцией процесса.

Перейдя от энергии к энтальпии, мы тем самым перешли и к новым, удобным для этого случая независимым переменным T, P от «старых» переменных T, V , удобных при работе с энергией. Подчеркнем, однако, что энтальпию, как и любую другую термодинамическую величину, можно рассматривать как функцию любых двух (для простой системы) переменных, например, тех же T и V . Уравнение первого начала в новых переменных будет выглядеть следующим образом:

$$dH = \delta Q + VdP.$$

Член VdP , хотя он и имеет размерность работы, уже нельзя интерпретировать непосредственно как работу, производимую над системой. Такая интерпретация возможна только тогда, когда независимыми переменными являются внешние параметры, описывающие внешние поля. В данном случае мы впервые сталкиваемся

с примером, когда роль одной из независимых переменных играет *внутреннее интенсивное* свойство — давление.

Пусть $H = H(T, P)$. Прделаав ту же процедуру, что и для энергии в переменных T, V при выводе формулы (18.11), получим аналог этого выражения с участием энтальпии:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] dP,$$

или, в сокращенных обозначениях,

$$\delta Q = C_P dT + l_P dP. \quad (18.17)$$

В этой новой формуле в роли калорических коэффициентов выступает изобарная теплоемкость и скрытая теплота изменения давления как бывшей термодинамической силы. Для идеального газа энтальпия не зависит от давления, поэтому $l_P = -V$, и с учетом уравнения состояния (17.7) формула (18.17) приобретает вид, аналогичный (18.13):

$$\delta Q = C_P dT + nRT \frac{dP}{P}.$$

Таким образом, для энергии и энтальпии имеем симметричный набор соотношений с участием теплоемкостей и скрытых теплот изменения параметров. Для простой системы они приведены вместе в табл. 18.2.

Таблица 18.2. Важнейшие термодинамические соотношения в различных переменных

	$U = U(T, V)$	$H = H(T, P)$
1	$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$	$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$
2	$l_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P$	$l_P = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V$
3	$C - C_V = l_V \cdot \frac{dV}{dT}$	$C - C_P = l_P \cdot \frac{dP}{dT}$
4	$C_P - C_V = l_V \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$	$C_P - C_V = -l_P \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$
5	$\delta Q = C_V dT + l_V dV$	$\delta Q = C_P dT + l_P dP$
6	$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$	$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$

Понятие энтальпии как эквивалента теплоты процесса можно обобщить на случай наличия нескольких видов работы, т. е. на любую закрытую систему, если процесс протекает в условиях постоянства всех термодинамических сил A_i . Пишем:

$$dU = \delta Q - \sum_{i=1}^R A_i da_i \Rightarrow d\left(U + \sum_{i=1}^R A_i a_i\right) = \delta Q \Rightarrow dH' = \delta Q. \quad (18.18)$$

Отсюда

$$Q_{A_1, A_2, \dots, A_R} = \Delta H'.$$

Величина $H' = H'(T, A_1, A_2, \dots, A_R)$ называется *обобщенной энтальпией*. Она записана как функция *удобных* переменных, но возможно использование и другого

полного набора. Прибавляя к обеим сторонам первого равенства в (18.18), которое выражает собой первое начало, дифференциал $d \sum A_i a_i$, и сокращая одинаковые члены, получим уравнение первого закона в данных переменных:

$$dH' = \delta Q + \sum_{i=1}^R a_i dA_i. \quad (18.19)$$

При постоянных термодинамических силах оно переходит в последнее равенство (18.18). Запишем теперь полный дифференциал функции H'

$$dH' = \left(\frac{\partial H'}{\partial T} \right)_{A_1, A_2, \dots, A_R} dT + \sum_{i=1}^R \left(\frac{\partial H'}{\partial A_i} \right)_{T, A_j \neq A_i} dA_i$$

и подставим его в выражение (18.19). Тогда для теплоты процесса получим

$$\delta Q = \left(\frac{\partial H'}{\partial T} \right)_{A_1, A_2, \dots, A_R} dT + \sum_{i=1}^R \left[\left(\frac{\partial H'}{\partial A_i} \right)_{T, A_j \neq A_i} - a_i \right] dA_i.$$

Частная производная при дифференциале температуры есть не что иное, как теплоемкость при постоянстве всех термодинамических сил, а выражения в квадратных скобках — скрытые теплоты изменения данных параметров, так что

$$\delta Q = C_{A_1, A_2, \dots, A_R} dT + \sum_{i=1}^R l_{A_i} dA_i. \quad (18.20)$$

Этот результат вполне аналогичен формуле (18.17).

Таким образом, использование энтальпии вместо энергии позволяет автоматически учесть работу системы при оговоренных выше условиях. В полном смысле это относится к обобщенной энтальпии, обычная энтальпия учитывает лишь работу расширения.

Как будет показано в дальнейшем, зависимость энергии и энтальпии от объема и давления можно установить в виде термодинамического соотношения, входящие в которое величины можно вычислить из термического уравнения состояния. Зависимость же от температуры может быть определена интегрированием выражений в строке 6 табл. 18.2, если только известно калорическое уравнение состояния. Последнее означает, что известна и теплоемкость как функция T, V или T, P . Считая зафиксированными объем и давление соответственно, будем иметь

$$U(T) = U_0 + \int_0^T C_V(T) dT \quad \text{и} \quad H(T) = H_0 + \int_0^T C_P(T) dT,$$

где U_0 и H_0 — значения энергии или энтальпии при нулевой температуре. Эти соотношения позволяют определять изменение энергии и энтальпии тела по данным о температурной зависимости соответствующей теплоемкости.

Легко найти температурную зависимость энергии для идеального газа, предполагая, что его теплоемкость постоянна. Учитывая установленный опытным путем факт, что энергия газа не зависит от занимаемого им объема (*закон Джоуля*):

$$U(T) = U_0 + C_V T. \quad (18.21)$$

Таким образом, внутренняя энергия идеального газа в широком интервале температуры является ее линейной функцией. Равенство (18.21) можно считать калорическим уравнением состояния идеального газа при сделанных приближениях.

В одноатомном идеальном газе, если частицы, из которых он состоит, можно рассматривать как не имеющие внутренних степеней свободы, вся энергия, меняющаяся с температурой, связана с поступательным движением частиц. В статистической термодинамике показывается, что при любых температурах, при которых газ можно рассматривать как идеальный, каждая поступательная степень свободы вносит в мольную теплоемкость $C_{V,m}$ вклад, равный $(1/2)R$. Это связано с тем, что поступательное движение почти всегда можно считать *квазиклассическим*. Поскольку число поступательных степеней свободы равно трем, то

$$C_V = \frac{3}{2}nR,$$

а зависящая от температуры часть внутренней энергии

$$U - U_0 = \frac{3}{2}nRT. \quad (18.22)$$

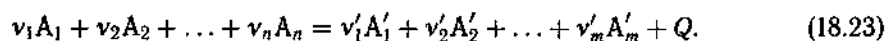
Сравнивая (18.22) с термическим уравнением состояния газа, находим⁴

$$PV = \frac{2}{3}(U - U_0).$$

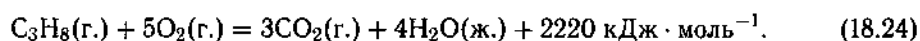
§ 18.4. ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ ТЕПЛОТА РЕАКЦИИ

Термохимия является частью химической термодинамики, изучающей тепловые эффекты химических реакций. Поскольку они протекают в смеси реагентов, то реактор представляет собой многокомпонентную систему. Термодинамика таких систем будет рассмотрена позже, однако для вопросов, связанных с тепловыделением, достаточно уже введенных понятий и концепций.

Прежде всего, необходимо условиться о форме записи химических реакций, которые при указании теплового эффекта Q называются *термохимическими уравнениями*:



Символы A и A' обозначают химические соединения — участники реакции, являющиеся соответственно *исходными веществами* (или *реагентами*) и *продуктами*; ν — соответствующие стехиометрические коэффициенты. В скобках после каждого символа реагента необходимо указывать агрегатное состояние, в котором это соединение находится. Например, реакцию сгорания пропана следует писать в следующем виде:



Знак плюс перед величиной теплоты означает, что теплота выделяется, а численное значение отвечает сгоранию 1 моль пропана. В качестве реагентов могут выступать

⁴Примечательно, что эта формула сохраняет свою силу и для квантовых газов, т. е. при учете обменного взаимодействия.

и частицы, не являющиеся химическими соединениями, например электроны или протоны в реакциях ионизации или обмена зарядами. Процесс, в котором не происходит изменения химической природы участников, т. е. отсутствует химическое превращение, например испарение или физическая адсорбция, также может быть записан в форме термохимического уравнения. Приведем примеры:

$\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г.}) + \text{H}_2(\text{г.}) = \text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$	горение водорода в кислороде;
$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{тв.}) = \text{NH}_3(\text{г.}) + \text{HCl}(\text{г.})$	разложение твердого хлорида аммония;
$\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{тв.}) = 2\text{Na}^+(\text{aq.}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq.})$	растворение сульфата натрия в воде;
$\text{C}_{60}(\text{р.}) + 3\text{Cl}_2(\text{р.}) = \text{C}_{60}\text{Cl}_6(\text{р.})$	синтез хлорида фуллерена в растворе;
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж.}) = \text{C}_6\text{H}_6(\text{г.})$	испарение бензола;
$\text{Fe}(\text{г.}) = \text{Fe}^{2+}(\text{г.}) + 2\text{e}^-(\text{г.})$	двукратная ионизация атома железа;
$\text{H}_2(\text{г.}) = \text{H}_2(\text{адс., Pt})$	адсорбция водорода на поверхности платины.

Надо подчеркнуть, что термохимическое уравнение может не иметь (и чаще всего не имеет) никакого отношения к реальному механизму реакции, а также изображать никогда не осуществляющийся в природе процесс. Оно лишь показывает, какие совокупности начальных и конечных *индивидуальных* веществ, находящихся в определенных состояниях и количественных соотношениях, исчезают и образуются. В начальном состоянии должны присутствовать только исходные вещества, а в конечном — только продукты. Единственными условиями при записи термохимического уравнения являются соблюдение стехиометрии и баланса заряда. Реагенты в растворенном состоянии тоже считаются индивидуальными соединениями. Когда растворитель (или адсорбент) не участвует непосредственно в реакции и не реагирует с растворенным веществом, окружение растворенного (или адсорбированного вещества) рассматривается как условие, в котором оно находится, и которое влияет на его термодинамические свойства.

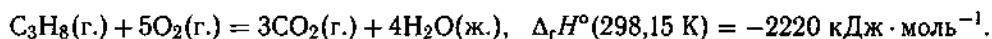
Смысл понятия термохимической теплоты заключается в следующем. Возьмем исходные реагенты в мольных количествах, соответствующих стехиометрическим коэффициентам, в виде *отдельных чистых* веществ, находящихся при определенной температуре и давлении. При желании эту совокупность, если привести вещества в контакт, можно рассматривать как систему, находящуюся в резко неравновесном начальном состоянии. В силу аддитивности энтальпии этой системы равна сумме энтальпий ее частей. Аналогичное состояние выберем и для продуктов, считая, что исходные вещества прореагировали *полностью*. Тогда разность

$$\Delta_r H = \sum_i \nu_i' H(A_i') - \sum_j \nu_j H(A_j) = (\sum H)_{\text{продукты}} - (\sum H)_{\text{исходные}} \quad (18.25)$$

будет термохимической теплотой реакции, соответствующей выбранной температуре и давлению. При отрицательной теплоте реакция называется *экзотермической* (теплота выделяется), а при положительной — *эндотермической* (теплота поглощается). Эти же названия используются и для указания знака теплового эффекта любого процесса. Теплота процесса, связанного с протеканием реакции, и термохимическая теплота отнюдь не одно и то же. Стоит отметить, что определение (18.25) вообще не предполагает фактического осуществления реакции. Между тем, ее проведение связано с взаимным перемешиванием реагентов и последующим разделением продуктов. Эти процессы тоже могут сопровождаться некоторым изменением

энтальпии системы, что является еще одним фактором, обуславливающим отличие фактического теплового эффекта реакции (при постоянном давлении) от термохимической теплоты. В большинстве случаев энтальпия смешения и разделения пренебрежимо мала по сравнению с изменением энтальпии благодаря протеканию самой реакции. В частности, для реакций с участием газов, которые можно считать идеальными, эти величины вовсе равны нулю.

С учетом сказанного термохимическое уравнение реакции сгорания пропана (18.24) может быть записано другим способом:



Значок «°» показывает, что значение энтальпии реакции относится к давлению 1 атм.

Символ Δ_r в (18.25) называют *оператором химической реакции*. Если подействовать этим оператором на химические символы участвующих в реакции веществ, то получим формализованную запись реакции (18.23) в виде

$$\nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \dots + \nu'_m A'_m - \nu_1 A_1 - \nu_2 A_2 - \dots - \nu_n A_n = 0.$$

Обратим внимание, что при действии оператора принято из величин (или символов), относящихся к продуктам вычитать соответствующие величины для реагентов.

Изменение энтальпии в результате полного превращения исходных реагентов в продукты кратко называют *энтальпией реакции*. Эта величина удобна для использования, поскольку при постоянном давлении совпадает с термохимической теплотой. В некоторых случаях, например при калориметрических измерениях, имеют дело с *энергией реакции*. Связь этих двух величин вытекает из формулы $H = U + PV$, являющейся определением энтальпии:

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r(PV).$$

Поскольку для 1 моль газа $PV = RT$, переход от энергии к энтальпии любой чисто газовой реакции осуществляется тривиальным образом. При определенной температуре

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r \nu \cdot RT. \quad (18.26)$$

Здесь $\Delta_r \nu$ — изменение общего числа молей газообразных веществ в результате реакции. Нетрудно видеть, что в изобарных условиях второе слагаемое представляет собой работу изменения объема реактора. Для *изомолекулярной* реакции энергия и энтальпия совпадают. Если помимо газообразных соединений в реакции участвуют конденсированные вещества, то формулу (18.26) можно применять приближенно, но в подавляющем большинстве случаев с достаточной точностью, поскольку различие между энергией и энтальпией для конденсированных веществ при обычных давлениях невелико в силу относительной малости величин PV . Поэтому если в реакции принимают участие твердые или жидкие соединения, то в разности $\Delta_r \nu$ следует учитывать только газообразные реагенты. При использовании абсолютного нуля в качестве стандартной температуры различие между величинами $\Delta_r U$ и $\Delta_r H$ исчезает для всех реакций (и любых других процессов).

§ 18.5. СТАНДАРТНЫЕ СОСТОЯНИЯ

Определение (18.25) нуждается в уточнении, связанном с выбором точки отсчета значений величин, производных от энергии, а также других величин, которые по своей природе определены только с точностью до аддитивной посто-

янной (например, энтропия). Для этого необходимо условиться о *стандартном состоянии*, в котором значение термодинамической величины принимается за начало отсчета. В данной главе будет рассмотрена стандартизация состояний только для индивидуальных веществ. Стандартные состояния для растворенных веществ будут обсуждаться в гл. 23.

Понятие чистого (индивидуального) соединения в любом агрегатном состоянии есть в той или иной степени идеализация. Действительно, при отличной от нуля абсолютной температуре определенная часть молекул в газе или жидкости оказывается диссоциированной. Более того, молекулы в газе не только частично распадаются с отрывом атомов или целых химических групп, но и ионизируются, теряя или приобретая один или несколько электронов; в жидкой воде всегда присутствует некоторое количество гидроксид-ионов OH^- , ионов гидроксония H_3O^+ , и более сложных катионов, вплоть до H_9O_4^+ . Говоря в определении термохимической теплоты о чистых веществах, мы часто подразумеваем *вымышленное* состояние вещества, в котором оно построено *только* из молекул, соответствующих его химической формуле.

Для *газов* отклонение от идеальности понимается как *поправка* к величинам идеального газа. Поскольку химические превращения в газах обуславливаются возможностью взаимодействия молекул, то требование, выдвинутое в конце предыдущего абзаца, можно удовлетворить, только исключив всякое взаимодействие в газе вообще. Таким образом, мы приходим к принятому *соглашению*, согласно которому стандартным состоянием газа считается *гипотетическое* идеальное состояние. Его можно себе представлять, выключив мысленно все межмолекулярные силы, оставив все остальные свойства молекул, связанные с их химической природой и внутренней структурой, неизменными. Альтернативным определением является состояние, получающееся в результате гипотетического процесса, в котором перевод реального газа в стандартное состояние осуществляется путем его изотермического расширения до достаточно низкого давления (при котором газ уже может считаться идеальным) с последующим сжатием до давления 1 атм *по изотерме идеального газа*. Поскольку в химических реакциях участвуют реальные газы, для учета поправки на неидеальность вводят *летучесть* газа, имеющую размерность давления. При единичном значении летучести термодинамические величины *численно* равны таковым в стандартном состоянии, но давление газа при этом может оказаться отличным от стандартного. Более подробно введение летучести будет рассмотрено в гл. 20.

Термодинамические величины зависят от температуры и давления, поэтому к понятию стандартного состояния необходимо добавить значения этих параметров, при которых состояние рассматривается. Выбор стандартной температуры и стандартного давления зависит от решаемой задачи. Для стандартного давления индивидуальных веществ принято значение 1 атм = 101325 Па. При табулировании термодинамических величин за стандартную температуру берут 0 К или 298 К. В конкретных задачах стандартной температурой может считаться любое удобное ее значение.

Для конденсированных тел взаимодействие между частицами составляет неотъемлемую часть их свойств, и обуславливает само агрегатное состояние. Поэтому, в соответствии с соглашением, за стандартное состояние жидких и кристаллических веществ принимается их *реальное* наиболее устойчивое при выбранной температуре состояние при давлении 1 атм. Например, стандартным состоянием воды ниже

точки замерзания будет лед. Если твердое вещество имеет несколько кристаллических модификаций, то надо брать форму, устойчивую при данной температуре.

Термодинамические свойства соединений в стандартных состояниях обозначают символом «°» в правом верхнем углу: U° , H° , P° и т. п.

Изменения других термодинамических величин в химической реакции определяются аналогично формуле (18.25). Часто для краткости говорят «энтальпия реакции», «энергия реакции» и т. п., подразумевая разность величины между начальным и конечным состояниями. Иногда вместо стандартной энтальпии реакции $\Delta_r H^\circ$ употребляют термин «теплота реакции», что в контексте не должно приводить к путанице.

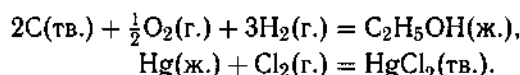
Энтальпию *простых* веществ в стандартных состояниях принимают за точку отсчета, приписывая ей нулевое значение при *всех* температурах. Так при $T = 280\text{ K}$ имеем $H^\circ(\text{H}_2, \text{г.}) = H^\circ(\text{O}_2, \text{г.}) = H^\circ(\text{C, графит}) = H^\circ(\text{Ni, тв.}) = H^\circ(\text{Fe, тв., } \alpha) = H^\circ(\text{Br, ж.}) = H^\circ(\text{P, тв., белый}) = H^\circ(\text{S, тв., ромбич.}) = 0$. При этом для железа указана его кристаллическая модификация α , для углерода — графит (а не алмаз), для серы — ромбическая форма, а для брома жидкость, так как при выбранной температуре и стандартном давлении именно эти состояния являются устойчивыми. Поскольку выбор стандартного состояния всецело обусловлен решаемой задачей и удобством использования, встречаются исключения из правила. Таким исключением является фосфор, для которого стандартным состоянием считается белый фосфор, построенный из тетраэдрических молекул P_4 несмотря на то, что при комнатной температуре более стабильны его красная и черная формы. Кислород как простое вещество имеет еще одну аллотропную модификацию (озон), однако $H^\circ(\text{O}_3, \text{г.}) \neq 0$, т. е. озон не считается стандартным состоянием кислорода. Образование данного соединения из двухатомного кислорода следует представлять в виде формальной реакции $\frac{3}{2}\text{O}_2(\text{г.}) = \text{O}_3(\text{г.})$.

Как видно, соглашение о стандартных значениях предполагает отсутствие единого для всех веществ уровня отсчета энергии. Введение такого уровня было бы непродуктивно в химической термодинамике. В самом деле, если, например, отсчитывать энергию от атома водорода (простейший химический элемент), то уже атому гелия, учитывая огромную по химическим меркам энергию связи нуклонов в ядре, нужно было бы приписать отрицательную энергию в несколько МэВ, или, для 1 моль газа, $\sim -10^9\text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. На этом фоне величины изменения энергии, характерные для химических процессов, в том числе энергия диссоциации молекулы водорода ($432\text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), были бы совершенно незаметны. По этой же причине практически невозможно ввести абсолютные энергии в термохимию, хотя релятивистская физика позволяет это сделать в принципе на основе известного соотношения $E = mc^2$.

§ 18.6. ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЯ

Энтальпия 1 моль соединения А, отсчитанная от уровня простых веществ, из которых его можно образовать, называется *энтальпией образования* данного соединения. В стандартном состоянии ее обозначают $\Delta_f H^\circ(\text{A, агрегатное состояние, } T)$ и часто называют просто стандартной энтальпией соединения. По смыслу это энтальпия *реакции* (как правило, гипотетической) образования соединения из простых веществ, находящихся в своих стандартных состояниях. Образуемое вещество также должно пребывать в стандартном состоянии. Приведем

примеры таких реакций:



Аналогичным образом вводятся и другие стандартные термодинамические функции образования веществ, например энергия образования $\Delta_f U^\circ$. Энтальпия образования, взятая при стандартной температуре, является основной величиной, приводимой в термодинамических справочниках и базах данных для индивидуальных веществ.

Из рассмотренного определения вытекает алгоритм, по которому из известных значений энтальпий образования участников реакции можно вычислить для нее изменение энтальпии. Для записанной в общем виде реакции (18.23) имеем

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i' \Delta_f H^\circ(A_i') - \sum_j \nu_j \Delta_f H^\circ(A_j) = (\sum \Delta_f H^\circ)_{\text{продукты}} - (\sum \Delta_f H^\circ)_{\text{исходные}}.$$

Данная формула позволяет также определять неизвестную энтальпию образования, если измерена теплота реакции и известны энтальпии образования остальных ее участников.

Формула Кирхгоффа. Энтальпии химических реакций, в том числе энтальпии образования, зависят от температуры, поскольку термодинамические величины самих соединений температурно-зависимые. Пересчет от одной температуры к другой, в частности, от температуры опыта к стандартной температуре T° осуществляется на основе формул § 18.3, в которых в подинтегральном выражении вместо теплоемкости соединений следует брать *изменение* теплоемкости $\Delta_r C_p$ в реакции. Эта разность, как и для всякой величины, вычисляется по формуле, подобной (18.25):

$$\Delta_r C_p = \sum_i \nu_i' C_p(A_i') - \sum_j \nu_j C_p(A_j) = (\sum C_p)_{\text{продукты}} - (\sum C_p)_{\text{исходные}}.$$

Итак, имеем *формулу Кирхгоффа*:

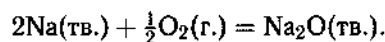
$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T^\circ) + \int_{T^\circ}^T \Delta_r C_p^\circ(T) dT. \quad (18.27)$$

Из данной формулы видно, что если суммарная теплоемкость продуктов мало отличается от суммы теплоемкостей реагентов, то энтальпия реакции слабо зависит от температуры. Для многих реакций этим изменением в достаточно большом интервале температуры (в несколько сотен градусов) часто можно пренебречь.

Практическое использование формулы (18.27) может оказаться очень громоздким, поэтому в фундаментальных справочных изданиях приводятся уже готовые разности $H^\circ(T) - H^\circ(T^\circ)$, представляющие собой энтальпии индивидуальных соединений, отсчитанные от энтальпии при стандартной температуре. Обычно пользуются величинами $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ или $H^\circ(T) - H^\circ(298)$. Тогда пересчет энтальпии реакции от одной температуры к другой производится, как нетрудно убедиться, следующим образом:

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T^\circ) + (\sum H^\circ(T) - H^\circ(T^\circ))_{\text{продукты}} - (\sum H^\circ(T) - H^\circ(T^\circ))_{\text{исходные}}. \quad (18.28)$$

Рассмотрим для примера реакцию образования оксида натрия из элементов



Стандартная энтальпия реакции при 298,15 К составляет $-414,57 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Требуется рассчитать энтальпию данной реакции при температуре 1000 К. В термодинамических таблицах находим следующие данные:

	$\text{Na}_2\text{O(тв.)}$	$\text{O}_2(\text{г.})$	Na(тв., ж.)
$H^\circ(1000) - H^\circ(298,15), \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	57,325	22,706	23,448

В соответствии с формулой (18.28) пишем

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ(1000) &= \Delta_r H^\circ(298,15) + (H_{1000} - H_{298})_{\text{Na}_2\text{O}}^\circ - 2(H_{1000} - H_{298})_{\text{Na}}^\circ - \\ &\quad - \frac{1}{2}(H_{1000} - H_{298})_{\text{O}_2}^\circ = -414,57 + 57,325 - 2 \cdot 23,448 - \frac{1}{2} \cdot 22,706 = \\ &= -414,57 - 0,924 = -415,494 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

В данном случае рост энтальпии веществ с температурой слева и справа в уравнении реакции в большой степени скомпенсирован, поэтому изменение энтальпии реакции несущественно, и при 1000 К реакция становится лишь слегка более экзотермической. Обратим внимание на агрегатные состояния конденсированных участников реакции, указанные в таблице. Дело в том, что в данном интервале температуры находится точка плавления металлического натрия (371,01 К при давлении 1 атм). Тем самым выше указанной температуры устойчивым, а значит стандартным, состоянием натрия становится жидкость. Скачок энтальпии при фазовом переходе ($+2,598 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) учтен в величине $H^\circ(1000) - H^\circ(298)$ для натрия. Что касается оксида натрия, то его состояние остается твердым во всем температурном интервале.

§ 18.7. ЗАКОН ГЕССА. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ЦИКЛЫ

Изучая выделение теплоты при нейтрализации серной кислоты раствором аммиака, Г. И. Гесс установил «закон постоянства сумм теплот реакций», который он опубликовал в 1840 г. В современной формулировке закон Гесса утверждает, что

тепловой эффект реакции не зависит от пути ее проведения, а зависит только от начального и конечного состояния системы.

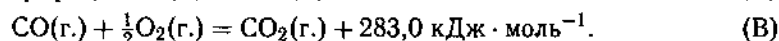
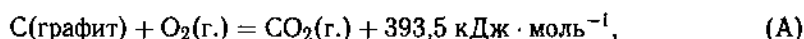
В частности он не зависит от того, какие промежуточные продукты образуются в ходе реакции. С его помощью можно вычислить тепловой эффект реакции без непосредственного измерения калориметрическими методами.

Закон Гесса (основной закон термохимии) является естественным следствием того, что теплоту реакции, т. е. величину, представляющую собой функцию процесса, можно выразить через изменение функции состояния — энтальпии: $Q = \Delta_r H$. Поэтому энтальпия (в частности стандартная) сложной реакции может быть представлена как сумма энтальпий простых реакций, на которые может быть разбита сложная реакция. Существенно, что промежуточные продукты и приводящие к ним стадии реакции совсем не обязательно должны быть реализуемы в действительности. Иными словами, в качестве промежуточных продуктов при рассмотрении

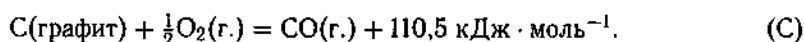
какой-либо реакции могут быть взяты совершенно произвольные соединения, а не только те, которые в действительности образуются при проведении реакций.

Из закона Гесса следует, что если из заданных исходных веществ можно получить заданные конечные продукты различными путями, т. е. проводя различные серии промежуточных реакций, то суммарная теплота реакций в каждой серии будет одна и та же. При этом необходимо, чтобы начальные и конечные состояния были идентичны. Так, если в исходном и конечном состоянии давление в реакционной смеси было одно и то же, то тепловой эффект равен изменению энтальпии, если постоянным был объем, то изменению энергии. Заметим, что постоянство давления или объема требуется только в указанных состояниях, в течение же процесса они могут меняться. Сказанное относится не только к термохимической теплоте, но и к теплоте любого реального химического процесса при соблюдении описанных выше условий.

Благодаря закону Гесса с формулами веществ в термохимических уравнениях можно оперировать, как с членами математических уравнений. Это дает возможность использовать *термохимические циклы*, представляющие собой совокупность условных или действительных реакций, из которых можно составлять линейные комбинации, чтобы в итоге получить интересующую нас реакцию. Смысл этого заключается, в частности, в том, что измерить тепловой эффект результирующей реакции может оказаться затруднительно, в то время как для других членов цикла сделать это намного проще. В качестве примера рассмотрим расчет стандартной теплоты образования угарного газа (CO) при 298,15 К сводится к решению следующей системы, состоящей из реакций сгорания веществ в кислороде:



Вычитая уравнение (B) из уравнения (A), получаем уравнение реакции образования угарного газа (C):



Очевидно, что экспериментально изучать реакции (A) и (B) проще, чем реакцию (C), поскольку при сжигании графита трудно избавиться от образования углекислого газа (CO₂), который в данном случае будет побочным продуктом.

Поскольку величины *U*, *H* и многие другие являются *функциями состояния* (а не процесса), то это позволяет рассматривать превращения веществ в виде наглядных диаграмм, изображающих переход из заданных начальных состояний в заданные конечные состояния различными путями. Замыкаясь, эти пути образуют термодинамический цикл, как изображено на рис. 18.1 для образования газообразного соединения NX₃ (X — галоген) из элементов. В приведенном выше примере реакции (A), (B) и (C) также составляют цикл, в данном случае термохимический. Схема на рис. 18.1 наглядно показывает, что процесс образования 2 моль NX₃

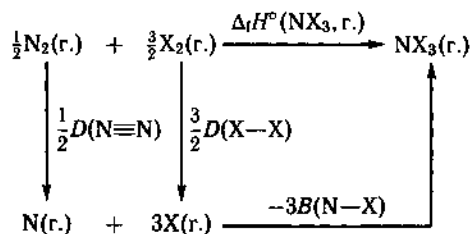


Рис. 18.1. Термохимический цикл для процесса образования тригалогенидов азота из простых веществ с участием атомов

из простых веществ можно представить как разрыв 1 моль химических связей $N \equiv N$ в молекулах N_2 , 3 моль связей $X-X$ в молекулах X_2 и образование 6 моль химических связей $N-X$ в молекулах NX_3 . Различие в обозначениях D и B будет разъяснено в следующем параграфе. Двигаясь по циклу по часовой стрелке от начальных веществ к конечным продуктам, можно вычислить изменение энтальпии (или любой другой функции состояния), складывая символы, относящиеся к соответствующим промежуточным стадиям, направленным по часовой стрелке, и вычитая то, что относится к стадиям, направленным против часовой стрелки:

$$\Delta_f H^\circ(NX_3, г.) = \frac{1}{2}D(N \equiv N) + \frac{3}{2}D(X-X) - 3B(N-X).$$

Однако цикл на рис. 18.1 не является единственно возможным для данного процесса. Другой вариант (рис. 18.2) предусматривает в качестве промежуточных продуктов ионы N^{3+} и X^- , следовательно, цикл неявно включает соответствующие

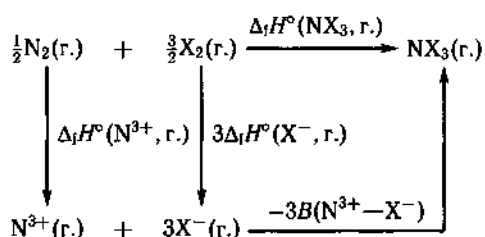


Рис. 18.2. Термохимический цикл для процесса образования тригалогенидов азота из простых веществ с участием ионов

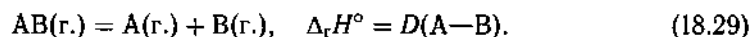
энергии ионизации (в случае атома галогена данная величина называется *средством к электрону*). Очевидно, существует бесконечное число циклов, которые можно использовать для термодинамической интерпретации реакции образования. Цикл можно составить из таких переходов, которые позволяют переформулировать исходную термодинамическую задачу на языке величин, наиболее приемлемых для теоретического исследования. Тем самым термодинамика

служит мостом между теоретической химией и проблемами, выдвигаемыми экспериментом. Выбор цикла зависит от двух факторов. Первый — это точность экспериментальных значений характеристик этапов цикла, на которых он основан. Второй, наиболее важный момент касается возможностей теоретической химии интерпретировать термодинамические параметры цикла.

§ 18.8. ВАЖНЕЙШИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

Энтальпии образования соединений удобны для составления универсальных термодинамических таблиц, но, как следует из определения, включают в себя вклады, зависящие от свойств простых веществ. Так, энтальпия образования газообразной воды неявным образом содержит энтальпии диссоциации молекул водорода и кислорода на атомы, которые затем соединяются в молекулу воды. Реакцию образования $CH_4(г.)$ можно представить как разрыв связей в двух молекулах H_2 и переход графита с газообразный углерод с последующим образованием четырех связей $C-H$. Поэтому в энтальпии образования метана в том или ином виде присутствует энтальпия сублимации графита, не имеющая никакого отношения к энергетическим свойствам молекулы CH_4 как таковой. Существуют термохимические величины, более наглядно представляющие энергетические характеристики индивидуальных соединений. Это величины, так или иначе связанные с устойчивостью молекул или кристаллов по отношению к распаду на отдельные фрагменты. Ниже мы рассмотрим наиболее важные из таких характеристик.

Энтальпия разрыва связи. Рассмотрим молекулу АВ, в которой под символами А и В будем понимать либо атомы, либо отдельные многоатомные фрагменты. Тогда *энтальпия разрыва связи* А—В равна энтальпии $\Delta_r H^\circ$ реакции



Другими словами, энтальпия разрыва связи определяется как изменение энтальпии, вызванное реакцией, в которой *гомолитически* разрывается 1 моль связи, причем исходные реагенты и продукты находятся в состоянии идеального газа при 1 атм. Чтобы величина $\Delta_r H^\circ$ имела определенное значение, необходимо ее отнести к определенной температуре, которую обычно выбирают равной 298,15 К. Для введенной величины принято обозначение $D(A-B)$. Использование энтальпии удобно по тем же причинам, что и для других термодимических величин, но можно говорить и об энергии разрыва связи. Применяя формулу (18.26), в которой надо положить $\Delta_r \nu = 1$, к реакции (18.29), получим

$$D(A-B) = \Delta U(A-B) + RT.$$

Рассмотрим на примере связи НО—Н, в какой степени температура влияет на величину энтальпии разрыва связи в том диапазоне температуры, в котором обычно приходится иметь дело с химическими соединениями. Представление об этом дает табл. 18.3, где показаны также различия между энтальпией и энергией разрыва связи при некоторых температурах. Можно сказать, что указанные различия невелики по сравнению с разностью при последовательном разрыве.

Таблица 18.3. Сравнение энтальпии и энергии разрыва связи НО—Н в молекуле Н₂О при различной температуре

<i>T</i> , К	Энтальпия $D \equiv \Delta_r H^\circ$, кДж · моль ⁻¹	Энергия $E \equiv \Delta_r U^\circ$, кДж · моль ⁻¹	Разность, кДж · моль ⁻¹
0	494,0	494,0	0
298,15	499,2	496,7	2,5
1000	508,6	500,3	8,3

По смыслу данного выше определения энтальпия разрыва связи между атомами двух элементов А и В различна в зависимости от того, в каком соединении имеется эта связь. В частности она различна при последовательном разрыве связей, даже если в исходной молекуле они были эквивалентны. Поясним это на примере молекулы воды с помощью термодимического цикла, изображенного на рис. 18.3. Исходным состоянием является водяной газ в идеальном состоянии при давлении 1 бар. После (мысленного) удаления одного атома водорода возникают два «вещества» — идеальные газы, состоящие из гидроксильных радикалов ОН и атомарного водорода Н. Если иметь в виду стандартную энтальпию связи, то эти газы также должны находиться при давлении 1 бар. Здесь ярко проявляется воображаемый характер стандартных состояний реагентов, поскольку хорошо известно, что в обычных

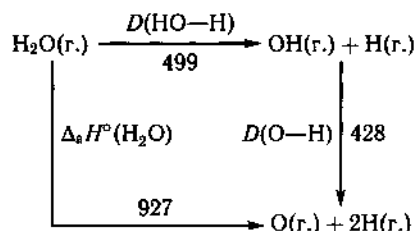
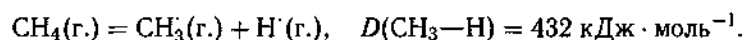


Рис. 18.3. Цикл для атомизации молекулы воды

условиях протекания химических процессов реальное соединение ОН, также как и атомарный водород не могут устойчиво существовать. Отрыв второго атома водорода относится уже к другому соединению — радикалу ОН, и энтальпия разрыва связи имеет другое значение. Но поскольку оба атома водорода в молекуле H_2O эквивалентны, имеет смысл говорить о *средней* энтальпии связи О—Н в данной молекуле, вычислив ее как среднее арифметическое энтальпий последовательного разрыва ($463,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Как видно из цикла, эту величину можно определить также как половину энтальпии *атомизации* ($927 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) — процесса разделения молекулы на отдельные невзаимодействующие атомы.

Таким образом, термохимическое понятие энтальпии разрыва связи предполагает, что, во-первых, она является температурно-зависимой величиной, и, во-вторых, исходное вещество и продукты в (18.29) *в отдельности* находятся в стандартном равновесном состоянии. При этом, как мы помним, для каждого газообразного соединения в этом состоянии наложен искусственный запрет как на диссоциацию, так и на ассоциацию частиц. Равновесное состояние при данном условии сводится к равновесному распределению всех (имеющих отношение к химическим процессам) видов движений в газе: поступательного, вращательного, колебательного, электронного. Альтернативно можно себе представить, что после распада молекулы АВ на части А и В конфигурация ядер в образовавшихся фрагментах останется такой же, какой она была до распада. Но эта конфигурация уже не будет в общем случае равновесной по отношению к А или В, и с приведением ее в соответствие с равновесной структурой новых частиц связано определенное изменение энергии. Таким образом, энергия (здесь уместнее говорить об энергии), требуемая для мысленного процесса отделения от молекулы некоторой части с сохранением межъядерных расстояний и углов между направлениями связей, не соответствует в точности термохимической энергии.

Поясним сказанное с помощью конкретного примера. Для метана энтальпия разрыва связи $\text{CH}_3\text{—H}$ равна $432 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$:



Эту величину можно определить с помощью ряда экспериментальных методов. Однако равновесная структура свободного метильного радикала является плоской, в то время как в теории химической связи больший интерес представляет воображаемая реакция, в которой продукт CH_3 сохраняет то же строение, что и группа —CH_3 в молекуле метана, т. е. с тетраэдрическими углами между связями. Таким образом, термохимическая величина — энтальпия разрыва связи включает энергии стереохимической и электронной перегруппировок, что снижает ее ценность в качестве меры прочности связи. Очевидно, что энтальпия разрыва связи существенно зависит от вторичного окружения атомов. Выше мы это видели на примере воды. В метане энтальпии дальнейшего последовательного отрыва атомов водорода от радикалов CH_3 , CH_2 и CH составляют 471, 422 и $339 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно. Несмотря на это во многих сложных соединениях углерода благодаря стереохимической аналогии часто имеет место близость во вторичном окружении и наблюдается известное постоянство в энтальпиях разрыва связей. Так, в насыщенных углеводородах RCH_3 ($\text{R} \neq \text{H}$) величины $D(\text{RCH}_2\text{—H})$ отличаются не более чем на $4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ от значения $410 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Энтальпия связи. Часто говорят об энтальпиях связи между двумя атомами определенных элементов безотносительно к ее положению в молекуле и даже химической природе соединения. Это оправдано тем, что во многих случаях указанные факторы довольно слабо влияют на прочность связи, так что она является достаточно постоянной в различных соединениях, что и позволяет рассматривать ее как таковую. При этом имеются в виду связи одинаковой кратности, поскольку кратные связи сильно отличаются по прочности от одинарных (табл. 18.4). Приводимые в справочниках величины обычно представляют собой результат усреднения, произведенного на основе изучения многочисленных соединений. Данные такого рода для некоторых химических связей между атомами элементов-неметаллов можно найти в табл. 18.5.

Таблица 18.4. Энтальпии связей углерод-углерод различной природы (кДж · моль⁻¹)

$B(C-C)$	$B(C-C)$ (ароматич.)	$B(C=C)$	$B(C\equiv C)$
348	518	612	838

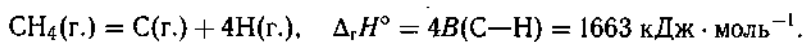
Таблица 18.5. Энтальпии связей некоторых неметаллов (кДж · моль⁻¹)

Связь	Значение	Соединения	Связь	Значение	Соединения
H—H	436	H ₂	Si—H	318	SiH ₄
B—B	308	B ₂ F ₄ , B ₂ Cl ₄	Si—O	466	SiO ₂ (тв.)
Si—Si	226	Si ₂ H ₆ , Si ₃ H ₈	Si=O	638	SiO ₂
N—N	158	N ₂ H ₄ , N ₂ F ₄	Si≡O	805	SiO
N≡N	945	N ₂	N—H	391	NH ₃
P—P	198	P ₄ , P ₂ H ₄	N—O	214	NH ₂ OH, HNO ₂
P≡P	485	P ₂	N=O	587	NOF, NOCl
O—O	144	H ₂ O ₂	N≡O	632	NO
O=O	498	O ₂	N—F	278	NF ₃
S=S	429	S ₂	N—Cl	190	NCl ₃
S=S	266	S ₈	P—H	321	PH ₃
F—F	158	F ₂	P—O	360	P ₄ O ₆
Cl—Cl	243	Cl ₂	P—F	490	PF ₃
Br—Br	193	Br ₂	P—Cl	322	PCl ₃
I—I	151	I ₂	P—Br	263	PBr ₃
C—H	413	Органические	O—H	464	H ₂ O
C—N	286	Органические	F—H	568	HF
C—O	358	Органические	F—O	214	F ₂ O
C=O	736	Альдегиды	Cl—H	568	HCl
C=O	749	Кетоны	Cl—O	206	Cl ₂ O
C=O	805	CO ₂	Cl—F	255	ClF
C≡O	1077	CO	Br—H	366	HBr
C—F	467	Органические	Br—F	250	BrF
C—Cl	346	Органические	I—H	298	HI
C—Br	290	Органические	I—F	281	IF
C—I	228	Органические	I—Cl	210	ICl
C—S	289	Органические	I—Br	177	IBr
C=S	578	CS ₂	Si—C	307	Si(CH ₃) ₄ , SiC(тв.)

Энтальпии связи $B(A-B)$ — это величины, приписываемые каждой химической связи в молекуле, так что сумма по всем связям равна энтальпии реакции, отвечающей расщеплению молекулы на отдельные атомы, т.е. энтальпии атомизации молекулы. Для этана, например, по определению



Исходное вещество и продукты (атомы) считаются находящимися в состоянии идеального газа при 1 атм и 298,15 К. Из данного определения следует, что концепция энтальпии связи основана на заведомо приближенном предположении об аддитивности. К сожалению, энтальпии связей зависят не только от кратности связи и природы атомов, ее образующих. Если бы это имело место, то величины $B(C-H)$ и $B(C-C)$ вместе с энтальпиями атомизации углерода и водорода воспроизводили бы в пределах экспериментальных погрешностей стандартную энтальпию образования любого газообразного алкана. Тем не менее, как уже указывалось выше, концепция является полезной, и во многих случаях величину $B(A-B)$ можно с приемлемой точностью переносить из молекулы в молекулу. Для иллюстрации рассмотрим, насколько точной будет оценка энтальпии образования этана с использованием энтальпии связи $C-H$ в метане и энтальпии одинарной связи $C-C$ из табл. 18.4. Для метана, складывая приведенные ранее величины $D(C-H)$ энтальпий разрыва отдельных связей, имеем



Поскольку в молекуле метана имеются 4 эквивалентные связи $C-H$, то принимаем $B(C-H) = 1663/4 = 416 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Далее согласно реакции



имеем при 298,15 К: $\Delta_r H^\circ(C_2H_6, g.) = 2\Delta_f H^\circ(C, g.) + 6\Delta_f H^\circ(H, g.) - B(C-C) - 6B(C-H) = 2 \cdot 716,68 + 6 \cdot 217,97 - 348 - 6 \cdot 416 = -102,82 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. В действительности стандартная энтальпия образования газообразного этана составляет $-84,68 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что округленно на $18 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ от оцененной величины. При использовании значения $B(C-H) = 413 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, полученного путем обобщения экспериментальных данных для многих органических соединений, а не одного метана, совпадение будет почти полное. К сожалению, аддитивность энтальпии не распространяется настолько далеко, чтобы энтальпии связи можно было бы применять для вычисления энтальпий образования всегда с приемлемой точностью.

Энергия ионизации и сродство к электрону. В § 12.1 было дано микроскопическое определение этих важнейших характеристик атомов и молекул. Термохимическое определение энергии ионизации (IE) и сродства к электрону (EA) формулируется как энтальпия реакций (12.5) и (12.6) при нуле абсолютной температуры⁵, взятая с противоположным знаком. Поскольку при $T = 0$ энтальпия и внутренняя энергия совпадают, то $\Delta_r H^\circ(0 \text{ К}) = \Delta_r U^\circ(0 \text{ К})$. Величины IE и EA для некоторых атомов и многоатомных частиц приведены в таблицах 18.6 и 18.7.

⁵ Напомним, что при абсолютном нуле все частицы идеального газа пребывают в основном квантовом состоянии.

В принудительных процессах ионизации, часто используемых в физико-химических исследованиях, после присоединения или удаления электрона частица может оказаться в возбужденном состоянии, если рассматривать ее сразу же по завершении процесса. В этом случае говорят о *вертикальных* значениях IE или EA . Этот термин проистекает из принципа Франка–Кондона (см. гл. 13). Если же частица (ион) приходит в свое основное состояние, то это соответствует *адиабатическим* значениям сродства к электрону или энергии ионизации. Как видим, термохимический смысл величин IE и EA относится именно к последнему случаю. Если в случае с энтальпией диссоциации мысленный процесс разделения молекулы на части носит часто вспомогательный характер, то для отрыва и присоединения электронов он соответствует реальности в таких явлениях как фотоионизация или ионизация электронным ударом. В типичных случаях адиабатические и вертикальные величины отличаются на 0,2–0,4 эВ.

Таблица 18.6. Энергия ионизации и сродство к электрону атомов элементов 1–3 периодов

Атом	IE , эВ	EA , эВ	Атом	IE , эВ	EA , эВ
H	13,60	0,75	Na	5,14	0,55
He	24,59	–0,5	Mg	7,64	~ 0
Li	5,32	0,62	Al	5,98	0,44
Be	9,32	~ 0	Si	8,15	1,39
B	8,30	0,28	P	10,49	0,75
C	11,26	1,26	S	10,36	2,08
N	14,53	–0,07	Cl	12,97	3,62
O	13,62	1,46	Ar	15,76	–1,0
F	17,42	3,40			
Ne	21,56	–1,2			

Таблица 18.7. Энергия ионизации и сродство к электрону некоторых молекул и радикалов

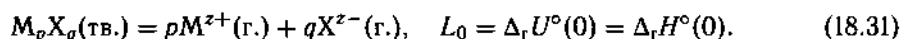
Молекула или радикал	IE , эВ	EA , эВ	Молекула или радикал	IE , эВ	EA , эВ
CH ₃	9,8	0,08	H ₂ O	12,6	–5,0
C ₂ H ₄	10,5	–1,8	OH	13,2	1,8
C ₆ H ₆	9,3	–1,1	SF ₆	15,7	1,5
C ₂ H ₅ O [•]	9,1	1,7	CN	14,2	3,8

Энергия кристаллической решетки. Для кристаллических соединений с атомным или металлическим типом решетки, величиной, характеризующей ее прочность, аналогичной энтальпии диссоциации двухатомной гомоядерной молекулы, является энтальпия *атомизации* кристалла, отвечающая процессу

$$A(\text{тв.}) = A(\text{г.}), \quad \Delta_f H^\circ = \Delta_a H^\circ(A, \text{тв.}) = \Delta_s H^\circ(A). \quad (18.30)$$

При температуре 0 К в пересчете на один атом это не что иное, как энергия, необходимая для удаления атома из кристалла через его поверхность, т. е. энергия связи атома с кристаллом. Если процесс атомизации (18.30) рассматривать как фазовый переход твердого вещества в газообразное состояние в виде атомов, то он совпадает с процессом *сублимации*.

Для ионных кристаллов адекватной величиной является *энергия кристаллической решетки* L_0 , определяемая как энергия, требуемая для разделения 1 моль в целом нейтрального кристалла при 0 К и давлении 1 атм на составляющие его ионы, разнесенные на бесконечное расстояние и находящиеся в состоянии покоя (см. § 16.1). В случае твердого ионного соединения M_pX_q указанный процесс можно представить в виде реакции



В термохимии этой величине соответствует стандартная энтальпия реакции (18.31) при $T = 0$. Напомним, что стандартное состояние газообразных ионов исключает кулоновское взаимодействие между заряженными частицами. Энергию решетки можно считать температурно-зависимой величиной и пересчитывать к нужной температуре с помощью соотношения, аналогичного формуле Кирхгофа (18.27):

$$L_T = L_0 + \int_0^T \Delta_r C_V^\circ dT. \quad (18.32)$$

Разность стандартных теплоемкостей относится к реакции (18.31). Изменение энергии при переходе $L_0 \rightarrow L_T$ обычно пренебрежимо мало по сравнению с абсолютными величинами L_0 , характеризующимися значениями 1000–2000 кДж · моль⁻¹. Так, для NaCl указанная разность при $T = 298,15$ К составляет всего ~ 8 кДж · моль⁻¹. Для сравнения L_T с другими термохимическими величинами, которые обычно выражаются в терминах энтальпии, следует пользоваться соотношением, вытекающим из формулы (18.26):

$$\Delta_r H^\circ(T) = L_T + (p + q)RT. \quad (18.33)$$

Величиной PV для кристалла в реакции (18.31) всегда можно пренебречь по сравнению с таковыми для газообразных ионов. В частности для каменной соли энтальпия кристаллической решетки при стандартной температуре равна $\Delta_r H^\circ(298 \text{ К}) = L_{298} + 2 \cdot 8,314 \cdot 298,15 = L_{298} + 4,96$ кДж · моль⁻¹.

Энергию кристаллической решетки можно определять с помощью *циклов Борна–Габера*. Пример такого цикла для фторида натрия при 298,15 К показан на рис. 18.4. Переходы, обозначенные стрелками, соответствуют различным превращениям. Слагаемое $2RT$ появляется при пересчете энергии решетки в энтальпию по формуле (18.33), а слагаемые $\pm(5/2)RT$ в дополнение к указанной операции — при пересчете величин IE и EA от абсолютного нуля к рабочей температуре согласно (18.32). Пользуясь данным циклом, можно определить любую из обозначенных там пяти величин при условии, что остальные четыре известны из тех или иных источников. Наиболее трудноизмеримым из этих свойств является энергия атомизации молекулы NaF^6 . Энтальпию сублимации соли нетрудно определить любым из известных методов измерения температурной зависимости давления насыщенного пара (см. гл. 21). Энергия ионизации и сродство к электрону атомов представляют собой надежно известные справочные величины. Энергию кристаллической решетки с достаточной точностью можно вычислить теоретически по ионной модели, особенно если иметь в виду простой характер данного ионного

⁶ Речь идет о принципе. В настоящее время эта величина хорошо определена.

кристалла. Таким образом, данный цикл может быть использован для определения энергии диссоциации фторида натрия.

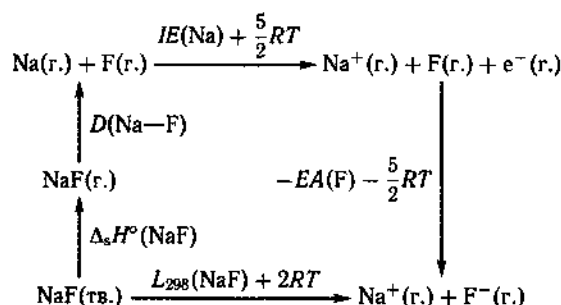


Рис. 18.4. Цикл Борна-Габера для фторида натрия, включающий сублимацию соли и диссоциацию молекулы NaF

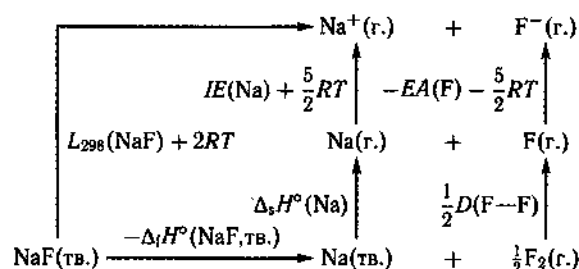


Рис. 18.5. Цикл Борна-Габера для фторида натрия, включающий энтальпию образования твердой соли NaF

Энергию кристаллической решетки соли NaF можно представить в виде суммы других переходов с помощью цикла на рис. 18.5, включающего энтальпию образования данного соединения. Из рисунка следует, что

$$L_{298}(\text{NaF}) = -\Delta_f H^\circ(\text{NaF, тв.}) + \Delta_s H^\circ(\text{Na}) + \frac{1}{2}D(\text{F}-\text{F}) + IE(\text{Na}) - EA(\text{F}) - 2RT.$$

Все величины, стоящие в правой части уравнения, в настоящее время хорошо определены независимыми методами. Поэтому данный цикл можно использовать для нахождения значения L_0 . Энергия решетки при 298,15 К может быть легко приведена к 0 К с помощью данных о теплоемкости твердого NaF. Для изохорной теплоемкости газообразных ионов вполне достаточно принять равной $(3/2)RT$, как для одноатомного газа, поскольку возбужденные состояния ионов при этой температуре заселены незначительно.

Коротко о главном

1. Первый закон (начало) постулирует существование функции состояния — внутренней энергии — и показывает способы ее изменения путем совершения работы или теплообмена.
2. Калорические коэффициенты описывают зависимость теплоты от термодинамических параметров. Важнейший калорический коэффициент — теплоемкость.

- Химические системы описываются термодинамическими функциями состояния. Химические реакции приводят к изменению этих функций.
- За уровень отсчета термодинамических свойств принимают свойства веществ в стандартном состоянии.
- Тепловой эффект химической реакции при постоянном давлении (объеме) равен изменению энтальпии (внутренней энергии). При этих условиях тепловой эффект не зависит от пути реакции, а определяется только начальным и конечным состоянием химической системы (закон Гесса). Тепловой эффект зависит от температуры.
- Из закона Гесса следует, что теплота химической реакции равна разности теплот образования продуктов и теплот образования реагентов.
- Важнейшие термохимические величины — энтальпия (энергия) химической связи, энергия кристаллической решетки.

Основные формулы

- Первый закон термодинамики:

$$\Delta U = Q - W, \quad dU = \delta Q - \delta W.$$

- Первый закон для открытых систем:

$$dU = \delta Q - \sum_{i=1}^R A_i da_i + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i.$$

- Теплоемкость:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}.$$

- Тепловой эффект:

$$\text{при постоянном объеме: } Q_V = \Delta U;$$

$$\text{при постоянном давлении: } Q_P = \Delta H \quad H = U + PV.$$

- Зависимость внутренней энергии и энтальпии от температуры:

$$U(T) = U_0 + \int_0^T C_V(T) dT, \quad H(T) = H_0 + \int_0^T C_P(T) dT.$$

- Тепловой эффект химической реакции.

Определение:

$$\Delta_r H = \sum_i \nu_i' H(A_i') - \sum_j \nu_j H(A_j) = (\sum H)_{\text{продукты}} - (\sum H)_{\text{исходные}}.$$

Следствие из закона Гесса:

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i' \Delta_f H^\circ(A_i') - \sum_j \nu_j \Delta_f H^\circ(A_j) = (\sum \Delta_f H^\circ)_{\text{продукты}} - (\sum \Delta_f H^\circ)_{\text{исходные}}.$$

- Формула Кирхгофа:

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T^\circ) + \int_{T^\circ}^T \Delta_r C_P^\circ(T) dT.$$

§ 19.1. ЭНТРОПИЯ

Наблюдение за макроскопическими телами, предоставленными самим себе, показывает, что происходящие с ними изменения могут носить *необратимый* характер. Так, если части тела, между которыми возможен тепловой контакт, имели разную температуру, то в дальнейшем температуры выравниваются. Подобным же образом выравнивается давление в различных точках тела и концентрация растворенного вещества при наличии механического и диффузионного контакта, если на систему не действует внешнее поле. Примечательно, что *самопроизвольное* протекание упомянутых процессов в обратном направлении *никогда* не наблюдается, если отвлечься от совершенно ничтожных флуктуаций. Для усредненных же величин, которые и фигурируют в термодинамике, описанные изменения носят строго монотонный характер. Следовательно, должно существовать некоторое физическое свойство термодинамической системы, обуславливающее данное, твердо установленное опытом поведение. В *феноменологической* термодинамике наличие такого свойства постулируется в виде *второго начала*, устанавливающего, что

у каждой термодинамической системы существует *аддитивная функция состояния* S , называемая *энтропией*, которая обладает следующими свойствами: энтропия изолированной системы всегда возрастает со временем, если система неравновесная, и остается постоянной, если она находится в состоянии равновесия.

Внутри изолированной системы могут протекать процессы, при которых ее энтропия не изменяется. Для этого необходимо, чтобы процессы были квазистатическими и тогда они являются *обратимыми*. При этом система проходит через свои макроскопические состояния в обратном порядке. Примером может служить работа гальванического элемента (батарейки) при малом отборе тока. Электрический ток, возникающий благодаря химической реакции в элементе, может быть использован для вращения мотора и поднятия некоторого груза на определенную высоту. При медленном опускании груза вращение мотора, ток и химическая реакция идут в противоположную сторону, постепенно возвращая систему в начальное состояние. Энергия переходит от батарейки (где она запасена в электронных оболочках молекул и ионов — участников реакции) к грузу (где она запасается в виде потенциальной энергии) и назад к батарейке обратимым образом. Укажем, что в данном примере изолированной системой может считаться хотя бы весь земной шар. Другие процессы на планете не имеют отношения к описанному процессу и нас не интересуют. Важно, что рассматриваемый процесс, будучи обратимым, не вносит вклада в изменение энтропии Земли. Процессы, сопровождающиеся ростом энтро-

пии изолированной системы, не могут идти в обратном направлении, т. е. являются *необратимыми*. Реальный процесс всегда в той или иной степени необратим, так что обратимость является предельным случаем очень медленных процессов.

Пользуясь свойством аддитивности, энтропию неравновесной системы можно рассматривать как сумму энтропий отдельных *равновесных* ее частей, получающихся в результате применения известного уже нам приема — разбиения на подсистемы. В случае неполного равновесия другого рода (см. гл. 17), скажем при «замороженных» концентрациях веществ, энтропия понимается как величина, взятая при заданном химическом составе.

В статистической термодинамике энтропия вводится на основе представления о числе механических состояний (*микросостояний*), доступных для системы, находящейся в заданном макроскопическом состоянии. Вблизи равновесия и тем более в состоянии равновесия это число несравненно больше, чем в состояниях, далеких от равновесия. Поэтому с *наибольшей вероятностью* система будет эволюционировать к равновесию, а не удаляться от него. Различие в вероятности движения неравновесной системы в этих двух противоположных направлениях настолько велико, что в практическом смысле самопроизвольные отклонения еще дальше в сторону от равновесия никогда не происходят.

Как показывает *опыт*, энтропия всегда возрастает не только в полностью изолированных системах, но и в системах, находящихся в условиях лишь тепловой изоляции. Это позволяет дать новую, более широкую формулировку второго начала термодинамики:

■ в адиабатически изолированной системе энтропия возрастает при необратимом и не изменяется при обратимом процессе.

§ 19.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА

Введя понятие энтропии, и установив ее важнейшие свойства, перейдем к обсуждению вытекающих отсюда следствий. Второй постулат термодинамики позволяет считать энтропию, как и любую другую функцию состояния, зависящей от температуры и внешних параметров. Будем считать, не нарушая общности, что из внешних переменных имеется объем V и еще одна переменная a , характеризующая какое-либо другое внешнее поле. Тогда для энтропии и энергии можем записать:

$$S = S(T, V, a), \quad U = U(T, V, a). \quad (19.1)$$

Учитывая, что энергия монотонно зависит от температуры, и исключая ее из этой системы уравнений, получим энергию как функцию S, V или энтропию как функцию U, V :

$$S = S(U, V, a), \quad U = U(S, V, a). \quad (19.2)$$

Запишем полные дифференциалы этих функций:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,a} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,a} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial a}\right)_{U,V} da, \quad (19.3)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,a} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,a} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_{S,V} da. \quad (19.4)$$

Ближайшей целью будет выяснить физический смысл входящих в эти формулы частных производных, первые из которых, как видно, взаимно обратные величины.

Инструментом для реализации этой цели является анализ свойств данных величин в состоянии равновесия.

Разделим *изолированную* термодинамическую систему на две части и зафиксируем для каждой из них параметры V, a , так что между частями имеется только *тепловой* контакт (рис. 19.1). Тогда в силу аддитивности S и U будем иметь:

$$S = S_1(U_1) + S_2(U_2), \quad (19.5)$$

$$U = U_1 + U_2 = \text{const.} \quad (19.6)$$

Обратим внимание, что изолированность системы предполагает постоянство U, V, a для системы в целом. Фиксируя V, a для *каждой* из частей, мы задаем более жесткие условия, при которых изменения V_1, a_1 и V_2, a_2 вообще невозможны. Что касается энергии, то изменения U_1 и U_2 являются *возможными* изменениями. Варьируя эти переменные в рамках заданного условия (19.6), мы можем рассмотреть соответствующее изменение энтропии системы и сделать выводы о наличии или отсутствии равновесия (в данном случае теплового). Можно также найти условия, которым должно удовлетворять это состояние, если имеется *критерий равновесия*. Согласно второму началу при равновесии энтропия изолированной системы как функция *внутренних* переменных (в нашем случае U_1 и U_2 , а фактически только одной величины, например U_1 , поскольку они связаны условием (19.6)) достигает максимума. Это еще не означает, что производная dS/dU_1 обращается в нуль: известно, что экстремум функции может иметь место в точке, где производная вообще не существует, или существует только левая или правая производная. В нашем случае распределение энергии между частями системы (при сохранении полной энергии) ничем не ограничено, поэтому возможно *двустороннее* варьирование энергии U_1 . Отсюда вытекает, что в данном случае достаточным условием равновесия является равенство нулю *первого* дифференциала энтропии, $dS = 0$.

Более правильно, однако, пользоваться не дифференциалами, а *вариациями* переменных. Отличие вариации от «обычного» бесконечно малого изменения переменной (что принято отмечать знаком δ вместо d) заключается в том, что дифференциал предполагает *действительное* изменение величины, возможное в системе согласно физическим законам, в то время как вариация может быть связана с воображаемым (или *виртуальным*) ее изменением, разрешенным налагаемыми условиями, но не происходящим самопроизвольно. В математическом же смысле эти понятия эквивалентны. В рассматриваемом примере, если система еще не достигла равновесия, самопроизвольный поток энергии из одной части в другую возможен только в одну сторону, именно в ту, которая соответствует общему росту энтропии. *Мысленно* мы можем задать изменение энергии δU_1 , вызывающее поток противоположного направления, что приведет к уменьшению энтропии изолированной системы, невозможному в природе. В равновесии макроскопические потоки вообще невозможны¹, но можно рассмотреть виртуальный переход порции энергии

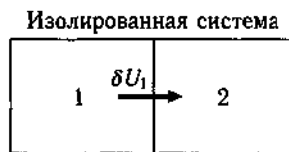


Рис. 19.1. Обмен порцией энергии между двумя частями изолированной системы при тепловом контакте

¹Если говорить не об усредненных в термодинамическом смысле потоках, т. е. перейти на микроскопический уровень устройства системы, то переход энергии не только возможен, то и непрерывно происходит в реальных телах благодаря *флуктуациям*.

из одной части в другую. Второе начало утверждает, что при таком переходе энтропия могла бы только уменьшиться, поскольку в равновесии энтропия максимальна. Это обстоятельство определяет знак *второй вариации* энтропии ($\delta^2 S < 0$), знание которого необходимо для исследования *устойчивости* равновесия. В данный момент нам достаточно самого факта наличия экстремума. Таким образом, критерий равновесия для рассматриваемой модели системы следует записать в виде $(\delta S)_{U,V,a} = 0$.

Найдем вариацию энтропии δS при передаче бесконечно малого количества энергии δU_1 из первой подсистемы во вторую и применим указанный выше критерий равновесия. Учитывая (19.5) и то, что из равенства (19.6) следует $\delta U_2 = -\delta U_1$, получим

$$\delta S = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} \delta U_1 + \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \delta U_2 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} - \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right) \delta U_1 = 0 \Rightarrow \frac{\partial S_1}{\partial U_1} = \frac{\partial S_2}{\partial U_2}.$$

Мы приравнивали к нулю разность, стоящую в скобках, в силу произвольности вариации δU_1 . Учитывая, что передача энергии согласно наложенным условиям происходила при постоянных параметрах V и a частей системы, можем записать окончательно

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{V_1, a_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{V_2, a_2} \quad (19.7)$$

Таким образом, тепловое равновесие предполагает, что производные (19.7) для каждой части тела должны быть одинаковыми. Но согласно постулату о температуре она как раз является величиной, принимающей по достижении термического равновесия одинаковое значение для тел, имеющих тепловой контакт. Следовательно, производная от энтропии по энергии при постоянстве внешних переменных может служить величиной, аналогичной эмпирической температуре. Принято писать

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,a} = \frac{1}{T}. \quad (19.8)$$

При этом T называют *абсолютной термодинамической температурой*. Ее можно связать с эмпирической температурой, используя в качестве *термометра* вещество с известным термическим уравнением состояния. В дальнейшем мы покажем, как можно таким путем построить практическую шкалу температуры. Наиболее удобное *термометрическое* тело — идеальный (сильно разреженный) газ, поскольку его уравнение состояния хорошо известно.

Абсолютная температура — существенно положительная величина. Равновесные тела с отрицательной температурой не могут существовать в природе как устойчивые образования².

С учетом (19.8) полный дифференциал энергии (19.4) приобретает вид

$$dU = T dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,a} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_{S,V} da. \quad (19.9)$$

² Имеются в виду тела, частицы которых имеют поступательные степени свободы, обуславливающие возможность неограниченного роста энергии тела. Если спектр энергии тела ограничен сверху, то возможны равновесные состояния, которые соответствуют отрицательной абсолютной температуре. Пример такой системы — совокупность частиц, обладающих ненулевым спином, которые фиксированы в кристаллической решетке. Надо при этом иметь в виду, что отрицательные температуры означают более горячее, а не более холодное состояние.

Совершенно аналогичную процедуру варьирования можно проделать и с объемом, если снять ограничение на изменение объемов каждой из двух частей системы. Критерий равновесия привел бы к равенству производных

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{U_1, a_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{U_2, a_2}.$$

Вводя формально для такого типа производных обозначение P/T , и учитывая одинаковость температуры по всей системе, мы дали бы термодинамическое определение *давления* как величины, которая одинакова во всех точках системы при наличии механического контакта. Однако в отличие от температуры понятие давления уже введено в термодинамику *извне* как сила, приходящаяся на единицу площади поверхности, фигурируя в соотношении, выражающем первое начало. Поэтому для выяснения смысла остальных производных в выражении (19.9) привлечем уравнение первого начала $dU = \delta Q - P dV + A da$ и подставим dU в (19.9). После перегруппировки слагаемых получим

$$\delta Q = T dS + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, a} + P\right] dV + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_{S, V} - A\right] da. \quad (19.10)$$

Это соотношение справедливо для *любого* обратимого изменения энергии закрытой системы. При адиабатическом процессе согласно второму началу δQ и dS должны одновременно обращаться в нуль. В силу независимости дифференциалов dV и da следует приравнять нулю и выражения в квадратных скобках, после чего получаем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, a} = -P, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_{S, V} = A. \quad (19.11)$$

Таким образом, при *неизменной* энтропии тела частная производная от энергии по механической координате, т. е. связанной с производством над системой работы, оказывается равной сопряженной ей термодинамической силе.

§ 19.3. НЕРАВЕНСТВО КЛАУЗИУСА

С учетом (19.11) соотношение (19.10) приобретает вид

$$\delta Q = T dS. \quad (19.12)$$

Этот важнейший результат показывает, как связано количество поступающей в систему теплоты с изменением ее энтропии для *любого* обратимого процесса. Другими словами, если процесс обратим, то *единственным* источником изменения энтропии тела является передача ему (или отбор у него) теплоты.

Если параллельно с теплообменом со средой внутри системы происходят какие-либо необратимые процессы, связанные с установлением равновесия (при этом температура и давление могут быть постоянны вдоль тела), то изменение энтропии тела *больше*, чем того требует формула (19.12). Речь может идти о необратимых химических реакциях, выравнивании концентраций веществ и т. п. Таким образом, в общем случае справедливо *неравенство Клаузиуса*

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (19.13)$$

Обратим внимание, что деление *функции процесса* δQ на температуру, при которой происходит передача бесконечно малой порции теплоты, превращает ее в полный дифференциал, т. е. в *функцию состояния*. Поэтому изменение в результате процесса величины, стоящей справа в (19.13), зависит только от начального и конечного состояния. В частности, в круговом процессе, при котором тело совершает термодинамический цикл, возвращаясь в исходное состояние, изменение равно нулю. Математически это можно выразить в виде равенства нулю криволинейного интеграла, взятого вдоль замкнутой линии, описывающей процесс:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Часто вклады в изменение энтропии тела заранее разделяют на внешнюю (е) и внутреннюю (i) составляющие, записывая

$$dS = d_e S + d_i S. \quad (19.1)^*$$

Внешняя часть $d_e S = \delta_e Q / T$ соответствует передаче теплоты $\delta_e Q$ через граничную поверхность системы. Внутренняя часть представляет собой, как иногда говорят, *производство энтропии* за счет необратимых процессов внутри системы. В связи с этим пользуются понятием внутренней теплоты $\delta_i Q$, формально определяя ее посредством равенства

$$d_i S = \frac{\delta_i Q}{T}. \quad (19.2)^*$$

Заметим, однако, что такое определение носит формальный характер, поскольку не соответствует смыслу теплоты, введенной в первое начало термодинамики как форма обмена энергией между системой и внешней средой. Удобство новой величины заключается в возможности представить полное изменение энтропии в виде формулы, содержащей однородные слагаемые:

$$dS = \frac{\delta_e Q + \delta_i Q}{T}. \quad (19.3)^*$$

§ 19.4. ФУНДАМЕНТАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ

Выяснив термодинамический смысл производных, входящих в выражения (19.3) и (19.4) в качестве коэффициентов при дифференциалах независимых переменных, мы можем записать *фундаментальное термодинамическое соотношение* для энергии как функции энтропии и внешних переменных

$$dU = T dS - P dV + A da, \quad (19.14)$$

или для энтропии как функции энергии и внешних переменных

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{A}{T} da. \quad (19.15)$$

Фундаментальность уравнений выражается в том, что они представляют основу для вычисления *всех* термодинамических свойств однородной (гомогенной) системы. Каждое фундаментальное уравнение содержит $2I + 1$ (I — общая вариантность системы) свойство. Это число включает I независимых переменных, которые считаются заданными, а значит известными, I сопряженных им термодинамических сил, и саму функцию, для которой записывается уравнение. В (19.14) такой функ-

цией является энергия. Термодинамические силы вычисляются с помощью соотношений (19.11), а энергия из самого уравнения (19.14). Таким образом, число уравнений совпадает с числом неизвестных свойств. Вместо фундаментального уравнения можно использовать $J + 1$ других уравнений, а именно, J термических и одно калорическое уравнение состояния. Мы видим, что фундаментальное уравнение позволяет отказаться от использования для вычисления свойств системы калорического уравнения, которое трудно получать экспериментально.

Термодинамические величины равновесного тела в силу их взаимной зависимости можно выражать в виде функций от различных независимых переменных, количество которых совпадает с общей варианностью равновесия. До сих пор эта возможность связывалась с удобством проведения преобразований при решении задачи. Так, если тело совершает процесс в условиях постоянного давления, то удобно вместо энергии пользоваться энтальпией, рассматривая ее как функцию T, P . Второе начало дает возможность выбрать S, V в качестве независимых переменных для энергии. Функция энергии в данных переменных играет особую роль среди всех остальных пар независимых величин, поскольку именно через них записывается фундаментальное соотношение (19.14), в котором в качестве одной из термодинамических сил впервые появляется температура. Как будет показано в дальнейшем (см. гл. 20), функция $U(S, V, a)$ содержит в себе всю термодинамическую информацию о системе. Зная эту зависимость, можно вычислить *все* термодинамические свойства системы. В связи с этим переменные S, V применительно к энергии называют *естественными*, а саму функцию $U(S, V, a)$ *характеристической*. Энтропия согласно (19.15) является характеристической функцией в переменных U, V, a .

Теми же свойствами обладают и другие термодинамические величины, будучи функциями своих естественных переменных. Установим естественные переменные для энтальпии, для чего преобразуем соотношение (19.14) аналогично тому, как это делалось при введении понятия энтальпии (преобразование Лежандра). Тогда получим

$$dH = T dS + V dP + A da.$$

Таким образом, искомыми переменными являются S, P, a , а переменные T, V, A выступают в роли термодинамических сил, которые можно вычислить аналогично (19.8) и (19.11):

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S, a}, \quad A = \left(\frac{\partial H}{\partial a} \right)_{S, P}, \quad T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P, a}.$$

Соотношение (19.12) дает возможность вычислять теплоемкость тел в различных условиях и скрытые теплоты изменения параметров через энтропию в дополнение к способу их вычисления из калорического уравнения состояния (ср. с формулами 1 и 2 в табл. 18.2):

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, a}, \quad C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P, a}, \quad (19.16)$$

$$l_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, a}, \quad l_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T, a}. \quad (19.17)$$

Из формул (19.16) вытекает, что если мы располагаем данными по температурной зависимости теплоемкости тела, то вычислить изменение энтропии при пере-

ходе от температуры T_1 к температуре T_2 (при неизменных остальных параметрах) можно следующим образом:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(T)}{T} dT \quad \text{при } V = \text{const}, \quad \text{или} \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P(T)}{T} dT \quad \text{при } P = \text{const}. \quad (19.18)$$

§ 19.5. ТРЕТЬЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Энергия, энтальпия, энтропия и им подобные величины не являются непосредственно измеряемыми. На практике получить характеристическую функцию экспериментальным путем прямым образом не представляется возможным. Статистическая термодинамика дает такую принципиальную возможность, которая служит основой для последующего вычисления всех остальных свойств тела, однако она сильно ограничена недостаточностью сведений об энергетическом спектре тел и фактически применима лишь к немногим идеализированным объектам.

Энтропия, как и энергия, вводится в феноменологическую термодинамику как величина, известная с точностью до аддитивной постоянной, которую можно рассматривать также как константу, появляющуюся в результате интегрирования уравнения (19.12). Абсолютное значение энтропии можно представить в виде

$$S = \int_0^T \frac{\delta Q}{T} dT + S_0.$$

Для энергии последствия указанной неопределенности сводятся к необходимости каким-либо нетермодинамическим путем определять разность «нулевых» уровней энергии между различными веществами или между разными фазами одного и того же вещества. Но если в случае энергии данную трудность можно преодолеть, используя, например, калориметрические измерения, то для энтропии перечисленных ранее методов недостаточно. В связи с этим вводится очередной *постулат*, называемый *третьим началом термодинамики*³:

при нулевой абсолютной температуре ($T = 0$) энтропия *любой* равновесной системы имеет одно и то же значение, и не зависит ни от каких внешних параметров a_i или термодинамических сил A_i .

В частности, при абсолютном нуле энтропия одинакова для тел, отличающихся лишь количеством вещества (размерами). В силу аддитивности энтропии данное условие может соблюдаться только при нулевом ее значении. Постоянную S_0 можно, следовательно, считать равной нулю (*постулат Планка*). Говоря о стремлении энтропии к нулю при $T \rightarrow 0$, подразумевают, что остальные параметры не меняются. В противном случае это правило может не выполняться, как, например, если охлаждение газа сопровождается его неограниченным расширением.

Сущность третьего начала состоит в том, что с приближением к абсолютному нулю система во всех отношениях начинает вести себя подобно механической. Можно сказать, что все тепловые (случайные) движения прекращаются. Стрем-

³Третье начало носит также название *теоремы Нернста*.

ление к нулю теплоемкости тела означает, что для дальнейшего понижения температуры у системы надо отбирать все большее и большее (формально, бесконечно большое) количество теплоты. Поэтому говорят, что достичь абсолютного нуля, совершая с системой тот или иной процесс, невозможно, однако возможно подойти к нему сколь угодно близко.

Найдем энтропию идеального одноатомного газа как функцию переменных T, V и T, P . Для этого воспользуемся выражениями для элемента теплоты из пятой строки табл. 18.2. Поскольку энергия идеального газа не зависит от объема, а энтальпия — от давления, то, как следует из формул во второй строке той же таблицы, $l_V = P$, $l_P = -V$. Поэтому с учетом уравнения состояния $PV = nRT$ имеем

$$TdS = C_V dT + P dV \Rightarrow dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{P}{T} dV = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = C_V d \ln T + nR d \ln V,$$

$$TdS = C_P dT - V dP \Rightarrow dS = \frac{C_P}{T} dT - \frac{V}{T} dP = C_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} = C_P d \ln T - nR d \ln P.$$

Теплоемкость одноатомного газа есть постоянная величина, не зависящая от температуры и давления во всем диапазоне этих величин. Интегрируя, получаем

$$S(T, V) = S_0 + C_V \ln T + nR \ln V, \quad (19.19)$$

$$S(T, P) = S_0 + C_P \ln T - nR \ln P. \quad (19.20)$$

Отсюда следует, что при фиксированной температуре рост объема и давления скаывается на энтропии газа противоположным образом.

Легко видеть, что формулы (19.19) и (19.20) не удовлетворяют постулату Планка, поскольку при $T \rightarrow 0$ энтропия не обращается в нуль ни при каких конечных значениях объема или давления. Это связано с тем, что при низких температурах газ перестает вести себя как идеальный (т. е. не подчиняется соответствующему уравнению состояния) из-за квантовых эффектов⁴. Учет последних приводит к формуле для энтропии, соответствующей постулату Планка.

При изучении зависимости энтропии от объема или давления члены в формулах (19.19) и (19.20), зависящие только от температуры, объединяют с константой интегрирования. Тогда постоянное слагаемое S_0 приобретает смысл энтропии S° в стандартном состоянии. При этом формулы приобретают вид

$$S(T, V) = S^\circ(T) + nR \ln \frac{V}{V^\circ}, \quad S(T, P) = S^\circ(T) - nR \ln \frac{P}{P^\circ}.$$

По соглашению стандартное состояние выбирается при давлении 1 атм. Понятие стандартного объема на практике обычно не используется.

§ 19.6. СТАНДАРТНАЯ ЭНТРОПИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В соответствии с (19.18) энтропия любого вещества может быть определена из температурной зависимости его теплоемкости. Кривую теплоемкости

⁴ Реальные газы, состоящие из простых и сложных химических соединений, всегда конденсируются при низких температурах. Однако такой объект, как электронный газ, благодаря кулоновскому отталкиванию остается в газообразном состоянии, но становится, как говорят, вырожденным. Энтропия вырожденного газа равна нулю при абсолютном нуле температуры, что соответствует постулату Планка.

обычно получают в условиях постоянства давления. При стандартном давлении $P^\circ = 1$ атм результатом будет стандартное значение энтропии:

$$S^\circ(T) = \int_0^{T_{пл}} \frac{C_P^\circ(тв.)}{T} dT + \sum \frac{\Delta_{tr} H^\circ}{T_{tr}} + \frac{\Delta_{пл} H^\circ}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_{исп}} \frac{C_P^\circ(ж.)}{T} dT + \frac{\Delta_{исп} H^\circ}{T_{исп}} + \\ + \int_{T_{исп}}^T \frac{C_P^\circ(г.)}{T} dT - R \ln \frac{P^\circ}{P_{нас}}. \quad (19.21)$$

Во втором члене учтено изменение энтропии при всех фазовых переходах (tr) твердого вещества, имеющих место в интервале температуры от 0 К до $T_{пл}$. Теплоемкость конденсированного состояния, теплоты и температуры фазовых переходов, включая плавление, слабо зависят от давления, а теплоемкость идеального газа вообще от него не зависит, поэтому отличие рабочего давления от стандартного значения мало скажется на результатах до температуры $T_{исп}$, при которой жидкость переходит в газовую фазу. Определение теплоты испарения вещества часто проводят при низком давлении насыщенного пара $P_{нас}$, когда рабочие температуры ($T_{исп}$) намного ниже нормальной температуры кипения. Для получения стандартного значения энтропии необходимо учесть ее изменение при переходе от рабочего к стандартному давлению, что и сделано в (19.21) с помощью последнего слагаемого. Далее будут кратко рассмотрены способы теоретической оценки стандартной энтропии индивидуальных соединений в газообразном и твердом состояниях.

Энтропия газов. Для газов основной вклад в энтропию вносит поступательное движение молекул, уровни энергии которого расположены настолько густо, что движение всегда можно рассматривать как *квазиклассическое*. Из этого в статистической термодинамике вытекает *уравнение Сакура–Тетроде*, которое для безразмерной поступательной энтропии газа в расчете на одну частицу имеет вид

$$\frac{S_{пост}}{k_B N} = \ln \frac{V}{N} \left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} + \frac{5}{2}.$$

Здесь N — число частиц, k_B — константа Больцмана, m — масса молекулы. После перевода в обычные единицы измерения энтропии, перехода к молярной массе вещества M (г/моль) и замены объема на давление через уравнение состояния газа для молярной энтропии ($N = N_A$ — число Авогадро) получаем

$$\frac{S_{пост,м}}{R} = \frac{3}{2} \ln M + \frac{3}{2} \ln \frac{RT}{2\pi(\hbar N_A)^2} + \ln \frac{RT}{N_A P} + \frac{5}{2}.$$

Подстановка численных значений констант и стандартного давления $P = 1$ атм = = 101325 Па приводит к следующему уравнению для температуры 298,15 К:

$$\frac{S_{пост,м}^\circ}{R} = \frac{3}{2} \ln M + 13,078. \quad (19.22)$$

Для одноатомного газа эта формула дает очень точное приближение для полной энтропии, если не учитывать электронного вклада. Заметим, что при обычных температурах электронная составляющая молярной энтропии сводится к добавлению слагаемого $R \ln g_0$, когда основной электронный уровень атома (или одноатомного

иона) вырожден с кратностью g_0^5 . Чаще всего вырождение возникает из-за наличия у атома спина S ; при этом $g_0 = 2S + 1$. Например, для натрия, у которого один неспаренный электрон, $S = 1/2$ и $g_0 = 2$. В общем случае, когда у атома в основном состоянии имеется не только спиновый, но и орбитальный электронный момент L , складывающийся из орбитальных моментов отдельных электронов, $g_0 = 2J + 1$, где J — полный момент импульса покоящегося атома в основном состоянии. Если можно пренебречь мультиплетным расщеплением основного уровня, то $g_0 = (2S + 1)(2L + 1)$. Когда газ не одноатомный, формула (19.22) дает только поступательный вклад в энтропию. Другие вклады появляются за счет вращательного, колебательного и электронного движений.

Вращение молекул в газе в подавляющем большинстве случаев тоже можно считать квазиклассическим, хотя расстояния между ближайшими вращательными уровнями энергии на много *порядков* больше, чем между поступательными уровнями. Для двухатомного газа и газа, состоящего из *линейных* молекул, данное приближение в рамках модели *жесткого ротора* приводит к формуле

$$\frac{S_{\text{вр}}}{k_B N} = \ln \frac{2Ik_B T}{\sigma \hbar^2} + 1.$$

В обычных единицах в расчете на 1 моль газа формула имеет вид

$$\frac{S_{\text{вр,м}}}{R} = \ln \frac{I}{\sigma} + \ln \frac{2RT}{(\hbar N_A)^2} + 1. \quad (19.23)$$

В приведенных выражениях I — *момент инерции* молекулы. Для двухатомной молекулы этот параметр связан с массами атомов m_1 и m_2 и межъядерным расстоянием соотношением $I = \mu r_0^2$, где $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ — *приведенная масса*. Число симметрии σ принимает значение 1 для молекул из одинаковых атомов⁶ и 2, когда атомы различные. Это число учитывает физическую тождественность классических вращательных состояний гомоядерной молекулы, получающихся друг из друга путем поворотов вокруг оси, перпендикулярной прямой, проходящей через ядра атомов. Таких поворотов, включая тождественное преобразование (поворот на 360°), два. В практически удобных единицах измерения для вращательного вклада в стандартную энтропию газа при 298,15 K, можно получить

$$\frac{S_{\text{вр,м}}^\circ}{R} = \ln \frac{\mu r_0^2}{\sigma} + 3,508. \quad (19.24)$$

Здесь приведенная масса выражена через молярные массы атомов, а длина химической связи — в Å.

Проверим, насколько точно сумма поступательной и вращательной энтропии соответствует табличной стандартной энтропии газообразного азота, которая составляет $191,50 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Для молекулы азота N_2 с параметрами $M = 28,0134 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, $r_0 = 1,098 \text{ Å}$, $\sigma = 2$ формулы (19.22) и (19.24) дают $S_{\text{пост,м}}^\circ +$

⁵ При высоких температурах, когда может идти речь об учете возбужденных состояний атомов, газ уже практически полностью ионизирован, поскольку энергия возбуждения сравнима с энергией ионизации.

⁶ Необходимо, чтобы атомы принадлежали не просто одному элементу, но и одному и тому же изотопу этого элемента.

+ $S_{\text{вр.м}}^{\circ} = 150,29 + 41,14 = 191,43 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Как видно, поступательный и вращательный вклады в энтропию с очень хорошей точностью воспроизводят справочную величину. Убедимся, что расхождение в $0,07 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ не связано в данном случае с пренебрежением колебательным вкладом. При комнатных температурах этот вид внутримолекулярного движения для большинства двухатомных газов «заморожен» и может быть заметным только при очень низкой частоте колебаний. Колебательная энтропия в приближении *гармонического осциллятора* рассчитывается по формуле

$$\frac{S_{\text{кол}}}{k_B N} = -\ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) \right] + \frac{\hbar \omega}{k_B T} \left[\exp \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) - 1 \right]^{-1}. \quad (19.25)$$

Волновое число собственных колебаний N_2 равно $\omega_1 = 2358,027 \text{ см}^{-1}$, что соответствует циклической частоте $\omega = 2\pi c \omega_1 = 4,44 \cdot 10^{14} \text{ рад} \cdot \text{с}^{-1}$. При этом значении частоты и температуре $298,15 \text{ К}$ отношение $\hbar \omega / (k_B T) = 11,3847$, т. е. «колебательный квант» $\hbar \omega$ на порядок превышает среднюю тепловую энергию, с чем и связано замораживание колебаний. Формула (19.25) дает $S_{\text{кол.м}}^{\circ} = 1,08 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, что почти на два порядка меньше упомянутого выше расхождения. Основной электронный терм $^1\Sigma_g^+$ молекулы N_2 не вырожден и не вносит вклада в энтропию газа.

Вращательная энтропия газа из *нелинейных* молекул определяется произведением главных моментов инерции (I_1, I_2, I_3) и числом симметрии молекулы:

$$\frac{S_{\text{вр}}}{k_B N} = \frac{3}{2} + \frac{3}{2} \ln(k_B T) + \ln \frac{(I_1 I_2 I_3)^{1/2}}{\sigma \hbar^3}.$$

После подстановки численных значений фундаментальных констант и температуры $298,15 \text{ К}$ можно получить формулу, удобную для практических оценок стандартной величины:

$$\frac{S_{\text{вр.м}}^{\circ}}{R} = \ln \frac{(I_1 I_2 I_3)^{1/2}}{\sigma} + 5,834. \quad (19.26)$$

Моменты инерции здесь должны быть выражены в единицах а. е. м. $\cdot \text{\AA}^2$. Эта формула, как и формула (19.23), вытекает из классической статистики и тем точнее, чем больше произведение $I_1 \cdot I_2 \cdot I_3$. При обычных температурах квантовый характер вращения многоатомных молекул почти никогда не проявляется. В наибольшей степени это могло бы иметь место для метана в силу малой массы атома водорода и тетраэдрической формы молекулы. Табличное значение стандартной энтропии газа CH_4 составляет $186,27 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Рассчитаем по формулам (19.22) и (19.26) сумму поступательного и вращательного вклада в энтропию на основе следующих молекулярных параметров: $M = 16,032 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, $r_0(\text{C—H}) = 1,0934 \text{\AA}$, $\sigma = 12$. Учитывая, что для тетраэдра $I_1 = I_2 = I_3 = (8/3)m_H r_0^2$, находим $S_{\text{пост.м}}^{\circ} + S_{\text{вр.м}}^{\circ} = 143,33 + 41,29 = 184,62 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Проверим, можно ли ожидать, что недостающие $1,65 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ восполняются колебательным вкладом. Молекула CH_4 имеет 9 нормальных колебаний, характеристики которых приведены ниже:

Частота ω_1 , см^{-1}	Кратность частоты	Тип колебания	Вклад в энтропию, $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
2916,5	1	$\nu(\text{s, C—H})$	$9,6 \cdot 10^{-5}$
3019,5	3	$\nu(\text{as, C—H})$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
1533,6	2	$\delta(\text{s, H—C—H})$	$8,5 \cdot 10^{-2}$
1306,2	3	$\delta(\text{as, H—C—H})$	0,332

Колебательная энтропия находится суммированием величин для каждого нормального колебания, рассчитанных по формуле (19.25). Вклады от всех четырех частот (в Дж · моль⁻¹ · К⁻¹) с учетом кратности вырождения колебаний приведены в последнем столбце таблицы. Полное значение составляет 0,414 Дж · моль⁻¹ · К⁻¹. Очевидно, что расхождение нельзя объяснить неточностью молекулярных постоянных или погрешностью приближения «жесткий ротатор — гармонический осциллятор». Заметим, что формулы классической статистики всегда дают завышенное значение энтропии по сравнению с точными квантовыми формулами. В типичных случаях расщепление энергетических уровней молекулы, вызванное колебаниями, в 100 раз больше, чем для вращательных уровней. Поэтому при комнатной температуре заселенность возбужденных колебательных уровней обычно мала. Частоты нормальных колебаний уменьшаются для молекул, содержащих тяжелые атомы, что обуславливает рост колебательного вклада в энтропию. Эта же тенденция имеет место при усложнении молекулы, поскольку расширяется набор частот. Что касается электронного вклада, то он отсутствует при температуре 298,15 К, поскольку основное состояние молекулы не вырождено, а возбужденные состояния практически не заселены.

Дополнительный вклад во вращательную энтропию может иметь место для соединений, молекулы которых содержат группы, совершающие свободное или заторможенное *внутреннее вращение*. Например, в молекуле 1,1,1-трихлорэтана возможно заторможенное вращение групп CH₃ и CCl₃ друг относительно друга, что увеличивает молярную энтропию газа примерно на 3% при 298,15 К.

Таблица 19.1. Стандартные энтропии некоторых веществ в газообразном состоянии при 298,15 К (Дж · моль⁻¹ · К⁻¹)

Простые		Неорганические		Органические	
Br ₂	245,37	BCl ₃	290,08	CH ₄	186,27
Br	174,90	CO	197,55	C ₂ H ₄ (этилен)	219,45
Br ⁻	163,39	CO ₂	213,66	C ₆ H ₆ (бензол)	269,20
H ₂	130,52	HF	173,67	CH ₄ O (метанол)	239,76
H	114,60	H ₂ O	188,72	C ₃ H ₆ O (ацетон)	294,93
H ⁺	108,84	H ₂ O ₂	234,41	CHCl ₃ (хлороформ)	295,64
H ⁻	108,85	NO ₂	240,06	CF ₄ (тетрафторметан)	261,50
N ₂	191,50	N ₂ O ₄	304,35	CH ₂ N ₂ (диазометан)	242,80
O ₂	205,04	PCl ₅	364,47	C ₅ H ₅ N (пиридин)	282,80
O ₃	238,82	SO ₂ Cl ₂	311,29	C ₄ H ₄ S (тиофен)	278,86

В табл. 19.1 приведены стандартные молярные энтропии для ряда веществ различных классов. Обратим внимание, что отличие в 5,76 Дж · моль⁻¹ · К⁻¹ энтропии атомарного водорода H от его ионов H⁺ и H⁻ в точности соответствует $R \ln(2S+1) = R \ln 2$ и возникает благодаря наличию электронного спина $S = 1/2$ у атома H. В то же время разность энтропии между Br и Br⁻ составляет 11,51 Дж · моль⁻¹ · К⁻¹, что равно $R \ln 4$. Дело в том, что основным термом атома Br является $^2P_{3/2}$. Данный символ означает $S = 1/2$, $L = 1$ и $J = L + S = 3/2$, поэтому статистический вес основного уровня равен $2J + 1 = 4$. Следующий уровень энергии тонкой структуры, отвечающий значению $J = L - S = 1/2$, лежит достаточно высоко и не вносит вклада в энтропию при комнатной температуре. Бромид-ион Br⁻ обладает замкнутой

электронной оболочкой, поэтому основной электронный уровень не вырожден, и его статистический вес равен 1.

Следует сказать, что полный набор молекулярных параметров, требуемых для проведения рассмотренных выше расчетов, известен для ограниченного круга соединений. Поэтому для менее точных оценок практикуется перенос определенных параметров (например, силовых констант для расчета частот нормальных колебаний) с одной молекулы на другую родственную молекулу с поправками, принятыми по тем или иным соображениям. Другой подход заключается в оценке неизвестной энтропии некоторого газа путем выбора другого газа с хорошо известной энтропией, обладающего структурно схожими молекулами. Предположим, например, что требуется оценить величину $S^\circ(\text{ClO}_2, \text{г.})$. В качестве аналога хорошо подходит газ SO_2 , поскольку его молекулы имеют подобную геометрию и распределение массы. С учетом того, что ClO_2 содержит неспаренный электрон к энтропии $S^\circ(\text{SO}_2, \text{г. } 298,15 \text{ K}) = 248,1 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ следует прибавить $R \ln 2 = 5,67$, после чего получаем хорошую оценку неизвестной энтропии $S^\circ(\text{ClO}_2, \text{г. } 298,15 \text{ K}) = 254 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Справочное значение составляет $256,7 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Если ввести небольшие поправки, связанные с различием в массах атомов S и Cl, а значит и моментов инерции, то согласие будет еще лучше.

Энтропия твердых тел. Статистический расчет энтропии кристаллических и аморфных веществ с приемлемой точностью возможен только при очень низких температурах, когда выполняется закон Дебая для теплоемкости. Латимер предложил следующий эмпирический подход. Он показал, что стандартную энтропию твердого соединения можно оценить, представив ее в виде суммы постоянных величин, характеризующих элементы, из которых образовано соединение. Вклад каждого элемента (E) рассчитывается по очень простой формуле

$$\frac{S_E}{R} = \frac{3}{2} \ln A_r - 0,469, \quad (19.27)$$

где A_r — относительная атомная масса элемента. Данное аддитивное правило хорошо работает для многих соединений, в том числе для ионных солей, в чем можно убедиться на примере галогенидов щелочных металлов с помощью табл. 19.2. Тем не менее, в отношении абсолютной энтропии формулу (19.27) нельзя считать удовлетворительной, даже с учетом того, что в дальнейшем значения вкладов были уточнены. Лучше всего с помощью (19.27) вычислять разность энтропий двух родственных соединений, для одного из которых энтропия известна, а затем использовать поправку для оценки неизвестного значения. Проиллюстрируем сказанное на конкретном примере. Пусть требуется оценить стандартную энтропию твердой соли Ag_2SO_4 , исходя из данных для соли калия той же кислоты $S^\circ(\text{K}_2\text{SO}_4, \text{тв. } 298,15 \text{ K}) = 175,4 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Выпишем результаты расчета вкладов каждого элемента по формуле (19.27) и энтропии соединений по аддитивной схеме Латимера:

	O	S	K	Ag	K_2SO_4	Ag_2SO_4	Разности
$S_E =$	30,7	39,3	41,8	54,5	$M = K$	$M = Ag$	
$S^\circ(\text{расчет})$	$= 4S_O + S_S + 2S_M =$				245,7	271,0	$2(S_{Ag} - S_K) = 25,3$
$S^\circ(\text{справочник})$					175,4	200,0	$S^\circ(\text{Ag}_2\text{SO}_4) - S^\circ(\text{K}_2\text{SO}_4) = 24,6$

Как видно, абсолютные значения энтропии оказываются очень сильно завышенными, в то время как разности расчетных и справочных величин практически совпадают. Очевидно, что теоретическая разность определяется удвоенной разностью вкладов Ag и K. Прибавляя ее к известной энтропии соли калия, получаем для соли серебра $200,7 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, что практически совпадает с табличным значением. Разумеется, столь хорошее согласие не должно иметь место в большинстве случаев, однако можно рассчитывать, что метод Латимера дает оценки энтропии твердых соединений с типичной погрешностью $10 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. В табл. 19.3 приведены выборочные данные для стандартной энтропии твердых и жидких веществ.

Таблица 19.2. Стандартные энтропии твердых галогенидов щелочных металлов при 298,15 K ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

	Li	Na	K	Rb	Cs
F	35,66	51,16	66,50	77,70	92,96
Cl	59,27	72,15	82,57	95,23	101,17
Br	74,01	86,93	95,92	110,10	112,94
I	86,71	98,56	106,05	118,80	122,20

Таблица 19.3. Стандартные энтропии некоторых веществ в конденсированном состоянии при 298,15 K ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

Простые		Неорганические		Органические	
Br ₂ (ж.)	152,21	AgBr(тв.)	107,11	C ₅ H ₁₀ (ж.) (циклопентан)	204,40
C(алмаз)	2,37	B ₂ O ₃ (тв.)	53,84	C ₆ H ₆ (ж.) (бензол)	173,26
C(графит)	5,74	BaCO ₃ (кр.)	112,13	C ₁₀ H ₈ (тв.) (нафталин)	166,90
Cl(тв.)	23,64	H ₂ O(ж.)	69,95	C ₂ H ₅ O(ж.) (этанол)	281,38
Hg(ж.)	75,90	H ₂ O ₂ (ж.)	109,60	C ₆ H ₅ O(тв.) (фенол)	144,01
I ₂ (тв.)	116,14	KOH(тв.)	79,28	CHCl ₃ (ж.) (хлороформ)	202,92
K(тв.)	64,18	NaCl(тв.)	72,13	CH ₄ N ₂ O(тв.) (карбамид)	104,60
P(белый)	41,09	PCl ₃ (ж.)	218,49	C ₅ H ₅ N(ж.) (пиридин)	177,90
P(красный)	22,80	SO ₂ Cl ₂ (ж.)	216,31	C ₆ H ₇ N(ж.) (анилин)	191,29
S(монокл.)	32,55	SiO ₂ (кварц-α)	41,84	C ₄ H ₄ S(ж.) (тиофен)	181,17
S(ромбич.)	31,92	SiO ₂ (стекл.)	46,86	C ₆ H ₆ S(ж.) (тиофенол)	222,80

Коротко о главном

1. *Второй закон* термодинамики вводит функцию состояния — *энтропию*. В самопроизвольных процессах в изолированной системе энтропия возрастает, при равновесии она максимальна.
2. *Энтропия* любой системы имеет *абсолютное значение*. При нулевой температуре все равновесные системы имеют одинаковую энтропию, в силу свойства аддитивности принятую равной 0. Все изотермические процессы вблизи абсолютного нуля происходят без изменения энтропии.
3. В энтропию газов при комнатной температуре основной вклад вносят поступательное движение и вращение молекул.
4. *Характеристические функции* $U(S, V, a)$ и $H(S, P, a)$ содержат всю термодинамическую информацию о системе. Термодинамические свойства можно выразить через сами функции и их производные по естественным переменным.

Основные формулы

1. Абсолютная термодинамическая температура:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,a} = \frac{1}{T}.$$

2. Неравенство Клаузиуса для энтропии:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}.$$

3. Зависимость энтропии от термодинамических параметров:

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,a}, \quad C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,a},$$

$$l_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,a}, \quad l_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,a}.$$

4. Фундаментальное уравнение термодинамики:

$$dU = T dS - P dV + A da, \quad dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{A}{T} da.$$

Математический аппарат термодинамики состоит почти исключительно из преобразований, в которых фигурируют различные частные производные величин, рассматриваемых как функции двух и более переменных. Основу для существования таких функций (состояния) дает, как мы видели, постулат о равновесии, позволяющий утверждать, что физические величины равновесной системы не зависят от ее «предыстории». Упомянутые преобразования позволяют выражать одни свойства через другие, переходить от одних независимых переменных к другим, по тем или иным причинам удобным для решения поставленной задачи. Интегрированием дифференциальных выражений с привлечением экспериментальных или расчетных данных об измеримых свойствах системы можно получить другие важные для решаемой задачи величины.

Однако чтобы в полной мере воспользоваться указанными возможностями, необходимо вводить новые функции состояния, удобство которых будет видно из дальнейшего. Одну такую функцию — энтальпию, мы уже ввели. Во избежание недоразумений, подчеркнем, что вся термодинамика могла бы быть построена всего лишь на двух базовых свойствах — энергии и энтропии. Через них определяется температура и давление — понятия, не фигурирующие в чистой механике. Появление во втором начале энтропии, таким образом, это принципиальный момент, а не вопрос удобства, о котором мы говорим при построении других термодинамических функций.

§ 20.1. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ

Запишем снова фундаментальное термодинамическое соотношение

$$dU = T dS - P dV + A da, \quad (20.1)$$

в котором под $A da$ будем подразумевать сумму элементов всех видов работы, и рассмотрим бесконечно малое обратимое *изотермическое* изменение состояния системы. Тогда пользуясь постоянством температуры и внося ее под знак дифференциала, формулу (20.1) можно переписать следующим образом:

$$d(U - TS) = dF = -P dV + A da. \quad (20.2)$$

Новая функция состояния $F = U - TS$ называется *энергией Гельмгольца*. В литературе можно встретить название *свободная энергия*, которое, однако, считается устаревшим. Выражение в правой части (20.2) есть полная работа. Следовательно, работа, совершенная над телом в ходе обратимого изотермического процесса, равна

изменению его энергии Гельмгольца. В этом утверждении заключается главный смысл введенной величины и ее старого названия, как части энергии, которую можно использовать для производства работы в изотермическом процессе. Надо, однако, иметь в виду известную условность такого понимания, связанную с тем, что энергия U имеет произвольную аддитивную составляющую, так что говорить об определенной ее доле некорректно.

Если в ходе процесса наряду с температурой остается постоянным давление, то аналогичным образом получаем

$$d(U - TS + PV) = dG = A da.$$

Величина $G = U - TS + PV = H - TS = F + PV$ называется *энергией Гиббса, изобарно-изотермическим потенциалом*, а иногда просто *термодинамическим потенциалом*¹. Как видно, ее изменение при постоянстве T, P равно работе, отличной от работы расширения, т. е. *полезной работе*.

В интегральной форме уравнение 1-го закона в новых терминах будет выглядеть следующим образом:

$$\Delta F = -W, \quad \text{или} \quad \Delta G = -W'.$$

В отсутствие какой бы то ни было работы вообще или только полезной работы постоянными для тела (в указанных выше условиях) остается соответственно энергия F и G . Это утверждение относится, разумеется, к обратимому процессу.

Покажем, что функции F и G обладают тем свойством, что их изменение при определенных условиях указывает направление необратимого процесса. Исходим из уравнения 1-го закона в виде $\delta Q = dU + P dV$ и неравенства Клаузиуса $T dS > \delta Q$, подставляя в которое δQ , получаем для изотермического процесса

$$d(U - TS) = dF < -P dV.$$

При постоянстве объема имеем $dF < 0$, или, интегрируя, $\Delta F < 0$. Аналогичным образом убеждаемся, что при дополнительном постоянстве давления $\Delta G < 0$.

Мы получили важный результат:

В отсутствие работы над системой помимо работы расширения любые необратимые процессы, происходящие в системе, сопровождаются уменьшением энергии Гельмгольца, если процесс происходит при постоянстве T, V и энергии Гиббса при постоянстве T, P . В состоянии равновесия эти функции имеют минимальное значение, каждая в своих условиях.

Рассмотренные свойства присущи вообще всем характеристическим функциям, в том числе $U(S, V)$ и $H(S, P)$. Процессы, протекающие в системе при постоянстве соответствующих параметров, сопровождаются уменьшением данных функций, которые достигают своего минимума в состоянии равновесия. Тем самым они и в указанном смысле оправдывают название термодинамические потенциалы. Очевидно, что на практике поддерживать постоянной энтропию системы вряд ли выполнимая задача, особенно если иметь в виду, что в системе происходят необратимые процессы, стремящиеся ее увеличить, так что необходимо соразмерять компенсирующие действия извне с этой тенденцией. Заметим, что сама энтропия

¹ Это название надо рассматривать в узком смысле и не смешивать его с общим понятием термодинамических потенциалов, которыми являются все характеристические функции.

играет роль термодинамического потенциала в переменных $S(U, V)$, что находится в соответствии со вторым началом, поскольку постоянство энергии и объема означает изолированность тела² (считаем, что кроме объема внешних параметров нет). Однако, в отличие от других функций, в равновесии энтропия принимает не минимальное, а максимальное значение.

Еще одна замечательная сторона, связанная с введением функций F и G , заключается в том, что при решении с их помощью вопроса о направлении самопроизвольного процесса внимание сосредотачивается на самой изучаемой системе. Второе начало говорит о том, что это направление всегда определяется увеличением энтропии *всей изолированной системы*, т. е. включающей в себя внешнюю среду. Если система не является изолированной, то в ходе процесса (обратимого или необратимого) ее энтропия может и *уменьшаться*. Это уменьшение обязательно компенсируется увеличением энтропии среды. Используя F или G , мы можем рассматривать только систему как таковую, не заботясь о том, что происходит во внешней среде. Изменение энтропии среды учитывается автоматически.

§ 20.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ

Совершив переход от энергии $U(S, V, a)$ к энергиям F и G , мы перешли к новым независимым *естественным переменным*. Это есть не что иное, как уже встречавшаяся нам ранее процедура, называемая *преобразованием Лежандра*. Продемонстрируем, как работает это преобразование, и найдем естественные переменные для новых функций. Для этого вычтем из обеих частей уравнения (20.1) полный дифференциал $d(TS) = TdS + SdT$. Тогда будем иметь

$$dU - d(TS) = TdS - (TdS + SdT) - PdV + A da = -SdT - PdV + A da,$$

или, вводя функцию $F = U - TS$,

$$dF = -SdT - PdV + A da. \quad (20.3)$$

Таким образом, естественными переменными для энергии Гельмгольца являются T, V, a . Обратим внимание, что в данном случае произошла перестановка в одной паре (T, S) сопряженных переменных.

При переходе от U к G преобразование затрагивает уже две пары переменных: T, S и P, V . Вычитая на этот раз из обеих частей (20.1) сумму $d(TS) + d(PV)$, получим в итоге *фундаментальное уравнение Гиббса*

$$dG = -SdT + VdP + A da. \quad (20.4)$$

Как видим, новыми естественными переменными оказываются T, P, a . Специфика энергии Гиббса в том, что эти переменные еще и удобны в практическом плане, поскольку представляют собой хорошо измеримые и контролируемые величины. С этим связан тот факт, что функция G наиболее часто используется в химической термодинамике. В статистической термодинамике более употребительной является функция F , так как она наиболее просто вычисляется на основе спектроскопических и структурных данных о веществе.

² Постоянство энергии само по себе не является признаком изолированности, поскольку может иметь место в случае компенсации совершаемой работы и передаваемой теплоты.

Из дифференциальных форм (20.3), (20.4) сразу вытекают две пары важнейших термодинамических соотношений (предполагая отсутствие дополнительных видов работы):

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \quad (20.5)$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_P. \quad (20.6)$$

Дадим алгоритм преобразования Лежандра в общем виде, так как число используемых в термодинамике величин, имеющих размерность энергии и в сущности являющихся вспомогательными, далеко не ограничивается уже введенными четырьмя: U, H, F, G . Исходной величиной возьмем энергию как функцию числа переменных, совпадающего с варианностью J системы $U = U(q_1, q_2, \dots, q_J)$. Набор параметров, сопряженных переменным q_i , обозначим как $p_1, p_2, \dots, p_J$. Наша цель — заменить часть переменных $q_1, q_2, \dots, q_r$ на сопряженные им $p_1, p_2, \dots, p_r$, чтобы получить новую функцию $Y_r(p_1, p_2, \dots, p_r; q_{r+1}, q_{r+2}, \dots, q_J)$, являющуюся термодинамическим свойством системы. Число r называется кратностью преобразования. Имеем

$$\begin{aligned} d(U - p_1 q_1 - p_2 q_2 - \dots - p_r q_r) = \\ = -q_1 dp_1 - q_2 dp_2 - \dots - q_r dp_r + p_{r+1} dq_{r+1} + p_{r+2} dq_{r+2} + \dots + p_J dq_J. \end{aligned} \quad (20.7)$$

Выражение под знаком дифференциала слева есть искомая функция Y_r . Так, энтальпия получается в результате однократного применения преобразования к паре переменных P, V , энергия Гиббса — в результате двукратного преобразования по отношению к переменным T, S и P, V . Она же есть результат однократного преобразования энтальпии или энергии Гельмгольца, затрагивающего переменные T, S или P, V соответственно.

Легко установить связь между функциями Y_{r+1} и Y_r , получающимися друг из друга в результате *одного* преобразования Лежандра в отношении переменных p_i, q_i :

$$Y_{r+1} = Y_r - p_i q_i = Y_r + p_i \frac{\partial Y_{r+1}}{\partial p_i}. \quad (20.8)$$

В последнем равенстве мы воспользовались тем, что в силу (20.7) «старая» независимая переменная q_i получается дифференцированием «новой» функции по «новой» независимой переменной p_i . Соотношения (20.8) называются *уравнениями Гиббса–Гельмгольца*.

Применительно к двум наиболее употребляемым функциям F и G уравнения Гиббса–Гельмгольца после перегруппировки членов выглядят следующим образом:

$$U(T, V) = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad H(T, P) = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P. \quad (20.9)$$

Функции $F(T, V)$ и $G(T, P)$ являются *характеристическими* в своих естественных переменных, так как введены посредством фундаментального соотношения термодинамики (20.1). Как уже говорилось (см. гл. 19), они содержат в себе все свойства системы, доступные для определения с помощью термодинамических соотношений. Энергия $U(T, V)$ таковой не является, а представляет собой, как мы знаем, калорическое уравнение состояния. Энтальпия $H(T, P)$ является, можно сказать, аналогом калорического уравнения в данных переменных.

Теперь мы можем установить связь между калорическим и термическим уравнением состояния, а также определить зависимость теплоемкости от внешних параметров, если термическое уравнение известно. Дифференцируя (20.9) соответственно по объему и давлению при постоянной температуре, получим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V. \quad (20.10)$$

Проводя промежуточные преобразования, мы учли вторую формулу в (20.5) и (20.6). Как видим, правые части этих уравнений содержат только величины, входящие в термическое уравнение состояния. Взяв, далее, производную по температуре (при постоянстве V и P соответственно) от обеих частей (20.9), получим теплоемкости C_V и C_P :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P.$$

Наконец, производя повторное дифференцирование соответственно по V и P , и снова учитывая (20.5) и (20.6), найдем

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P.$$

Таким образом, по уравнению состояния тела можно определить зависимость C_V от V и C_P от P . Однако надо иметь в виду, что *температурную* зависимость теплоемкости чисто термодинамическим путем, т. е. по одному только термическому уравнению состояния, найти нельзя.

Кроме уравнений Гиббса–Гельмгольца в технике термодинамических преобразований широко используются *уравнения Максвелла*. Они вытекают из доказываемого в теории функций многих переменных равенства смешанных вторых производных при перестановке порядка дифференцирования. Если имеется полный дифференциал функции $Y(q_1, q_2, \dots, q_n)$

$$dY = \frac{\partial Y}{\partial q_1} dq_1 + \frac{\partial Y}{\partial q_2} dq_2 + \dots + \frac{\partial Y}{\partial q_n} dq_n,$$

то должно быть

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial q_i \partial q_j} = \frac{\partial^2 Y}{\partial q_j \partial q_i}.$$

Применяя это правило к дифференциалам функций F и G (см. (20.3), (20.4)), получим пару наиболее известных уравнений Максвелла:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (20.11)$$

Используя эти соотношения, можно наиболее просто вычислить скрытые теплоты изменения параметров. Возвращаясь к формулам (19.17), и вспоминая определения термических коэффициентов γ_P и α_V , пишем

$$l_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \gamma_P TP, \quad l_P = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\alpha_V TV. \quad (20.12)$$

Эти же формулы, но более длинным путем можно было бы получить с помощью соотношений (20.5), (20.6).

§ 20.3. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

В гл. 17 в связи с понятием аддитивности термодинамических свойств рассматривалась их зависимость от количества вещества в системе. При этом для закрытых систем, которые мы только и рассматривали, величина, выражающая количество вещества, была постоянным параметром, не зависящим от происходящих с системой процессов. В качестве такой величины может выступать число молей n , число частиц N , масса m . При переходе к *открытым* системам эта величина становится полноправным *внешним* параметром. Термин «внешний» применительно к числу частиц в системе может вызвать недоумение, однако надо иметь в виду, что для открытой системы эта величина задается именно внешними условиями, в которых находится система, т. е. ее изменение определяется свойствами внешней среды и граничной поверхности.

Сейчас речь идет о теле, состоящей из одного сорта частиц, но в остальных случаях следует различать понятия *компонентов* и *составляющих веществ*. Число компонентов соответствует минимальному набору веществ, с помощью которых можно однозначно характеризовать химический состав системы. Число же составляющих может быть и больше, чем компонентов, если в системе возможны химические превращения. При этом конкретный химический состав есть, конечно, *внутреннее* свойство системы, так как зависит также от внутренних свойств, например, температуры.

С появлением дополнительной внешней переменной, которую можно независимо изменять, увеличивается на единицу и общая вариантность равновесия. В связи с этим в выражении дифференциала энергии в естественных переменных появляется дополнительный член, пропорциональный dn , описывающий изменение энергии в результате изменения количества вещества в системе при постоянстве других параметров:

$$dU = TdS - PdV + A da + \mu dn. \quad (20.13)$$

Новая термодинамическая сила μ , сопряженная термодинамической координате n , называется *химическим потенциалом* тела.

Формальное введение в дифференциальную форму (20.13) дополнительного слагаемого того же вида, что и остальные позволяет написать выражения, аналогичные (20.5), (20.6) для других термодинамических сил:

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V,a}, \quad \text{или} \quad \mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{U,V,a}. \quad (20.14)$$

Последнее соотношение легко получить, если разрешить уравнение (20.13) относительно dS , рассматривая энтропию как функцию U, V, a .

Однако новый дифференциальный член μdn , описывающий передачу вещества, *качественно* отличается от слагаемых, соответствующих различным видам работы, и более родственен скорее не им, а члену TdS , описывающему передачу теплоты при обратимом изменении состояния тела. Действительно, взаимно сопряженные величины в элементах работы заимствованы из других разделов физики и имеют смысл вне термодинамики. Единственное отличие состоит в том, что, используя эти величины для характеристики макроскопических систем, надо иметь в виду их усреднение по физически бесконечно малому объему или по статистическому распределению. В рассматриваемом случае имеется только одна такая вели-

чина — количество вещества n . Сам же химический потенциал возникает только в связи с необходимостью описывать изменение термодинамического состояния тела в условиях диффузионного контакта со средой.

Соотношения (20.33) не раскрывают физического смысла новой термодинамической величины — химического потенциала. Для его выяснения поступим аналогично тому, как это было сделано при введении термодинамической температуры (см. гл. 19). Рассмотрим либо полностью изолированную систему, либо, для большей общности, адиабатически изолированное тело, помещенное в постоянное внешнее поле. Разобьем мысленно тело на две части или, по-другому, выделим внутри тела два соприкасающихся объема, между которыми имеется тепловой и диффузионный контакт. Как мы уже знаем, тепловой контакт приводит к равенству температур в этих и остальных частях тела. В соответствии со вторым началом обмен веществом между двумя выделенными частями в равновесии должен происходить таким образом, чтобы суммарная энтропия была максимальной при неизменном состоянии других частей тела. Имеем аналогично (19.5), (19.6):

$$S = S_1(n_1) + S_2(n_2), \quad (20.15)$$

$$n = n_1 + n_2 = \text{const}. \quad (20.16)$$

Первая вариация δS согласно требованию максимальности энтропии должна быть равна нулю при варьировании числа молей вещества в обеих частях. Используя (20.15) с учетом (20.16), находим

$$\begin{aligned} \delta S &= \frac{dS_1}{dn_1} \delta n_1 + \frac{dS_2}{dn_2} \delta n_2 = \left(\frac{dS_1}{dn_1} - \frac{dS_2}{dn_2} \right) \delta n_1 = 0 \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{dS_1}{dn_1} = \frac{dS_2}{dn_2} \Rightarrow \left(\frac{\partial S_1}{\partial n_1} \right)_{U_1, V_1, a_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial n_2} \right)_{U_2, V_2, a_2}. \end{aligned}$$

Учитывая (20.14) и равенство температур двух частей ($T_1 = T_2$), получаем условие равновесия при диффузионном контакте:

$$\mu_1 = \mu_2.$$

Таким образом, в равновесном теле химический потенциал постоянен вдоль всего тела. Подчеркнем, забегая вперед, что этот вывод справедлив и для неоднородных тел, находящихся во внешних полях, а также для гетерогенных систем, состоящих из нескольких фаз.

Член μdn следует добавить и к дифференциалам других характеристических функций, после чего фундаментальные уравнения в различных переменных примут вид

$$\begin{aligned} dH &= T dS + V dP + A da + \mu dn, \\ dF &= -S dT - P dV + A da + \mu dn, \\ dG &= -S dT + V dP + A da + \mu dn. \end{aligned} \quad (20.17)$$

В соответствии с этими соотношениями химический потенциал, помимо формул (20.14), можно вычислять следующим образом:

$$\mu = \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{S, P, a} = \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T, V, a} = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, P, a}. \quad (20.18)$$

При этом μ окажется функцией различного набора переменных.

Наиболее удобными переменными часто оказываются T, P , которые одновременно являются естественными для энергии Гиббса. В соответствии с общей формулой (17.11) зависимости термодинамических величин от числа частиц (или количества молей n) для функции G можно записать:

$$G(T, P) = nG_m(T, P),$$

где G_m — функция Гиббса, приходящаяся на 1 моль вещества. Дифференцируя по n согласно последнему равенству в (20.18), получаем

$$\mu(T, P) = G_m(T, P). \quad (20.19)$$

Таким образом, химический потенциал тела, состоящего из *одинаковых* частиц, есть не что иное, как мольное значение энергии Гиббса. В этом состоит важнейший смысл данной термодинамической величины для однокомпонентной системы.

В переменных T, P химический потенциал не зависит от количества вещества, и для его полного дифференциала можно, следовательно, записать (для системы без внешнего поля)

$$d\mu = -S_m dT + V_m dP,$$

где S_m и V_m — мольные значения энтропии и объема.

Таким образом, переход к открытым термодинамическим системам приводит к необходимости введения нового свойства — химического потенциала. В известном смысле эта величина аналогична температуре: и та, и другая не имеет смысла для чисто механических систем, и та, и другая возникает из требования максимальной энтропии в состоянии равновесия. Температура характеризует состояние равновесия по отношению к тепловому взаимодействию, а химический потенциал — по отношению к диффузионному взаимодействию.

Большой термодинамический потенциал. В некоторых задачах удобно использовать характеристическую функцию, имеющую в качестве естественных переменных температуру T и химический потенциал μ . Это касается, например, гетерогенных систем, в которых существенную роль играет межфазная поверхность. Удобство состоит в том, что T и μ одинаковы во всей системе, в то время как давление и плотность могут оказаться разными для разных фаз. Получим такую функцию, применив преобразование Лежандра к соотношению (20.17):

$$d(F - \mu n) = d\Omega = -S dT - P dV + \mu dn - d(\mu n) = -S dT - P dV - n d\mu. \quad (20.20)$$

Новая характеристическая функция $\Omega(T, V, \mu)$ носит название *большой термодинамический потенциал*. Она может быть представлена еще и в другом виде. Именно, учитывая, что согласно (20.19) $G = \mu n$, так что $\Omega = F - \mu n = F - G = -PV$, получаем важную формулу:

$$\Omega = -PV. \quad (20.21)$$

Это выражение, как будет показано позже (см. гл. 22), справедливо даже для тел, состоящих из частиц разного сорта, и теряет силу для тела как целого, только когда давление в разных частях тела различно.

Из формул (20.20), (20.21) сразу следуют, в частности, следующие соотношения:

$$n = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T, V} = V \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T, V}. \quad (20.22)$$

Напомним, что точное число частиц в открытой системе величина переменная; она все время флуктуирует вокруг своего среднего значения, которое и следует понимать под символом n в (20.22).

Как и другие термодинамические потенциалы, рассмотренные нами ранее, большой термодинамический потенциал Ω имеет те же свойства, оправдывающие их название. Так, работа, произведенная над системой в ходе обратимого процесса, в котором постоянными поддерживаются величины T , V , μ , равна изменению функции Ω . В состоянии равновесия потенциал Ω принимает минимальное значение по отношению к любому изменению состояния при постоянстве указанных параметров.

Химический потенциал газов. Определим химический потенциал идеального газа, исходя из его уравнения состояния $PV_m = RT$. Для этого согласно (20.19) достаточно вычислить мольное значение энергии Гиббса. Воспользуемся соотношением $V_m = (\partial G_m / \partial P)_T$, подставив в него мольный объем из уравнения состояния, $(\partial G_m / \partial P)_T = RT/P$. Интегрируя, получим

$$G_m(T, P) = \mu(T, P) = RT \ln P + f(T), \quad (20.23)$$

где $f(T)$ — постоянная интегрирования, зависящая от температуры. Пусть при стандартном давлении P° значение химического потенциала есть μ° . Тогда $f(T) = \mu^\circ - RT \ln(P/P^\circ)$ и (20.23) приобретает вид

$$\mu_{\text{ид}}(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln \frac{P}{P^\circ}. \quad (20.24)$$

Если, как это принято, $P^\circ = 1$ бар, то получаем окончательно

$$\mu_{\text{ид}}(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln P. \quad (20.25)$$

В последней формуле надо помнить, что давление под знаком логарифма стоит в единицах стандартного давления, т. е. фактически является *безразмерным*. Заметим, что независимо от уровня отсчета энергии при достаточно низком давлении химический потенциал становится *отрицательным* при любой конечной температуре.

Для реального газа формулы (20.24), (20.25), разумеется, теряют силу. Однако для удобства вместо давления вводят новую величину f , называемую *летучестью*, так, чтобы эти формулы применительно к реальному газу сохраняли свой вид:

$$\mu_{\text{реал.}}(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln f. \quad (20.26)$$

Это есть общий прием в термодинамике, суть которого заключается в использовании идеальных систем для параметризации формул, выражающих свойства реальных систем (см. также гл. 23). Итак, по определению летучестью газа называется давление f , которое он имел бы при заданных значениях температуры и химического потенциала, будучи столь разреженным, чтобы его можно было считать идеальным. Другими словами, чтобы химический потенциал реального газа при заданной температуре был такой же, как идеального газа при той же температуре и некотором давлении $P_{\text{ид}}$, надо реальный газ взять при давлении, равном его летучести. Очевидно, при низких давлениях $f \rightarrow P$.

Летучесть газа зависит от температуры и давления. Множитель $\gamma(T, P)$, связывающий летучесть и давление, называется *коэффициентом летучести*: $f = \gamma P$. Он может быть как, меньше, так и больше единицы, причем $\gamma \rightarrow 1$ при $P \rightarrow 0$. Первое обычно имеет место при невысоких давлениях и температурах. Все отклонение

газа от идеальности заложено в коэффициенте γ , поэтому знание его как функции давления и температуры достаточно для описания всех свойств газа.

Экспериментальное определение летучести должно, как всегда, проводиться на основе хорошо измеримых свойств, каковыми являются величины, входящие в уравнение состояния. Покажем, как можно вычислить летучесть, имея опытные данные для такой удобной характеристики газа, как фактор сжимаемости $Z(T, P) = PV_m/(RT)$ (см. гл. 17). Рассчитаем сначала изменение химического потенциала идеального и реального газа, находящегося при некоторой температуре T , при изменении давления от P_1 до P_2 и приравняем затем эти разности результатам, получающимся из формул (20.25) и (20.26):

$$\begin{aligned}\mu_{ид}(P_2) - \mu_{ид}(P_1) &= \int_{P_1}^{P_2} V_{м,ид} dP = RT \ln \frac{P_2}{P_1}, \\ \mu_{реал}(P_2) - \mu_{реал}(P_1) &= \int_{P_1}^{P_2} V_{м,реал} dP = RT \ln \frac{f_2}{f_1}.\end{aligned}$$

Вычитая почленно эти уравнения, и вводя фактор сжимаемости, получим

$$\int_{P_1}^{P_2} (V_{м,реал} - V_{м,ид}) dP = RT \ln \frac{f_2/P_2}{f_1/P_1} = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{RT}{P} Z - \frac{RT}{P} \right) dP = RT \int_{P_1}^{P_2} \left[\frac{Z(T, P) - 1}{P} \right] dP.$$

Если теперь нижний предел давления P_1 устремить к нулю, то знаменатель в выражении под знаком логарифма устремится к единице, поскольку при низком давлении $f_1 \rightarrow P_1$. Считая P_2 давлением, при котором нас интересует значение летучести, и опуская нижний индекс, получаем окончательное выражение:

$$\ln \frac{f}{P} = \ln \gamma = \int_0^P \frac{Z(T, P) - 1}{P} dP, \quad \text{или} \quad \gamma(T, P) = \exp \left[\int_0^P \frac{Z(T, P) - 1}{P} dP \right]. \quad (20.27)$$

Множитель в виде экспоненты представляет собой, как видим, коэффициент летучести.

Из формул (20.27) следует, что результат вычисления γ определяется поведением фактора Z в пределах области интегрирования. Зависимости Z от давления и температуры подробно обсуждались в гл. 17. С ростом температуры область давлений, в которой $Z < 1$, сужается. При достаточно высоких температурах может оказаться, что $Z > 1$ во всем интервале давлений; тогда интеграл в экспоненте положительный и $\gamma > 1$, т. е. летучесть газа больше его давления. То же будет иметь место при больших давлениях независимо от температуры, поскольку область, в которой $Z > 1$, гораздо протяженнее, чем область, где $Z < 1$. Эти условия соответствуют ситуации, когда взаимодействие молекул в большей степени связано с той частью межмолекулярного потенциала, в которой преобладают силы отталкивания. Для разреженных газов при температурах ниже температуры Бойля $Z < 1$, поскольку большую роль играют силы притяжения; в этом случае $\gamma < 1$, т. е. летучесть меньше давления.

Коротко о главном

1. При постоянных температуре и объеме роль характеристической функции играет энергия Гельмгольца $F = U - TS$, а при постоянных температуре и давлении — энергия Гиббса $G = F + PV = H - TS$.
2. В обратимом изотермическом процессе уменьшение энергии Гельмгольца $-\Delta F$ равно полной работе, совершаемой системой, а уменьшение энергии Гиббса $-\Delta G$ равно полезной работе системы.
3. В самопроизвольных процессах в изолированной системе термодинамические потенциалы F и G убывают при фиксированных естественных переменных. В состоянии равновесия потенциалы достигают минимального значения.
4. Используя фундаментальное уравнение термодинамики, можно рассчитать любые термодинамические свойства системы, основываясь только на термическом уравнении состояния и данных по температурной зависимости теплоемкости.
5. Термодинамическую силу, сопряженную количеству вещества, называют химическим потенциалом. При равновесии химический потенциал вещества имеет одно и то же значение во всей системе.

Основные формулы

1. Фундаментальные уравнения для энергий Гельмгольца и Гиббса:

$$dF = -S dT - P dV + A da,$$

$$dG = -S dT + V dP + A da.$$

2. Зависимость энергии Гиббса от температуры и давления:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_P.$$

3. Уравнения Гиббса–Гельмгольца:

$$U(T, V) = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad H(T, P) = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P.$$

4. Условия термодинамической устойчивости:

$$C_V > 0, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0.$$

5. Химический потенциал вещества:

$$\mu = -T\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{U, V, a}.$$

6. Химический потенциал идеального и реального газов:

$$\mu_{\text{ид}}(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln \frac{P}{P^\circ}, \quad \mu_{\text{реал.}}(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln f.$$

7. Фундаментальное уравнение для энтропии открытой системы:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dn.$$

§ 21.1. УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ ФАЗ

При определенных условиях некоторые тела перестают существовать как однородные и распадаются на две или более соприкасающихся частей, находящихся в различных состояниях в равновесии друг с другом. Задача термодинамики состоит в том, чтобы описывать данное явление и закономерности изменения состояния гетерогенных систем. Ниже мы будем иметь в виду системы в отсутствие внешних полей. В противном случае это будет специально оговорено.

Упомянутые выше области называются *фазами*¹. Фазы отделены друг от друга межфазной поверхностью. Интенсивные свойства либо постоянны вдоль каждой

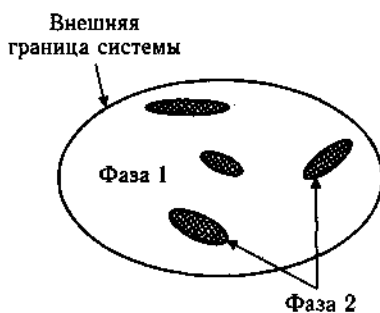


Рис. 21.1. К определению понятия фазы

отдельной фазы, либо плавно зависят от пространственных координат (система во внешнем поле). Однако для различения фаз необходимо, чтобы хотя бы одна интенсивная величина испытывала скачок при переходе через межфазную поверхность. Воздушный столб в поле тяжести, таким образом, является однофазной системой, называемой еще непрерывной, чтобы отличать ее от однородной системы. Фаза сама может оказаться разделенной на части, не соприкасающиеся между собой непосредственно, но имеющие контакты с другими фазами системы (рис. 21.1). Характерный пример — капельки воды в воздушной

смеси (туман); совокупность капель вместе с растворенными в них компонентами воздуха составляют одну фазу, а воздух, насыщенный водяным паром — другую.

Термодинамика может ответить на вопрос, какие фазы сосуществуют в системе при выбранных условиях, если задан набор *возможных* фаз и их характеристические функции. Предсказать появление фазы, заранее не заложенной в термодинамическую модель системы, невозможно.

Вещество, находящееся в разных фазах может быть различным образом количественно распределено между ними. Если перераспределение происходит в некотором процессе, то такие процессы называются *фазовыми реакциями*. Это не на-

¹Правильнее было бы говорить о гомогенных частях гетерогенной системы, однако термин «фаза» применительно к области конечного объема укоренился в современной научной лексике, и мы будем им пользоваться в дальнейшем.

рушает термодинамическое равновесие в системе, но ведет к изменению *фазового состава*, который можно характеризовать мольной долей фазы в системе. Например, при фиксированной массе вещества изотермическое изменение общего объема приведет к изменению доли объема (и массы), занимаемого жидкой и паровой фазой. Давление при этом все время остается постоянным, равным давлению насыщенного пара жидкости. Можно утверждать, что система находится в состоянии *безразличного (нейтрального)* равновесия по отношению к изменению фазового состава. Для многокомпонентных систем понятие фазового состава будет уточнено в гл. 22.

Как будет в свое время показано, условия равновесия в гетерогенной системе такие же, как и гомогенной: температура, давление и химический потенциал должны быть постоянны вдоль всей системы, в том числе по разные стороны межфазной границы. Что касается условий устойчивости, то при наличии фазовых реакций они имеют свою специфику. В приведенном выше примере с нейтральным равновесием, очевидно, имеет место равенство $(\partial P / \partial V)_T = 0$, которое, не может быть справедливым для однородного тела, за исключением критического состояния.

Фигуративные точки однофазной однокомпонентной² системы в переменных T, P заполняют всю координатную плоскость, в соответствии с тем, что имеются две независимые переменные, описывающие состояние тела³. При наличии двух фаз (1 и 2) возникают ограничения из-за наложения необходимого условия равновесия — равенства химических потенциалов каждой из фаз. Пусть потенциалы выражены в виде функций температуры и давления. Тогда для этих переменных имеем уравнение связи

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P). \quad (21.1)$$

Это уравнение задает на координатной плоскости некоторую линию, которая и является *линией равновесия* двух фаз. По обе стороны от линии равновесия система может существовать только как однофазная. Очевидно, что линия определяет зависимость давления от температуры (и наоборот), поэтому уже при наличии двух фаз переменные T и P становятся взаимно зависимые. Данную ситуацию можно рассмотреть с несколько иной точки зрения, заметив, что каждый химический потенциал в (21.1), будучи функцией двух независимых переменных, описывает поверхность в трехмерном пространстве μ, T, P . Пересечение этих поверхностей дает трехмерную линию, проекция которой на плоскость $T-P$ и представляет собой кривую межфазного равновесия.

Легко видеть, что в однокомпонентной системе не могут сосуществовать более *трех* фаз. Действительно, в этом случае имеются два уравнения связи между функциями двух переменных

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P) = \mu_3(T, P), \quad (21.2)$$

удовлетворить которым может только одна точка на плоскости $T-P$. Это наглядно видно на примере равновесия твердой, жидкой и газовой фаз. Действительно, в

² Строго понятие *компонентности* системы будет рассмотрено в гл. 22. Пока достаточно представления, что система состоит из частиц одного сорта.

³ При этом объем изменяется в зависимости от T и P согласно термическому уравнению состояния, поэтому $V \neq \text{const}$ на данной плоскости.

силу соотношений $(\partial\mu/\partial T)_P = -S_m$, $(\partial\mu/\partial P)_T = V_m$ наклон поверхностей $\mu(T, P)$ по отношению к осям T и P имеет все время постоянный знак. При этом, поскольку молярные энтропии и объемы данных фаз находятся между собой в определенном отношении (в смысле «больше–меньше»), все три поверхности не могут иметь еще одну общую точку. При большем количестве уравнений связи система (21.2) вовсе не имеет решений, что означает термодинамический запрет на существование четырех и более фаз. Сказанное есть частный случай *правила фаз Гиббса*, согласно которому максимальное число фаз в системе равно $\Phi_{\max} = 2 + K$, где K — число компонент. В однокомпонентной системе, стало быть, $\Phi_{\max} = 3$. Подробно о правиле фаз пойдет речь в гл. 22.

§ 21.2. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ

Геометрические объекты (или, как говорят *многообразия*) в пространстве термодинамических переменных, входящих в термическое уравнение состояния, изображающие области существования определенного количества фаз в системе, называются *фазовыми диаграммами* или *диаграммами состояния*. Для однокомпонентной системы, описываемой переменными T, P, V (из которых максимум две независимые), размерность пространства равна 3, соответственно чему *полная*

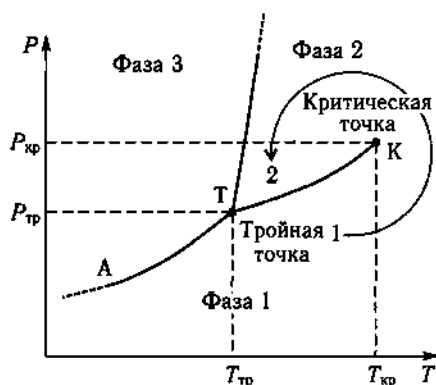


Рис. 21.2. Вид фазовой диаграммы с тройной и критической точкой в переменных T – P

фазовая диаграмма должна быть *объемной*. Однако физически реализуемыми являются только те точки в трехмерном фигуративном пространстве, которые лежат на двумерных многообразиях (поверхностях), отвечающих уравнению состояния тела $f(T, P, V) = 0$. Однако в связи с тем, что объемные диаграммы громоздки и не всегда наглядны, на практике чаще пользуются плоскими фазовыми диаграммами, являющимися *проекциями* объемной диаграммы на какую-либо плоскость. На рис. 21.2 показан типичный вид проекции на плоскость T – P . В этих переменных равновесие *двух* фаз изображается *линией*. Точка сосуществования трех фаз называется *тройной* или *инвариантной*. Она находится на пересечении трех линий двухфазного равновесия. Широко известна тройная точка воды с температурой 273,16 К, очень близкой к температуре плавления льда при атмосферном давлении, в которой присутствуют одновременно вода, лед и водяной пар.

В связи с упомянутым в конце § 21.1 правилом фаз существует понятие числа *термодинамических степеней свободы* f как числа переменных, которые можно независимо изменять без того, чтобы в системе исчезли или возникли какие-нибудь фазы. В этой терминологии в тройной точке $f = 0$, откуда и происходит название «инвариантная». На линии двухфазного равновесия $f = 1$ — *моновариантная* линия. В однофазных областях $f = 2$, что совпадает с вариантностью однокомпонентной системы.

При выборе проекции на плоскость P - V точки сосуществования двух фаз покрывают на данной плоскости двумерную область (площадь между жирными кривыми на рис. 21.3). Это связано с тем, что, в отличие от пары переменных T и P , которые обе являются интенсивными величинами, в данной паре присутствует *экстенсивное* свойство — объем. Если интенсивные величины (в данном случае это термодинамические силы) T и P должны в равновесии быть одинаковы вдоль всего тела независимо от фазы, то объем разных фаз может различаться. По этой причине на диаграммах в переменных P - V или T - V сосуществование этих двух фаз возможно в целом диапазоне объемов системы, например, от объема жидкости до объема пара. На рисунке изображена фигуративная точка A , принадлежащая области расслоения на две фазы. Объем каждой из фаз в этих состояниях можно определить как абсциссу точек пересечения A_1 и A_2 горизонтальной линии (*ноды*), проходящей через точку A , с границами области (бинодалями). При этом количества фаз 1 и 2 подчиняются *правилу рычага*, согласно которому эти количества обратно пропорциональны длинам отрезков A_1A и AA_2 . Тройная точка соответствует линии $A_1A_2A_3$ на рис. 21.4, а абсциссы данных точек показывают объемы каждой из трех сосуществующих фаз. Аналогичный вид имеет проекция объемной фазовой диаграммы на плоскость T - V .



Рис. 21.3. Общий вид фазовой диаграммы в переменных P - V

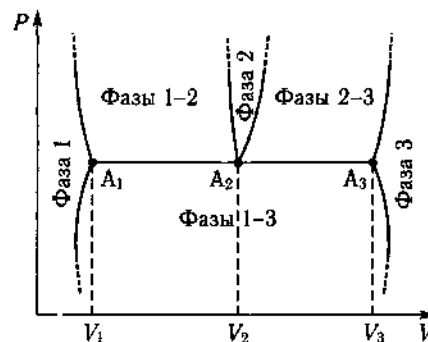


Рис. 21.4. Вид фазовой диаграммы с тройной точкой в переменных P - V

Линия равновесия двух фаз на диаграмме в переменных T - P может заканчиваться *критической точкой*. Прежде всего, это относится к равновесию «жидкость-пар». При приближении к критической точке свойства фаз сближаются и в самой точке различия полностью исчезают. В упомянутом случае становятся равными удельные объемы фаз или плотности. Температура и давление в критической точке называются *критической температурой* и *критическим давлением*. Благодаря существованию критического состояния возможен непрерывный переход от одной фазы к другой, минуя состояние расслоения на фазы. Путь перехода (дуговая стрелка на рис. 21.2) можно описать движением фигуративной точки из одной области, где температура или давление ниже критической величины, во вторую, находящуюся по другую сторону линии равновесия ТК, в обход этой линии. Разумеется, как сама критическая точка, так и описанный переход, возможен лишь между такими фазами, различия которых носят количественный характер. В случае жидкости и ее пара различие заключается в разной силе и роли межмолекулярного взаимодействия, которое плавно зависит от плотности вещества.

Критическая точка не может находиться на линии равновесия «твердое тело — пар», поскольку, помимо количественного различия имеется качественное: твердое тело является кристаллом с упорядоченным расположением атомных ядер, в паре ядра в среднем равномерно распределены по пространству. Этим примером далеко не исчерпываются качественно различные фазы, между которыми возможно равновесие. Известно, что у многих твердых веществ имеет место *полиморфизм*, т. е. существование различных *кристаллических модификаций*, отличающихся структурой кристаллов, а значит и симметрией кристаллической решетки. В ряде случаев эти модификации могут переходить друг в друга при определенной температуре и давлении, а также сосуществовать. Поскольку очевидно, что симметрия кристалла



Рис. 21.5. Вид фазовой диаграммы с критической точкой в переменных P – V

может меняться только скачком (либо она есть, либо ее нет), то на фазовой диаграмме, на линии, изображающей указанное фазовое равновесие, критическая точка отсутствует. В этом случае линия должна заканчиваться разветвлением на линии, отвечающие другим парам различных фаз. На фазовой диаграмме в координатах T – V или P – V критическая точка находится на слиянии линий, отделяющих двухфазную область от двух различных однофазных областей (рис. 21.5).

В критической точке нарушается одно из условий устойчивости тела, а именно, обращается в нуль производная $(\partial P / \partial V)_T = 0$. С этим связана и чисто математическая осо-

бенность термодинамических функций в данной точке, которая исследуется в различных ее теориях. Отметим еще, что в связи с очень большой сжимаемостью вещества, стремящейся к бесконечности в критической точке, для нее характерны аномально большие флуктуации плотности, приводящие к специфическим эффектам, например, *критической опалесценции*, состоящей в резком возрастании интенсивности *рэлеевского* (без существенного изменения частоты) рассеяния света веществом.

§ 21.3. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ 1-ГО РОДА

Переходы от одного агрегатного состояния вещества к другому (плавление, испарение, сублимация) представляют собой примеры типичного *фазового перехода 1-го рода*. Внешними проявлениями в таких переходах выступает выделение или поглощение теплоты, скачкообразное изменение энтропии, плотности и т. п., что составляет основу термодинамической классификации фазовых переходов по Эренфесту. Очевидно, изменение агрегатного состояния вещества всегда связано с изменением энергии (и энтальпии), что обуславливает обязательный тепловой эффект. Другой распространенный класс образуют переходы от одной кристаллической модификации в другую, сопровождающиеся скачкообразной перестройкой решетки. Наличие теплоты перехода не всегда легко обнаруживается в эксперименте. На микроскопическом уровне критерий, выделяющий в таких случаях фазовые переходы 1-го рода, состоит в отсутствии «генетической» связи между фазами,

когда возможность существования одной фазы никак не обусловлена свойствами другой.

На рис. 21.6 показана зависимость химических потенциалов двух фаз от температуры при постоянном давлении. Точка пересечения кривых есть точка фазового перехода. По обе стороны от точки равновесия устойчивой является та фаза, химический потенциал которой меньше. Однако обе кривые можно до некоторой степени продолжить в область относительной неустойчивости, что соответствует метастабильным состояниям. Если тело, состояние которого отвечает фазе 2, каким-либо образом оказалось в одном из таких состояний с температурой ниже $T_{ф.п.}$, то оно со временем неизбежно превратится в фазу 1, причем переход будет сопровождаться уменьшением химического потенциала⁴. Обратим внимание на отрицательный наклон кривых, вытекающий из соотношения $(\partial\mu/\partial T)_P = -S_m$ и положительности энтропии. Не случайно также, что линии $\mu(T)$ выпуклы вверх, т. е. производная второго порядка от данной функции всегда отрицательна. Действительно, $(\partial^2\mu/\partial T^2)_P = -(\partial S_m/\partial T)_P = -C_{P,m}/T < 0$ в силу того, что $C_P > 0$.

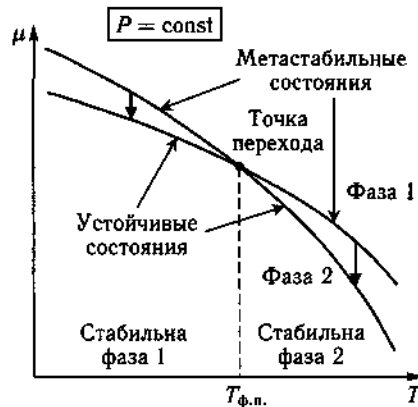


Рис. 21.6. Равновесие между фазами имеет место при равенстве их химических потенциалов

Поскольку фазовый переход (фаза 1 $\rightarrow$ фаза 2) согласно условиям равновесия происходит обратимым образом при постоянном давлении, то его тепловой эффект, или *теплота перехода*, равна изменению энтальпии:

$$Q_{ф.п.} = H_2 - H_1 = \Delta H_{ф.п.}$$

Обычно пользуются удельной или мольной теплотой перехода.

Теплоту перехода легко связать с изменением энтропии в результате процесса. Так как химический потенциал не меняется, то вместе с ним остается постоянной и энергия Гиббса (обратимый переход при $T, P = \text{const}$), поэтому

$$\Delta G_{ф.п.} = \Delta H_{ф.п.} - T\Delta S_{ф.п.} = 0 \Rightarrow \Delta H_{ф.п.} = T\Delta S_{ф.п.} = Q_{ф.п.} \Rightarrow \Delta S_{ф.п.} = \frac{\Delta H_{ф.п.}}{T_{ф.п.}}$$

Возвращаясь к рис. 21.6, обратим внимание, что в точке перехода $T_{ф.п.}$ энтропия фазы 1 меньше, чем фазы 2, в соответствии с наклоном кривых и значениями производных $(\partial\mu/\partial T)_P$. Если переход 1 $\rightarrow$ 2 происходит при повышении температуры (как на рисунке), то теплота перехода $Q_m = T_{ф.п.}(S_{m2} - S_{m1})$ положительна, т. е. теплота поглощается. Это находится в полном соответствии с принципом Ле-Шателье: повышение температуры ведет к такому переходу, который способствует охлаждению системы.

⁴Напомним, что это требование законно, только если в начале и в конце перехода температура и давление одинаковы (во время перехода указанные параметры могут в принципе изменяться).

Условие равновесия (21.1), как уже было сказано, задает на плоскости T, P кривую, т. е. является уравнением этой кривой. Получить такое уравнение для какого-либо вещества затруднительно ввиду того, что химический потенциал (являющийся, напомним, для индивидуальных веществ мольной энергией Гиббса) такая же вспомогательная, непосредственно не измеримая величина, как и другие энергетические функции. Однако можно вывести дифференциальное уравнение кривой фазового равновесия, в которое входят хорошо определяемые величины. Продифференцируем по температуре уравнение (21.1), помня при этом, что в действительности переменные T, P не независимы, и давление есть функция температуры, так что рассматриваем химические потенциалы $\mu[T, P(T)]$ как сложные функции температуры:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT}.$$

Заменяя частные производные мольными значениями энтропии и объема фаз в соответствии с $(\partial \mu / \partial T)_P = -S_m$ и $(\partial \mu / \partial P)_T = V_m$, и разрешая относительно dP/dT , получаем

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_{m2} - S_{m1}}{V_{m2} - V_{m1}} = \frac{\Delta S_{ф.п.}}{\Delta V_{ф.п.}}. \quad (21.3)$$

Изменение энтропии можно выразить через теплоту перехода $\Delta S_{ф.п.} = Q_{ф.п.}/T_{ф.п.}$. В результате приходим к формуле Клапейрона–Клаузиуса

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q_{ф.п.}}{T \Delta V_{ф.п.}}. \quad (21.4)$$

Она описывает изменение давления в системе с температурой вдоль кривой равновесия двух фаз, и одновременно изменение температуры фазового перехода при изменении давления. Из нее следует, например, что понижение или повышение точки замерзания жидкости определяется тем, увеличивается или уменьшается при этом переходе мольный объем (или плотность) вещества. Большинство жидкостей менее плотны, чем соответствующая твердая фаза (при температуре плавления), и для них температура кристаллизации увеличивается с давлением. Бывают и исключения, самое известное из которых вода. Для нее температура замерзания падает с ростом внешнего давления.

Применим формулу Клапейрона–Клаузиуса к конденсированному телу, находящемуся в равновесии со своим паром. Соответствующий фазовый переход для жидкости называется *испарением*, а для твердого тела — *сублимацией (возгонкой)*. Этот случай допускает существенное видоизменение формулы (21.4), поскольку мольный (или удельный) объем газовой фазы всегда намного больше конденсированной ($V_m^g \gg V_m^{конд}$), в связи с чем для этой последней величиной в формуле (21.3) можно пренебречь. Объем пара выразим через давление и температуру по уравнению состояния, полагая, что пар в хорошем приближении можно считать идеальным газом, $V_m = RT/P$. Имеем

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q_m P}{RT^2}, \quad \text{или} \quad \frac{dP}{P} = \frac{Q_m}{R} \frac{dT}{T^2} = \frac{\Delta H_m}{R} \frac{dT}{T^2}.$$

Это уравнение можно проинтегрировать, если энтальпия (и вместе с ней теплота перехода) слабо зависит от температуры, что эквивалентно дополнительному, на первый взгляд довольно грубому, приближению $\Delta_{\text{ф.п.}} C_P = 0$ ⁵. В результате получим

$$\ln P = -\frac{\Delta H_m}{RT} + \text{const} = A - \frac{B}{T}. \quad (21.5)$$

Как видим, логарифм давления оказывается линейной функцией обратной температуры, поэтому в координатах $\ln P, 1/T$ график этой зависимости представляет собой прямую, коэффициент наклона которой дает величину $-\Delta H_m/R$. Это обстоятельство используют для экспериментального определения теплоты испарения из данных по температурной зависимости давления насыщенного пара в определенном интервале температуры (рис. 21.7). Несмотря на приближенный характер формулы (21.5) она удивительно точно описывает зависимость $P(T)$, когда температурный диапазон не слишком велик. Для более точного представления энтальпию фазового перехода выражают в виде полинома от температуры. В простом случае можно воспользоваться линейной зависимостью $\Delta H_m = a + bT$, что эквивалентно приближению $\Delta_{\text{ф.п.}} C_P = \text{const}$; тогда в формуле давления пара появится дополнительный логарифмический член:

$$\ln P = A - \frac{B}{T} + C \ln T.$$

В соответствии с уравнением (21.4) давление насыщенного пара жидкого или твердого вещества может только возрастать с температурой, так как при возгонке и испарении мольный объем увеличивается, так что всегда $dP/dT > 0$. В соответствии с этим на рис. 21.2 соответствующие кривые АТ и ТК показаны возрастающими. Помимо этого они *выпуклы вниз*, что, вообще говоря, не является необходимым. Однако точка перегиба на кривой $P(T)$, если она имеется, должна иметь место при весьма высоких температурах. В простейшем случае в этом легко убедиться, вычислив производную $\partial^2 P / \partial T^2$ по зависимости (21.5), и найдя, что она меняет знак при $T = B/2$. Для воды, например, это соответствует приблизительно 2500 К, что во много раз превышает критическую температуру.

Выясним смысл постоянной интегрирования в (21.5). Для этого снова запишем условие равновесия фаз (21.1), заменив химический потенциал пара выражением (20.43) для идеального газа:

$$\mu_{\text{конд}} = \mu_{\text{г}}^{\circ} + RT \ln \frac{P}{P^{\circ}}. \quad (21.6)$$

Мы заменили также химический потенциал конденсированной фазы на его стандартное значение ввиду того, что с самого начала мы пренебрегли мольным объемом данной фазы:

$$\mu_{\text{конд}} = \mu_{\text{конд}}^{\circ} + \int_{P^{\circ}}^P V_{\text{м,конд}} dP \approx \mu_{\text{конд}}^{\circ}.$$

⁵ Например, для воды при 298,15 К $C_{P,\text{г}}^{\circ} = 33,6$, $C_{P,\text{л}}^{\circ} = 75,3$, $\Delta_{\text{в}} C_{P,\text{л}}^{\circ} = -42,7$ Дж·моль·К⁻¹. В интервале температуры 100 К поправка к энтальпии испарения составляет 4,27 кДж·моль⁻¹ при абсолютном значении этой величины 44 кДж·моль⁻¹, что в определенной мере оправдывает указанное предположение.

Из (21.10) имеем

$$\ln \frac{P}{P^\circ} = \ln P - \ln P^\circ = -\frac{\Delta\mu^\circ}{RT} = -\frac{\Delta G_m^\circ}{RT} = \frac{-\Delta H_m^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_m^\circ}{R}. \quad (21.7)$$

Обратим теперь внимание что энтальпию перехода в формуле (21.5) также можно заменить на стандартную величину ΔH_m° , поскольку давление насыщенного пара веществ всегда слишком мало, чтобы переход от этого давления к стандартному давлению мог повлиять на энтальпию конденсированной фазы. Энтальпия же газовой фазы, которую мы считаем идеальным газом, вообще не зависит от давления. Подставляя после этого $\ln P$ из (21.7) в (21.5), и приводя подобные члены, получаем

$$\text{const} = \frac{\Delta S_m^\circ}{R} + \ln P^\circ.$$

Но $\ln P^\circ = 0$ для любого выбранного стандартного давления, которое всегда составляет 1 единицу, поэтому вместо формулы (21.5) пишем

$$\ln P = -\frac{\Delta H_m^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_m^\circ}{R} = \frac{1}{R} \left(-\frac{\Delta H_m^\circ}{T} + \Delta S_m^\circ \right).$$

Таким образом, в качестве свободного члена линейной зависимости $\ln P$ от $1/T$ фигурирует изменение энтропии в фазовом переходе (или просто энтропия перехода) в единицах R . Поэтому, если экстраполировать прямую линию к нулю на оси абсцисс, что формально соответствует стремлению к бесконечной температуре, то на оси ординат прямая отсечет отрезок, равный $\Delta S_m^\circ/R$. Это дает способ определения энтропии испарения и сублимации веществ из той же температурной

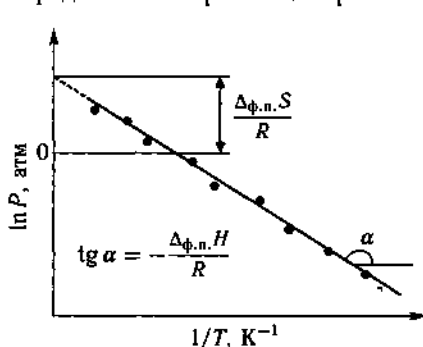


Рис. 21.7. Определение энтальпии испарения или сублимации по зависимости давления пара от температуры

газовой фазы всегда ниже, чем жидкости в условиях, когда эти состояния существуют как две различные фазы.

Рассмотрим более подробно сосуществование фаз, представляющих различные агрегатные состояния чистого вещества, с точки зрения взаимного расположения кривых химического потенциала, аналогичных изображенным на рис. 21.6. Эти зависимости для простоты и удобства можно представить прямыми линиями (рис. 21.8). Наклон линий определяется энтропиями каждой отдельной фазы, которые соотносятся следующим образом: $S_m^g > S_m^l > S_m^s$. Самый крутой наклон имеет график для газовой фазы, поскольку энтропия газа всегда значительно больше, чем

зависимости давления насыщенного пара, что использовалась для определения энтальпии (рис. 21.7). Однако, если для получения энтальпии испарения достаточно экспериментальных данных для давления в условных единицах (изменение единиц не меняет наклон прямой), т. е. *относительных* значений давления, то энтропию можно определить, только имея *абсолютные* давления. При принятой стандартизации давления эти данные должны быть в конечном итоге выражены в атмосферах.

В отличие от точки перехода «плавление–затвердевание», *точка кипения* всегда повышается с ростом давления, так как плотность

конденсированного вещества. Устойчивой является фаза с самым низким химическим потенциалом (мольной энергией Гиббса). Отметим, что меньшему потенциалу соответствует и меньшее давление насыщенного пара. Если две или более фаз имеют одинаковый химический потенциал, то они сосуществуют в равновесии. Это, в частности, имеет место в точке плавления $T_{пл}$ и точке кипения $T_{кип}$. Слева и справа от этих точек устойчива твердая и газовая фаза соответственно. Между $T_{пл}$ и $T_{кип}$ устойчивой фазой является жидкость.

Химический потенциал зависит не только от температуры, но и от давления, причем скорость его изменения (роста) с давлением обусловлена мольным объемом согласно формуле $(\partial\mu/\partial P)_T = V_m$. Ввиду того, что $V_m^g \gg V_m^l \approx V_m^s$, наиболее быстрый рост будет для газа, который, как мы знаем, характеризуется логарифмической зависимостью химического потенциала от давления. На рис. 21.8 для газовой фазы показаны зависимости $\mu(T)$ при трех значениях давления. Пунктирные линии отвечают меньшим давлениям. Одно из них (P''') таково, что все три кривые пересекаются в одной точке, которая и является тройной точкой. При этом обе конденсированные фазы имеют одинаковое давление насыщенного пара. Смещение линий конденсированных фаз в результате изменения давления незначительно по сравнению с газом. Как видно из рисунка, уменьшение давления понижает точку кипения. Как правило, снижается и температура плавления, но этот эффект значительно слабее предыдущего из-за большого различия в мольных объемах газа и жидкости. В результате диапазон температур, в котором жидкость является устойчивой фазой, сужается. Очевидно, что при достаточно низком давлении кривая химического потенциала для газа пересечет кривую для твердого тела ниже той температуры, где твердая фаза и жидкость имеют одинаковый потенциал. При таком давлении возможна только возгонка, т. е. переход твердого вещества непосредственно в пар, минуя жидкое состояние. Известными примерами такого поведения являются йод и твердая углекислота (сухой лед).

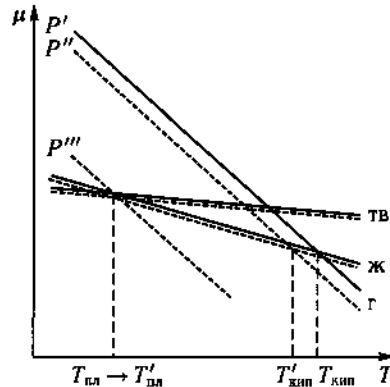


Рис. 21.8. Причины изменения температуры плавления и кипения с давлением

§ 21.4. ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

В качестве примеров фазовых диаграмм «чистых» веществ рассмотрим соединение H_2O и простое вещество — серу. Особенность воды в том, что линия сосуществования жидкости и кристалла (льда) имеет наклон влево (отрицательный наклон). Это согласуется с уравнением Клапейрона–Клаузиуса (21.4), поскольку для воды $V_m^{(ж)} < V_m^{(тв)}$. Диаграмма, показанная на рис. 21.9, является схемой, так как в целях наглядности масштаб искажен. При соблюдении масштаба линия ТВ имела бы практически вертикальный вид. Об этом можно судить, сравнивая температуру тройной точки (T) с нормальной точкой плавления льда (C). Различие составляет всего $0,0076^\circ C$ при разности давлений почти 1 атм. Отсюда легко оценить, что для понижения температуры замерзания воды на $1^\circ C$ требуется

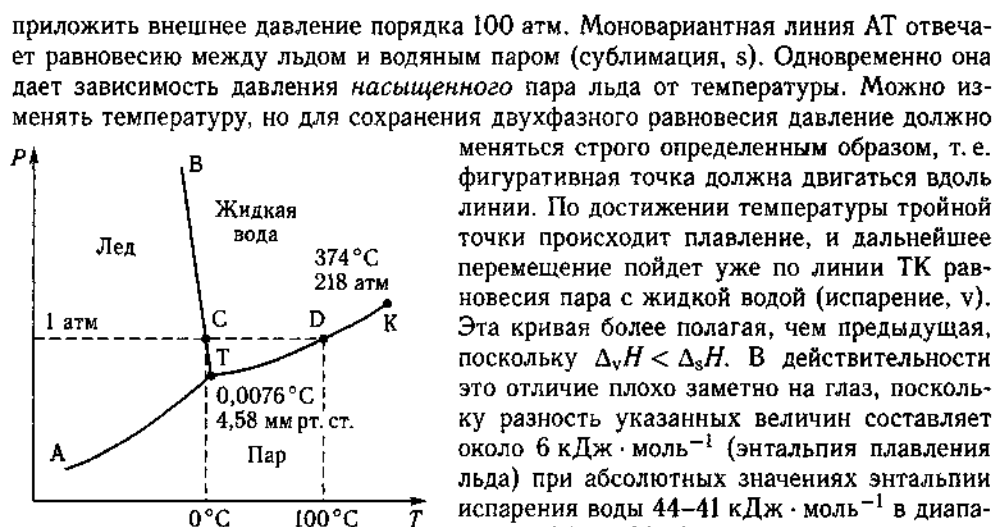


Рис. 21.9. Схематическая фазовая диаграмма воды

приложить внешнее давление порядка 100 атм. Моновариантная линия АТ отвечает равновесию между льдом и водяным паром (сублимация, s). Одновременно она дает зависимость давления насыщенного пара льда от температуры. Можно изменить температуру, но для сохранения двухфазного равновесия давление должно меняться строго определенным образом, т. е. фигуративная точка должна двигаться вдоль линии. По достижении температуры тройной точки происходит плавление, и дальнейшее перемещение пойдет уже по линии ТК равновесия пара с жидкой водой (испарение, v). Эта кривая более пологая, чем предыдущая, поскольку $\Delta_v H < \Delta_s H$. В действительности это отличие плохо заметно на глаз, поскольку разность указанных величин составляет около $6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (энтальпия плавления льда) при абсолютных значениях энтальпии испарения воды $44\text{--}41 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ в диапазоне от 25 до 100°C. В отличие от плавления, температура кипения очень быстро меняется с давлением, увеличиваясь на 100°C при увеличении давления от 4,58 мм рт. ст. до 1 атм, т. е. примерно на одну атмосферу. Согласно (21.5) температурная зависимость давления пара достаточно точно подчиняется закону $A \cdot \exp(-B/T)$. Когда давление насыщенного пара достигает 1 атм жидкость, находящаяся на воздухе, закипает (точка D на диаграмме). Образование при этом пузырей, т. е. механическое движение жидкости, и есть проявление того, что давление пара становится выше внешнего. Если внешнее давление создается поршнем, вплотную прилегающим к воде, то этот момент характеризуется началом движения поршня и появлением под ним газовой фазы. Кривая ТК обрывается в критической точке. При более высоких температурах вода становится, как говорят, *сверхкритическим флюидом*. В этом состоянии невозможно отличить жидкость от газа по критериям плотности или молекулярной структуры, но поскольку вещество стремится занять весь свободный объем, эту субстанцию следует все же называть газом.

В отсутствие воздуха тройная точка воды имеет координаты 0,0076°C и 4,58 мм рт. ст., что отвечает чистому веществу. В присутствии атмосферного воздуха три фазы находятся в равновесии при 0°C — температуре, являющейся нормальной точкой плавления льда. При этом общее давление равно 1 атм, а *парциальное* давление водяного пара очень близко к 4,58 мм рт. ст., хотя в принципе отличается от чистой воды. Обратим внимание, что наличие воздуха в системе (рассматриваем его как один компонент) делает ее двухкомпонентной (*бинарной*). Однако число степеней свободы в тройной точке остается прежним, так как появляется новая фаза — воздух, насыщенный водяным паром, существование которой было бы невозможно при 0°C в чистой воде. Понижение температуры тройной точки на воздухе вызвано двумя причинами: увеличением давления, которое снижает точку замерзания (на 0,0076°C), и растворимостью воздуха в жидкой воде, снижающей температуру замерзания еще на 0,0024°C. Последний эффект есть проявление так называемых *коллигативных* свойств разбавленных растворов, рассмотренных в гл. 23.

Диаграмма на рис. 21.9 охватывает сравнительно небольшой диапазон давлений. В этих условиях устойчива только одна полиморфная модификация твердой воды — обычный лед. При гораздо более высоких давлениях, 2–25 кбар, существует достаточно много других модификаций льда с температурой плавления, достигающей 100°С. При столь больших давлениях кристаллы льда теряют свою обычную пористую структуру, вследствие чего при плавлении мольный объем не уменьшается, а увеличивается. Поэтому линии равновесия таких форм льда с жидкой водой имеют наклон не влево, а вправо, как у большинства веществ.

Элементарная сера интересна тем, что уже при умеренных давлениях наблюдаются полиморфизм: могут быть устойчивы в отдельности или сосуществовать модификации с ромбической и моноклинной типами кристаллической решетки. Кристаллы полиморфных модификаций отличаются физическими свойствами, поэтому каждая модификация представляет собой отдельную твердую фазу. Согласно правилу фаз две полиморфные модификации могут сосуществовать либо только с паром ($S_p-S_m-S_r$), либо только с жидкостью ($S_p-S_m-S_{ж}$). Это приводит к появлению на фазовой диаграмме двух дополнительных тройных точек T_2 и T_3 (рис. 21.10).

Здесь T_1K — кривая испарения жидкой серы, AT_2 и T_2T_1 — кривые возгонки ромбической и моноклинной серы соответственно, T_1T_3 и T_3D — кривые плавления моноклинной и ромбической серы, T_2T_3 — кривая превращения одной модификации в другую, представляющая изменение температуры перехода с давлением. Последняя линия наклонена вправо, поскольку мольный объем моноклинной серы больше, чем ромбической. Выше критической точки T_3 устойчива только ромбическая сера. Температура плавления S_p при атмосферном давлении равна 113°С и соответствует ее метастабильному состоянию, так как находится в области стабильности S_m . Пунктирными линиями изображены продолжения кривых двухфазных равновесий разного типа в область, где фазы являются метастабильными. Так, линия CT_2 отвечает перегретой ромбической сере, CT_1 — переохлажденной жидкой сере. В точке C их одновременного пересечения с продолжением в метастабильную область кривой CT_3 плавления ромбической серы могут сосуществовать перегретая ромбическая сера, переохлажденная жидкая сера и пар, пересыщенный относительно равновесного пара моноклинной серы. Таким образом, точка C является еще одной, *метастабильной* тройной точкой. В этой точке перечисленные три фазы находятся в равновесии друг с другом, т. е. ни одна из них не превращается в другую, но все они при достаточно длительной выдержке переходят в моноклинную серу.

Эти сведения приводятся здесь в связи с тем, что перестройка кристаллической решетки, которая должна произойти при переходе между различными модификациями, не может совершаться столь же легко и быстро, как плавление кристалла, поэтому существование метастабильных состояний — вполне наблюдаемое явление. Возможен, например, некоторый перегрев ромбической серы выше температуры

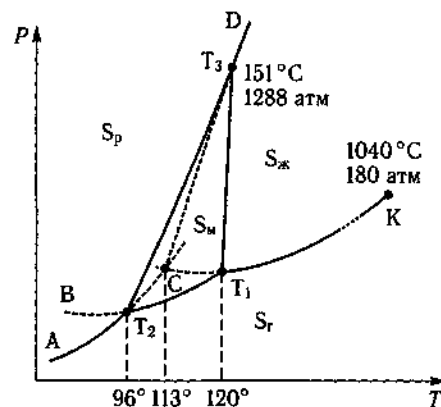


Рис. 21.10. Схематическая фазовая диаграмма серы

устойчивого равновесия, и эта перегретая модификация должна быть выдержана при достигнутой температуре для того, чтобы произошло ее превращение в серу моноклинную. Напротив, перегреть кристалл, который достиг температуры плавления, очень трудно, поскольку кинетические препятствия, связанные с разрушением кристаллической решетки, в этом случае намного слабее.

Если нагревать ромбическую серу, то при температуре тройной точки T_2 96°C впервые появляется значение давления, при котором S_p становится метастабильной по отношению к S_m . Давление пара S_p и ее химический потенциал выше, чем модификации S_m (пунктирная линия T_2C), поэтому и возможен переход $S_p \rightarrow S_m$. Наоборот, при температурах ниже точки T_2 метастабильна фаза S_m (пунктирная линия T_2B); давление ее пара и химический потенциал выше, чем для S_p , так что рано или поздно происходит переход $S_m \rightarrow S_p$. Как видим, каждая твердая модификация серы обладает определенными пределами устойчивого существования. Такого рода обратимые превращения $S_p \rightleftharpoons S_m$, т. е. протекающие как в прямом, так и в обратном направлении в зависимости от условий, называются *энантиотропными переходами*. Сера, таким образом, является примером вещества с энантиотропным превращением. Иногда переходы могут быть настолько кинетически заторможены, что метастабильная модификация существует неограниченно долго, например алмаз по отношению к графиту. В других случаях переход протекает столь быстро, что его можно визуальнo наблюдать по перемещению фазовой границы.

Встречаются случаи, например модификации пропилбензола или бензофенона (дифенилкетона), когда область устойчивости на диаграмме состояния имеется лишь у одной фазы, поэтому взаимные превращения кристаллических фаз могут протекать самопроизвольно только в одном направлении. Такие переходы называются *монокотропными*. На рис. 21.11 показана часть фазовой диаграммы вещества

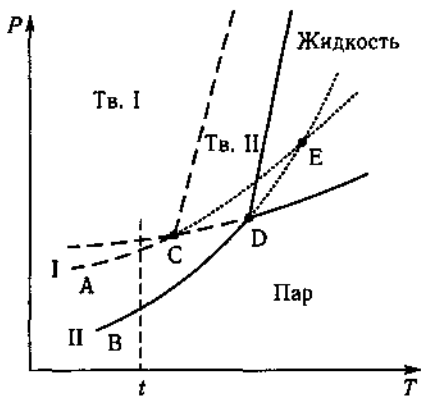


Рис. 21.11. Расположение линий равновесия фаз при монотропии

видно, что давление пара (а значит, и химический потенциал и мольная энергия Гиббса) над кристаллами модификации I выше, чем модификации II во всей области стабильности кристаллов. Следовательно, самопроизвольный переход возможен лишь в направлении $I \rightarrow II$. Модификацию I можно получить, например, путем переохлаждения жидкой фазы до температуры t . Через определенное время образовавшиеся кристаллы I превратятся в кристаллы II.

с монокотропными модификациями. При монокотропии только одна модификация (II) устойчива при всех температурах вплоть до температуры плавления, другая же (I) по отношению к первой метастабильна. Данное явление имеет место, когда температура взаимного превращения модификаций (точка E) лежит выше температуры плавления устойчивой модификации и потому недостижима. Иными словами, кривые давления пара двух модификаций пересекаются выше кривой давления пара жидкой фазы, т. е. в области, где стабильна жидкость. Недостижимость точки перехода $I \rightleftharpoons II$ обусловлена невозможностью перегрева кристалла выше температуры плавления: обе модификации I и II плавятся соответственно в точках C и D. Из диаграммы

§ 21.5. ИСПАРЕНИЕ И ПЛАВЛЕНИЕ

В гл. 17 в связи с законом соответственных состояний для газов упоминалось, что данный закон может быть распространен и на теплоты испарения жидкостей. Роль безразмерного параметра, т. е. *приведенной* теплоты испарения, будет играть отношение $Q_{\text{исп}}/(RT_{\text{кр}})$. Действительно, постоянство указанного отношения достаточно хорошо соблюдается даже для веществ с весьма разнородными молекулами по размеру, строению и электрическим свойствам. Далее, поскольку любое интерполяционное уравнение состояния газа (с двумя параметрами) в приведенных переменных имеет универсальный вид, то и горизонтальная линия (значение давления), которая проводится согласно правилу Максвелла, должна в этих переменных иметь одинаковый уровень. Это означает, что в соответственных состояниях все газы должны иметь одну и ту же упругость пара. Из опытных данных можно заключить, что нормальные точки кипения (при давлении 1 атм) многих жидкостей составляют примерно одинаковые доли критических температур. Иначе говоря, в точках кипения насыщенные пары жидкостей находятся в состояниях, близких к соответственным. Отсюда вытекает, что для отношения $Q_{\text{исп}}/(RT_{\text{кип}})$, представляющего, как мы знаем, мольную энтропию испарения (в единицах R) в точке фазового перехода, тоже можно ожидать приблизительного постоянства, что подтверждается опытом. Соответствующая эмпирическая закономерность известна под названием *правила Трутона*, согласно которому мольная энтропия испарения многих жидкостей постоянна и в точке кипения приблизительно равна $10R$:

$$\Delta_{\text{исп}}S_m = \frac{\Delta_{\text{исп}}H_m}{T_{\text{кип}}} \cong 85 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Данный результат свидетельствует о том, что степень разупорядочения при переходе жидкости в пар одинакова. Наиболее точно правило соблюдается для жидкостей с молекулярным строением, при испарении которых не происходит ассоциации или диссоциации молекул. Отклонения от правила, возникающие в противном случае, ярко проявляются для уксусной кислоты и других карбоновых кислот, у которых в паре имеется заметное количество димерных молекул. Из-за наличия димеров уксусная кислота имеет аномально низкую теплоту и энтропию испарения. Наоборот, у веществ, жидкая фаза которых упорядочена больше обычного, например спирты и вода за счет многочисленных водородных связей, характеризуются повышенным значением $\Delta_{\text{исп}}S$.

Для неполярных жидкостей, таких как углеводороды, правило Трутона дает достаточно надежный способ вычисления давления пара при заданной температуре, если известна нормальная точка кипения.

Энтропия плавления не столь постоянна при переходе от одного вещества к другому, как в случае парообразования, хотя и тут имеются определенные закономерности. Для многих простых веществ $\Delta_{\text{пл}}S \approx R$, а для соединений она сильно зависит от формы молекул. Отнесение теплоты плавления к $RT_{\text{кр}}$ не имеет физического смысла, так как в данном переходе газовая фаза не участвует. Сферическая форма молекулы способствует тому, что уже в твердом состоянии вещества молекулы способны совершать заторможенные вращательные движения. Этот фактор приводит к увеличению энтропии кристалла и, соответственно, уменьшению энтропии фазового перехода. Для метана, например, благодаря почти сферическим молекулам CH_4 $\Delta_{\text{пл}}S$ лишь немного превышает величину R , характерную для

простых веществ с малым размером молекул. В более частых случаях молекулы приобретают способность к вращению лишь при плавлении. Даже у следующего члена гомологического ряда предельных углеводородов, этана, молекулы которого имеют удлинённую форму, энтропия плавления возрастает сразу более чем вдвое.

Эксперимент свидетельствует о том, что отмеченные выше закономерности достаточно явно соблюдаются и для труднолетучих веществ, температуры плавления и кипения которых примерно на порядок превышают соответствующие величины для органических веществ и неорганических веществ молекулярного строения. Большинство труднолетучих соединений являются ионными (их жидкости — ионные расплавы солей), а простые вещества — металлами, что сильно отличает их от рассмотренных ранее веществ. Несмотря на это, энтропия испарения по-прежнему колеблется около значения $10R$, т. е. налицо соответствие правилу Трутона, а энтропия плавления простых веществ близка к R . Стоит, правда, оговориться, что это относится к бинарным соединениям, имеющим простое строение. Для веществ с более сложной формульной единицей можно ожидать отклонений. Кроме того, если энтальпии испарения рассчитаны по термодинамическим таблицам индивидуальных соединений, что предполагает пар, состоящий из частиц определённого сорта. Например, значение $\Delta_{\text{исп}}H(\text{NaCl}) = 164,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ отвечает процессу, в котором расплавленная соль NaCl переходит в газовую фазу только в виде молекул NaCl . В действительности, как показывают исследования, пар галогенидов щелочных (и других) металлов имеет сложный состав, включающий значительное количество димерных и тримерных молекул. При необходимости этот факт можно учесть, дополнительно рассматривая процессы вида $n\text{NaCl(ж.)} = \text{Na}_n\text{Cl}_n(\text{г.})$.

Коротко о главном

1. Фазовые переходы 1-го рода в однокомпонентных системах происходят с изменением первых производных энергии Гиббса — объема и энтропии.
2. Зависимость давления от температуры для таких переходов описывается уравнением Клапейрона–Клаузиуса.
3. При фазовом равновесии во всех фазах равны температура, давление и химический потенциал вещества.

Основные формулы

1. Изменение термодинамических функций при фазовом переходе 1-го рода:

$$\Delta G_{\text{ф.п.}} = \Delta H_{\text{ф.п.}} - T\Delta S_{\text{ф.п.}} = 0 \Rightarrow \Delta H_{\text{ф.п.}} = T\Delta S_{\text{ф.п.}} = Q_{\text{ф.п.}} \Rightarrow \Delta S_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}}$$

2. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса для фазовых переходов:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q_{\text{ф.п.}}}{T\Delta V_{\text{ф.п.}}}$$

3. Зависимость равновесного давления пара над жидкой или твердой фазой от температуры:

$$\ln P = -\frac{\Delta H_m}{RT} + \text{const.}$$

4. Правило Трутона для неполярных жидкостей:

$$\Delta_{\text{исп}}S_m = \frac{\Delta_{\text{исп}}H_m}{T_{\text{кип}}} \cong 85 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Многокомпонентные системы наиболее часто встречаются в задачах химической термодинамики и физической химии вообще. Сюда относится круг вопросов, связанных с растворами, химическими реакциями в различных средах, в том числе в гетерогенных системах, электрохимией, адсорбцией. Изучению всех этих разделов необходимо предпослать общее термодинамическое введение, сведения из которого будут затем использоваться в приложениях к конкретным физико-химическим объектам.

§ 22.1. КОМПОНЕНТЫ И СОСТАВЛЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА

Одним из основных понятий химической термодинамики является *компонентность* системы. Под этой величиной понимается минимальное число веществ (частиц различного сорта), которое необходимо задать для полного описания химического состава системы. Это число может отличаться от общего числа различных веществ в системе, качественно характеризующего ее конкретный химический состав, и называемого числом *составляющих веществ*. Ясно, что число независимых составляющих системы и число компонентов есть одна и та же величина. Термин *компонент* означает вещество из набора независимых составляющих. Набор компонентов неоднозначен.

Для примера рассмотрим водяной газ, заключенный в инертную непроницаемую оболочку. При определенных условиях (например, невысоких температурах) можно считать, что система состоит только из молекул H_2O . При этом система однокомпонентная, и ее состав однозначно описывается количеством молей воды. При высоких температурах химический состав водяного газа становится сложным: в результате термической ионизации и диссоциации в системе появляются такие составляющие, как молекулярный и атомарный водород и кислород, ионы H^+ , OH^- , H_3O^+ , другие ионы, электроны. Несмотря на это, как будет показано ниже, система остается однокомпонентной, так как для определения химического состава достаточно задать количество молей одного произвольно выбранного составляющего вещества. Действительно, количества составляющих связаны между собой уравнениями независимых химических реакций и уравнениями материального и зарядового баланса, поэтому они могут быть вычислены, если задать, скажем, количество ядер кислорода в системе.

В приведенном примере имеется (с учетом молекул воды) 9 составляющих — 5 нейтральных и 4 заряженных. С их участием можно составить 6 независимых химических реакций (все участники газообразные):



К этим химическим уравнениям, учитывающим стехиометрию превращений, следует добавить еще два уравнения. Первое задается соотношением количества n_i молей ядер водорода и кислорода (2 : 1), поскольку мы условились, что изначально в систему была «закачена» стехиометрическая вода:

$$n_{\text{H}} + 2n_{\text{H}_2} + n_{\text{H}^+} + n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 2n_{\text{O}} + 4n_{\text{O}_2} + n_{\text{OH}^-}.$$

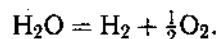
Второе уравнение обеспечивает сохранение электронейтральности газа:

$$n_{\text{e}^-} + n_{\text{OH}^-} = n_{\text{H}^+} + n_{\text{H}_3\text{O}^+}.$$

Таким образом, имеется 8 уравнений, так что компонентность системы $K = 9 - 8 = 1$.

Все сказанное остается в силе, если отказаться от непроницаемости оболочки и допустить возможность обмена молекулами воды с внешней средой. В этом случае система становится открытой, но, поскольку водород и кислород вводится или выводится из системы в том же соотношении, что и атомы в молекуле воды, компонентность остается равной единице. То же самое (сохранение числа компонентов) имеет место, если по условиям задачи необходимо учесть, например, наличие в газе нейтральных радикалов OH, двухзарядных или дополнительных отрицательных ионов. Каждый раз, когда число составляющих увеличивается на единицу, на единицу увеличивается также и число химических реакций между составляющими, поэтому разность между числом веществ и числом уравнений, связывающих их количества, остается неизменной.

Обратим внимание, что выбор химических реакций не является однозначным. Например, вместо реакции (1) можно было бы записать реакцию с участием молекулярного водорода и кислорода:



Набор реакций должен подчиняться только одному требованию: он должен включать все независимые реакции, возможные между составляющими веществами, т. е. такие реакции, каждая из которых не может быть получена какой-либо комбинацией других реакций.

Таким образом, число составляющих зависит от выбора модели системы, в которую закладывают, из каких именно структурных единиц построена система. Эта предпосылка в свою очередь зависит от аналитических возможностей экспериментальной аппаратуры, которая позволяет или не позволяет идентифицировать данные единицы, а также от того, существенно или несущественно влияние тех или иных составляющих на изучаемые свойства системы. В качестве компонентов можно выбрать любой набор независимых составляющих. В нашем примере это может быть как сама вода, так и любая другая нейтральная или заряженная частица.

§ 22.2. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамическое описание многокомпонентных систем строится по тем же принципам, что и однокомпонентных, основываясь на общих постулатах (см. гл. 18). Различие заключается лишь в увеличении минимального набора переменных, необходимых для задания состояния, за счет большего числа величин, характеризующих количества компонентов. Этими величинами могут быть массы компонентов m_i , числа частиц N_i , количества молей компонентов в системе n_i (индекс i нумерует компоненты). Мы, как правило, будем пользоваться последними. Иногда для обозначения всей совокупности таких (и других) переменных используют векторный способ записи $\vec{n} = \{n_1, n_2, \dots, n_K\}$, где K — компонентность.

Будем пока рассматривать *гомогенные* системы, которые могут являться и частями гетерогенной системы. Обозначим через R число видов работы, производимой над системой внешними полями. Тогда согласно основному постулату термодинамики мы можем записать внутреннюю энергию в виде функции температуры и внешних переменных:

$$U = U(T; a_1, a_2, \dots, a_R; n_1, n_2, \dots, n_K), \quad (22.1)$$

или, в компактной форме,

$$U = U(T, \vec{a}, \vec{n}).$$

Под переменной a_1 будем понимать объем V . Полное число независимых переменных, минимально необходимое для описания термодинамического состояния системы, называется, как мы уже знаем (см. гл. 17), *общей вариантностью равновесия* J . Это число есть $J = 1 + R + K$. В частности, если возможна только работа расширения, $J = 2 + K$.

Переменные $\vec{n}$ являются внешними, поскольку определяются положением и свойствами граничной поверхности (*мембраны*) и внешней среды. Конкретный же химический состав системы, т. е. количества составляющих веществ, является внутренним свойством, так как зависит от состояния самой системы.

Уравнение (22.1), хотя и полностью описывает состояние многокомпонентной системы, но не дает возможность вычислить по нему *все* ее термодинамические величины. Таким свойством, как мы знаем, обладают *фундаментальные* уравнения, в которых в качестве независимых выступают *естественные* переменные, а термодинамические величины, выраженные как функции этих переменных, называются *характеристическими* (о фундаментальности и характеристических функциях применительно к закрытым однокомпонентным системам см. гл. 19). Одной из естественных переменных для энергии U является энтропия S , которая заменяет собой температуру T в уравнении (22.1). Энергия как характеристическая функция записывается в виде

$$U = U(S; V, a_2, \dots, a_R; n_1, n_2, \dots, n_K). \quad (22.2)$$

Это и есть одно из фундаментальных уравнений в интегральной форме. Оно связывает между собой $2(R + K + 1) + 1 = 2(R + K) + 3$ термодинамических величин. Действительно, каждой независимой переменной, число которых равно $R + K + 1$, соответствует своя сопряженная величина (термодинамическая сила), так что надо удвоить это число и прибавить еще саму энергию, откуда и вытекает указанный подсчет. Напомним, что переменной, сопряженной энтропии, является темпера-

тура T , а объему — давление, взятое с противоположным знаком ($-P$). Если в частном случае возможна только работа расширения, то полный набор включает $(2K + 5)$ величин, из которых $(K + 2)$ выступают в качестве независимых и считаются заданными. Остальные $(K + 3)$ вычисляются из уравнения (22.2): энергия U непосредственно, а $(K + 2)$ термодинамические силы — как частные производные от характеристической функции по соответствующим координатам (уравнения (22.4)–(22.6)). Наиболее наглядно сказанное выше видно из записи фундаментального уравнения в дифференциальной форме:

$$dU = T dS + \sum_{i=1}^R A_i da_i + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i, \quad (22.3)$$

или, с использованием векторных обозначений,

$$dU = T dS + \vec{A} d\vec{a} + \vec{\mu} d\vec{n}.$$

Термодинамические силы μ_i , соответствующие переменным (координатам), выражающим количества молей компонентов в системе, суть *химические потенциалы* компонентов. Это понятие является одним из важнейших в химической термодинамике. Если для чистого вещества (однокомпонентная система) химический потенциал можно рассматривать как характеристику системы в целом, то при наличии нескольких компонентов каждый из них характеризуется своим химическим потенциалом.

Фундаментальность уравнений (22.2)–(22.3) или (что эквивалентно), характеристичность функции (22.2) состоит в том, что ее частные производные по независимым переменным (термодинамическим координатам) равны сопряженным термодинамическим силам, оказывающимся поэтому функциями того же набора естественных переменных:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{\vec{a}, \vec{n}} = T(S, \vec{a}, \vec{n}) = T(S; a_1, a_2, \dots, a_R; n_1, n_2, \dots, n_K), \quad (22.4)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)_{S, \vec{a}', \vec{n}} = A_i(S, \vec{a}, \vec{n}), \quad (22.5)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, \vec{a}, \vec{n}'} = \mu_i(S, \vec{a}, \vec{n}). \quad (22.6)$$

В этих формулах штрихи при нижних индексах означают, что фиксируются все переменные из данного набора, кроме тех, по которым производится дифференцирование.

В приложениях, за исключением случаев, оговоренных особо, мы не будем иметь дело с системами, помещенными во внешние поля, отличные от ограничивающего систему объема. При этом набор переменных, отвечающих за механические контакты системы с окружением, сведется к одному объему, и формула (22.5) примет вид

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, \vec{n}} = -P(S, V, \vec{n}) = -P(S, V; n_1, n_2, \dots, n_K).$$

Теорема Эйлера. Энергия как характеристическая функция замечательна тем, что в выражении для ее дифференциала под знаками дифференциалов независимых переменных стоят только экстенсивные величины, в то время как сопряженные им величины являются только интенсивными. Это приводит к тому, что при

интегрировании фундаментального соотношения (22.3) с использованием теоремы Эйлера получится выражение, в которое войдут *все* пары сопряженных переменных. Напомним, что теорема Эйлера устанавливает для однородных функций k -го порядка соотношение, по которому данную функцию можно выразить в виде билинейной формы относительно переменных, от которых функция зависит, и соответствующих частных производных 1-го порядка:

$$k \cdot f(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = \bar{x} \frac{\partial f}{\partial \bar{x}}.$$

По определению, однородной функцией порядка k называется функция, удовлетворяющая следующему условию:

$$f(tx_1, tx_2, \dots, tx_n) = t^k \cdot f(x_1, x_2, \dots, x_n).$$

Все экстенсивные термодинамические величины являются однородными функциями 1-го порядка экстенсивных же переменных и нулевого порядка по интенсивным переменным. Поэтому соотношение (22.3) непосредственно интегрируется с учетом формул (22.4)–(22.6) следующим образом:

$$U = U_0 + \frac{\partial U}{\partial S} S + \sum_{i=1}^R \frac{\partial U}{\partial a_i} a_i + \sum_{i=1}^K \frac{\partial U}{\partial n_i} n_i = U_0 + TS + \sum_{i=1}^R A_i a_i + \sum_{i=1}^K \mu_i n_i = U_0 + TS + \bar{A} \bar{a} + \bar{\mu} \bar{n}. \quad (22.7)$$

Постоянная интегрирования U_0 , отражающая наличие начального уровня отсчета энергии, обычно не представляет интереса. В дальнейшем мы ее писать не будем, подразумевая под внутренней энергией величину $U - U_0$. Остальные слагаемые в правой части (22.7) интерпретируются как вклады в энергию, ассоциирующиеся с различными ее видами. В частности, член TS ассоциируется с тепловой энергией, $\bar{A} \bar{a}$ — механической, $\bar{\mu} \bar{n}$ — «химической». Заметим, однако, что такое деление не несет в себе реального физического смысла и может использоваться лишь символически, для наглядности.

Для систем, в которых внешним параметром является только объем, уравнение (22.7) приобретает вид

$$U - U_0 = TS - PV + \sum_{i=1}^K \mu_i n_i.$$

§ 22.3. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

Мы уже знаем, что характеристические функции отнюдь не сводятся к одной энергии. Напротив, применяя преобразования Лежандра, можно построить целый ряд таких функций, каждой из которых будет отвечать специфический набор естественных переменных. Соответственно, можно записать столько же фундаментальных уравнений. Все характеристические функции и фундаментальные уравнения эквивалентны в том смысле, что позволяют найти $K + 3$ величины, недостающие до полного набора, если заданы $K + 2$ переменные, играющие роль независимых.

Обратимся снова к фундаментальному соотношению (22.3) и его интегральным эквивалентам (22.2) и (22.7). Правая часть последнего уравнения состоит из сум-

мы произведений различных пар сопряженных величин. Число таких пар равно общей вариантности системы J . Построение новых характеристических функций производится по принципу, согласно которому в качестве новых независимых переменных выбирается по одной переменной из каждой пары. При этом в выражении для новой функции экстенсивные и интенсивные переменные меняются местами в одной, нескольких или сразу во всех парах. Ниже на примере образования уже известной нам характеристической функции — энергии Гельмгольца, показано, как преобразование Лежандра приводит к требуемому результату:

$$dU = T dS + \tilde{A} d\tilde{a} + \tilde{\mu} d\tilde{n},$$

$$dF = d(U - TS) = -S dT + \tilde{A} d\tilde{a} + \tilde{\mu} d\tilde{n}.$$

В данном случае перестановка переменных (S и T) произошла только в одной паре сопряженных величин, в результате чего температура стала независимой переменной, а энтропия — термодинамической силой. Ясно, что в силу такой взаимозаменяемости переменных вопрос о физическом смысле независимых переменных и термодинамических сил отходит на второй план. Выбор полного набора величин для описания системы становится вопросом удобства.

К построению характеристических функций с новыми естественными переменными можно подойти другим (хотя и эквивалентным предыдущему) путем, используя не дифференциальную, а интегральную форму (22.7). Новые функции получаются перемещением одного или нескольких произведений сопряженных величин из правой части в левую. При этом в левой части оказывается требуемая функция, а в правой ее проинтегрированное выражение. На том же примере имеем следующий результат:

$$U = TS + \tilde{A}\tilde{a} + \tilde{\mu}\tilde{n},$$

$$F = U - TS = \tilde{A}\tilde{a} + \tilde{\mu}\tilde{n}.$$

Уравнение Гиббса–Дюгема. Нетрудно подсчитать, что по описанной выше процедуре можно построить 2^J характеристических функций. Например, в случае двухкомпонентной системы только с работой расширения таких функций оказывается $2^4 = 16$. Это число (2^J) равно сумме способов, которыми из J пар переменных можно выбрать из каждой пары по одной, по две, и т. д. величин. Последняя функция будет образована при замене в дифференциале энергии *всех* экстенсивных переменных на сопряженные им интенсивные. При этом в правой части (22.7) останется лишь постоянная интегрирования, поэтому получающаяся характеристическая функция сводится просто к *константе*. Поскольку дифференциал константы есть нуль, то дифференциальная форма фундаментального уравнения принимает вид

$$S dT + \sum_{i=1}^R a_i dA_i + \sum_{i=1}^K n_i d\mu_i = 0. \quad (22.8)$$

Это соотношение называется *уравнением Гиббса–Дюгема*. Оно замечательно тем, что в него в качестве независимых переменных, которые играют роль термодинамических координат, входят *только* интенсивные величины. Термодинамические же силы представлены исключительно экстенсивными величинами. Эта ситуация прямо противоположна той, которая имеет место в фундаментальном уравнении (22.3) для энергии, где фигурирует дифференциал энергии U в естественных переменных

Уравнение Гиббса–Дюгема часто используется в термодинамике многокомпонентных систем и к его свойствам мы вернемся несколько позже. Здесь же покажем, как прийти к этому уравнению другим путем. Продифференцируем вновь соотношение (22.7) по всем $2I$ переменным:

$$dU = T dS + S dT + \vec{A} d\vec{a} + \vec{a} d\vec{A} + \vec{\mu} d\vec{n} + \vec{n} d\vec{\mu}.$$

(22.3), получим

$$S dT + \vec{a} d\vec{A} + \vec{n} d\vec{\mu} = 0.$$

В широко распространенном случае, когда возможна только работа расширения, уравнение Гиббса–Дюгема имеет вид

$$S dT - V dP + \vec{n} d\vec{\mu} = 0. \quad (22.9)$$

Для однокомпонентных систем часто бывает удобно перейти к *мольным величинам* $Y_m = Y/n$. Разделив обе части уравнения (22.9) для этого частного случая на общее число молей вещества n , придем к выражению для дифференциала химического потенциала

$$d\mu = -S_m dT + V_m dP,$$

который, будучи сам интенсивной величиной, зависит только от двух интенсивных величин и не зависит от размеров системы. Для многокомпонентных систем возможно введение лишь *средних мольных величин* согласно формуле $Y_m = Y/\sum n_i$.

Обобщенные термодинамические потенциалы. Среди большого числа всевозможных характеристических функций основную долю составляют такие, которые получаются перестановкой только части переменных внутри групп $\vec{a}$ или $\vec{n}$. Такие функции, хотя и являются полноправными с точки зрения описания системы и вычисления недостающих величин, никогда не используются на практике, за исключением, возможно, очень специальных вопросов. Наиболее употребительными являются те функции, которые образованы заменой *сразу всех* переменных в одной, двух или всех трех группах (первая «группа» содержит всего одну пару сопряженных переменных S, T и их перестановка приводит к функции F). Делая преобразования Лежандра по отношению ко всей группе «механических» переменных, т.е. прибавляя к обеим частям (22.3) $-d(\vec{A}\vec{a})$, получаем дифференциал *обобщенной энтальпии* $H = U - \vec{A}\vec{a}$:

$$dH = d(U - \vec{A}\vec{a}) = T dS - d(\vec{A} d\vec{a}) + \vec{A} d\vec{a} + \vec{\mu} d\vec{n} = T dS - \vec{a} d\vec{A} + \vec{\mu} d\vec{n}.$$

Интегрируя это соотношение согласно теореме Эйлера, получаем $H = TS + \vec{\mu}\vec{n}$. Для *закрытой* системы изменение обобщенной энтальпии в процессе, протекающем при постоянстве величин A_i , равно теплоте, передаваемой системе. Если в качестве внешнего «механического» параметра фигурирует только объем, обобщенная энтальпия совпадает с обыкновенной энтальпией $H = U + PV$.

Если преобразования Лежандра целиком затрагивают как первую, так и вторую группу сопряженных переменных, то это приводит к *обобщенной энергии Гиббса* $G = U - TS - \vec{A}\vec{a}$, дифференциал которой в естественных переменных $T, \vec{A}, \vec{n}$ представляет собой новое фундаментальное уравнение в этих переменных и записывается в виде

$$dG = d(U - TS - \vec{A}\vec{a}) = -S dT - \vec{a} d\vec{A} + \vec{\mu} d\vec{n}. \quad (22.10)$$

В интегральном виде имеем $G = \bar{\mu}\bar{n}$ в соответствии с тем, что в (22.10) их всех независимых переменных только переменные $\bar{n}$ экстенсивные. Из этой же формулы видно, что изменение обобщенной энергии Гиббса в обратимом изотермическом процессе, в котором остаются постоянными термодинамические силы A_i , может быть связано только с диффузионными контактами системы с внешней средой. При этом подразумевается, что система все время остается в состоянии равновесия, и только такие системы мы пока и рассматриваем.

Построим еще одну важную характеристическую функцию, являющуюся обобщением *большого термодинамического потенциала* Ω , введенного ранее для однокомпонентной открытой системы (см. гл. 20), на многокомпонентные системы. При его получении в преобразовании Лежандра впервые участвуют (все одновременно) переменные, отвечающие за химический состав системы:

$$\Omega = F - \bar{\mu}\bar{n},$$

$$d\Omega = d(F - \bar{\mu}\bar{n}) = -S dT + \bar{A} d\bar{a} - \bar{n} d\bar{\mu}.$$

Интегрирование этого выражение дает $\Omega = \bar{A}\bar{a}$. Если $\bar{a} \equiv V$, то получаем уже известную нам формулу $\Omega = -PV$, которая, как видим, остается в силе и для многокомпонентных систем. Обратим внимание, что частью набора естественных переменных потенциала Ω являются химические потенциалы всех компонентов.

Совокупность характеристических функций, которые можно получить при наложенных ограничениях (заменяются все переменные, принадлежащие группе), не исчерпывается рассмотренными выше. Поскольку число групп переменных равно 3, имеются $2^3 = 8$ функций, включая функцию-константу. Две из них не употребляются и не имеют названий (табл. 22.1).

Таблица 22.1. Характеристические функции

Символ	Название	Связь с энергией	Естественные переменные	Дифференциал	Интегральная форма
U	Внутренняя энергия	U	$S, \bar{a}, \bar{n}$	$dU = T dS + \bar{A} d\bar{a} + \bar{\mu} d\bar{n}$	$TS + \bar{A}\bar{a} + \bar{\mu}\bar{n}$
F	Обобщенная энергия Гельмгольца	$U - TS$	$T, \bar{a}, \bar{n}$	$dF = -S dT + \bar{A} d\bar{a} + \bar{\mu} d\bar{n}$	$\bar{A}\bar{a} + \bar{\mu}\bar{n}$
H	Обобщенная энтальпия	$U - \bar{A}\bar{a}$	$S, \bar{A}, \bar{n}$	$dH = T dS - \bar{a} d\bar{A} + \bar{\mu} d\bar{n}$	$TS + \bar{\mu}\bar{n}$
нет	нет	$U - \bar{\mu}\bar{n}$	$S, \bar{a}, \bar{\mu}$	$dY = T dS + \bar{A} d\bar{a} - \bar{n} d\bar{\mu}$	$TS + \bar{A}\bar{a}$
G	Обобщенная энергия Гиббса	$U - TS - \bar{A}\bar{a}$	$T, \bar{A}, \bar{n}$	$dG = -S dT - \bar{a} d\bar{A} + \bar{\mu} d\bar{n}$	$\bar{\mu}\bar{n}$
Ω	Большой потенциал	$U - TS - \bar{\mu}\bar{n}$	$T, \bar{a}, \bar{\mu}$	$d\Omega = -S dT + \bar{A} d\bar{a} - \bar{n} d\bar{\mu}$	$\bar{A}\bar{a}$
нет	нет	$U - \bar{A}\bar{a} - \bar{\mu}\bar{n}$	$S, \bar{A}, \bar{\mu}$	$dY = T dS - \bar{a} d\bar{A} - \bar{n} d\bar{\mu}$	TS
—	—	$U - TS - \bar{A}\bar{a} - \bar{\mu}\bar{n}$	$T, \bar{A}, \bar{\mu}$	$0 = S dT + \bar{a} d\bar{A} + \bar{n} d\bar{\mu}$	const

Итак, мы рассмотрели общий способ нахождения характеристических функций в различных естественных переменных. В химической термодинамике наиболее употребительны переменные T, V и особенно T, P , поскольку очень многие физико-химические явления исследуются в условиях постоянных температуры и объема или давления. Однако для полноты картины необходимо сказать, что и этими функциями не исчерпываются все возможные наборы естественных переменных. Рассмотрим, например, фундаментальное уравнение (22.2), выражающее собой явную зависимость энергии от ее естественных переменных. Разрешая его относительно *любого* из аргументов, мы снова получим характеристическую функцию, для которой независимыми переменными будут служить остальные величины. Выберем в качестве новой функции энтропию, тогда ее аргументами будет набор $U, \vec{a}, \vec{n}$, а дифференциал, как легко видеть из выражения для дифференциала энергии (пятый столбец в табл. 22.1), запишется в виде

$$dS = \frac{1}{T} dU - \frac{\vec{A}}{T} d\vec{a} - \frac{\vec{\mu}}{T} d\vec{n}.$$

§ 22.4. ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЯРНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ

Перейдем теперь к рассмотрению еще одного важнейшего понятия в термодинамике многокомпонентных систем — понятия *парциальных молярных величин*. Главной целью их введения является получение возможности с их помощью построить любое экстенсивное свойство Y любой системы, задавая количества молей n_i компонентов, подобно тому, как это можно сделать для *идеальных систем*¹, пользуясь молярными величинами Y_m :

$$Y = \sum_{i=1}^K n_i Y_{im}. \quad (22.11)$$

Для того чтобы последовательно прийти к определению парциальной молярной величины, проведем следующую цепь рассуждений. Если в системе возможна только работа расширения, то самая общая запись свойства Y как функции полного набора переменных есть $Y(x_1, x_2; \vec{n})$, где под x_1, x_2 подразумеваются две величины, не входящие в число пар сопряженных величин, связанных с переменными состава. Запишем полный дифференциал функции Y в данных переменных:

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial x_1} \right)_{x_2, \vec{n}} dx_1 + \left(\frac{\partial Y}{\partial x_2} \right)_{x_1, \vec{n}} dx_2 + \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{x_1, x_2, \vec{n}'} dn_i. \quad (22.12)$$

После интегрирования (22.12) сумма вида (22.11), т. е. содержащая только n_i , будет согласно теореме Эйлера получаться только в том случае, если *обе* переменные x_1 и x_2 *интенсивные*. Единственной парой таких переменных при наличии только работы расширения является пара T, P . При этом после интегрирования будем иметь:

$$Y = \sum_{i=1}^K n_i \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T, P, \vec{n}'}. \quad (22.13)$$

¹ То же самое справедливо для механической смеси веществ, т. е. смеси, в которой вещества не растворяются друг в друге.

Каждую частную производную, стоящую в сумме (22.13), называют парциальной мольной величиной i -го компонента. Она обозначается обычно верхней чертой над символом термодинамического свойства. Итак, по определению:

$$\bar{Y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T,P,\bar{n}'} \quad (22.14)$$

Величина Y выражается через парциальные мольные свойства как

$$Y = \sum_{i=1}^K n_i \bar{Y}_i \quad (22.15)$$

Как видим, принципиальным моментом является то, что для вычисления парциального мольного свойства необходимо, чтобы соответствующая интегральная величина рассматривалась как функция T, P и количеств веществ. Очевидно, что парциальное мольное свойство — величина интенсивная. Для однокомпонентной системы оно совпадает с мольным свойством Y_m .

Парциальная мольная величина показывает, как быстро изменяется свойство Y , если в систему добавлять некоторое количество определенного компонента при сохранении температуры, давления и количества остальных компонентов. Заметим, что парциальная мольная величина может быть отрицательной, даже если она образована из свойства Y , для которого это невозможно, например, объема. Отрицательный парциальный мольный объем компонента в растворе означает, что при введении в раствор этого компонента объем уменьшается.

Найдем парциальный мольный объем компонентов смеси идеальных газов (*идеально-газовой смеси*). Уравнение состояния этой системы такое же по форме, как для индивидуального идеального газа, но под числом молей n подразумевается суммарное количество вещества. Запишем уравнение идеального газа:

$$PV = nRT \Rightarrow V = (n_1 + n_2 + \dots + n_K) \frac{RT}{P} \quad (22.1)^*$$

По определению (22.14) имеем

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,\bar{n}'} = \frac{RT}{P} \Rightarrow P\bar{V}_i = RT, \quad (22.2)^*$$

т.е. парциальные мольные объемы всех газов, составляющих смесь, одинаковы. Легко видеть, что эта величина равна мольным объемам компонентов смеси, которые также одинаковы, если пользоваться универсальным определением мольной величины, как экстенсивного свойства, отнесенного к общему количеству молей:

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P} \Rightarrow PV_m = RT. \quad (22.3)^*$$

Энергия Гиббса является единственной характеристической функцией, среди естественных переменных которой фигурирует пара T, P . По этой причине парциальная мольная энергия Гиббса какого-либо компонента совпадает с химическим потенциалом этого компонента в системе:

$$\bar{G}_i = \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,\bar{n}'} \quad (22.16)$$

а сама величина G выражается через химические потенциалы в виде

$$G = \sum_{i=1}^K \mu_i n_i \quad (22.17)$$

Этот результат полезно сравнить с формулой (22.6), из которой следует, что парциальная внутренняя энергия и химический потенциал — разные величины.

Парциальные молярные функции гомогенной системы, как легко показать, связаны между собой уравнением Гиббса–Дюгема. Это следует из сравнения полного дифференциала, полученного и формулы (22.15),

$$dY = \sum_{i=1}^K \bar{Y}_i dn_i + \sum_{i=1}^K n_i d\bar{Y}_i,$$

с выражением (22.12), в котором надо положить $x_1 \equiv T$, $x_2 \equiv P$. В результате получим

$$\sum_{i=1}^K n_i d\bar{Y}_i - \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_{P, \bar{n}} dT - \left(\frac{\partial Y}{\partial P}\right)_{T, \bar{n}} dP = 0. \quad (22.18)$$

Уравнение Гиббса–Дюгема можно использовать для определения парциальных молярных величин одних компонентов по зависимости от переменных $T, P, \bar{n}$ других аналогичных свойств. Обычно эта зависимость находится экспериментально.

В важнейшем случае $Y \equiv G$ уравнение (22.18) принимает вид

$$\sum_{i=1}^K n_i d\mu_i + S dT - V dP = 0,$$

соответствующий частному виду полученной ранее формулы (22.8).

Иногда бывает удобно в соотношениях (22.15) и (22.18) перейти к молярным величинам Y_m , что осуществляется делением обеих частей этих равенств на общее число молей веществ $n = \sum n_i$. В результате получаем уравнения

$$Y_m = \sum_{i=1}^K x_i \bar{Y}_i, \quad (22.19)$$

$$\sum_{i=1}^K x_i d\bar{Y}_i - \left(\frac{\partial Y_m}{\partial T}\right)_{P, \bar{n}} dT - \left(\frac{\partial Y_m}{\partial P}\right)_{T, \bar{n}} dP = 0, \quad (22.20)$$

которые вовсе не содержат экстенсивных величин, и в которых вместо чисел молей фигурируют *молярные доли* компонентов $x_i = n_i / \sum n_i$. Для энергии Гиббса получим

$$\sum_{i=1}^K x_i d\mu_i + S_m dT - V_m dP = 0,$$

Рассмотрим некоторые частные случаи последнего соотношения. При постоянстве температуры и давления оно связывает между собой химические потенциалы компонентов системы:

$$\sum_{i=1}^K x_i d\mu_i = 0.$$

Отсюда следует соотношение между производными химических потенциалов по молярной доле любого компонента системы x_n :

$$\sum_{i=1}^K x_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_n}\right)_{T, P, x_{j \neq n}} = 0 \quad \text{для любого } n.$$

В частности, для двухкомпонентной системы:

$$x \frac{\partial \mu_1}{\partial x} + (1-x) \frac{\partial \mu_2}{\partial x} = 0, \quad (22.21)$$

где $x_1 = x$, $x_2 = 1 - x$.

Химический потенциал — важнейшая парциальная мольная величина. Рассмотрим его зависимость от температуры и давления. Для этого найдем соответствующие производные:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P, \bar{n}} = \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T}\right)_{P, \bar{n}} = \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, \bar{n}'} \right]_{P, \bar{n}} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, \bar{n}} \right]_{T, P, \bar{n}'} = - \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T, P, \bar{n}'} = -\bar{S}_i, \quad (22.22)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, \bar{n}} = \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P}\right)_{T, \bar{n}} = \frac{\partial}{\partial P} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, \bar{n}'} \right]_{T, \bar{n}} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, \bar{n}} \right]_{T, P, \bar{n}'} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T, P, \bar{n}'} = \bar{V}_i. \quad (22.23)$$

Окончательно,

$$d\mu_i = -\bar{S}_i dT + \bar{V}_i dP + \sum_k \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_k}\right)_{T, P, n_j \neq k} dn_k. \quad (22.24)$$

Формула (22.24) является обобщением формулы для однокомпонентной системы (см. § 20.5).

Для построения любого экстенсивного интегрального свойства гомогенной части системы как функции температуры, давления и состава $Y_m(T, P; \bar{x})$ нужно согласно (22.19) знать эту зависимость для соответствующих парциальных мольных величин $\bar{Y}_i(T, P; \bar{x})$. Привлечение уравнений Гиббса–Дюгема (22.20) существенно облегчает задачу, так как позволяет связать эти величины между собой с помощью системы

$$\sum_{i=1}^K x_i \frac{\partial \bar{Y}_i}{\partial x_i} = 0,$$

состоящей из $(K-1)$ уравнений. Таким образом, достаточно изучить всего лишь одну такую зависимость. Существуют, например, экспериментальные методы, позволяющие непосредственно измерять относительные значения химических потенциалов компонентов раствора по их значению в газовой фазе (метод гетерогенных равновесий).

Обратно, парциальные мольные величины можно определять из зависимости интегральных свойств от состава. Такие данные можно получать, в частности, для растворов, измеряя различные функции смешения (см. гл. 25). Наибольший интерес представляют, конечно, химические потенциалы компонентов раствора как основа для построения его функции Гиббса с помощью (22.28). Для вывода соответствующих формул будем исходить из общего соотношения (22.32), взяв полный дифференциал экстенсивного мольного свойства Y_m , и рассматривая при этом все величины под знаком суммы как независимые переменные:

$$dY_m = \sum_{i=1}^K x_i d\bar{Y}_i + \sum_{i=1}^K \bar{Y}_i dx_i = \sum_{i=1}^K x_i d\bar{Y}_i + \sum_{i=1}^{K-1} \bar{Y}_i dx_i + \bar{Y}_K dx_K. \quad (22.25)$$

Учтем теперь, что из всех мольных долей x_i только $K - 1$ независимы. В (22.25) мы выбрали x_K в качестве зависимой мольной доли и выделили соответствующее слагаемое. Выразим первую сумму в этой формуле из уравнения Гиббса–Дюгема (22.20) и примем во внимание, что

$$x_K = 1 - \sum_{i=1}^{K-1} x_i \Rightarrow dx_K = - \sum_{i=1}^{K-1} dx_i.$$

Тогда дифференциал (22.25) примет вид

$$dY_m = \left(\frac{\partial Y_m}{\partial T} \right)_{P, \bar{x}} dT + \left(\frac{\partial Y_m}{\partial P} \right)_{T, \bar{x}} dP + \sum_{i=1}^{K-1} (\bar{Y}_i - \bar{Y}_K) dx_i.$$

В этой дифференциальной форме все переменные независимы, поэтому

$$\bar{Y}_i - \bar{Y}_K = \left(\frac{\partial Y_m}{\partial x_i} \right)_{T, P, \bar{x}'} \Rightarrow \bar{Y}_K = \bar{Y}_i - \left(\frac{\partial Y_m}{\partial x_i} \right)_{T, P, \bar{x}'} \quad (22.26)$$

С использованием (22.26) имеем следующую цепочку равенств (времененно для краткости опускаем фиксированные переменные при символах производных):

$$\begin{aligned} Y_m &= x_K \bar{Y}_K + \sum_{i=1}^{K-1} x_i \bar{Y}_i = x_K \bar{Y}_K + \sum_{i=1}^{K-1} x_i \left(\bar{Y}_K + \frac{\partial Y_m}{\partial x_i} \right) = \\ &= x_K \bar{Y}_K + (1 - x_K) \bar{Y}_K + \sum_{i=1}^{K-1} x_i \frac{\partial Y_m}{\partial x_i} = \bar{Y}_K + \sum_{i=1}^{K-1} x_i \frac{\partial Y_m}{\partial x_i}. \end{aligned}$$

Отсюда

$$\bar{Y}_K = Y_m - \sum_{i=1}^{K-1} x_i \frac{\partial Y_m}{\partial x_i} \quad (22.27)$$

т.е. мы получили связь между парциальной мольной величиной $\bar{Y}_K$ выделенного нами компонента и интегральным мольным свойством системы Y_m . Из этого соотношения легко прийти к формуле для произвольного компонента j системы, подставив в (22.27) вместо $\bar{Y}_K$ его выражение из (22.26):

$$\bar{Y}_j = Y_m - \sum_{i=1}^{K-1} (x_i - \delta_{ij}) \left(\frac{\partial Y_m}{\partial x_i} \right)_{T, P, \bar{x}'} \quad (22.28)$$

Выпишем для наглядности наиболее употребительные формулы для двухкомпонентной системы. Под величиной Y_m будем иметь в виду энергию Гиббса. Тогда парциальные мольные величины — химические потенциалы компонентов. Обозначая $x_2 = x$, получим с помощью (22.28):

$$\begin{aligned} \mu_1 &= G_m - x \left(\frac{\partial G_m}{\partial x} \right)_{T, P}, \\ \mu_2 &= G_m + (1 - x) \left(\frac{\partial G_m}{\partial x} \right)_{T, P}. \end{aligned}$$

При этом мы учли, что замена дифференцирования по переменной $x_1 = 1 - x$ на производную по переменной x приводит к изменению знака результата. Данные

соотношения будут в дальнейшем использованы при изложении теории бинарных растворов, в частности, для получения зависимости химических потенциалов от концентрации для различных классов растворов, в которых энергия Гиббса смешения моделируется определенной функцией мольной доли компонента.

§ 22.5. ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

Перейдем теперь к *гетерогенным* многокомпонентным системам. Они, как мы знаем, состоят из гомогенных частей, отделенных друг от друга поверхностями раздела, которые часто называют *мембранами*². Будем называть эти части также фазами, как часто делается в литературе, и обозначать греческими буквами α , β , и т. д., а число фаз в системе — буквой Φ . Нумеровать фазы будем переменным индексом k .

Новое понятие, возникающее при обращении к гетерогенной системе — *фазовый состав* системы, характеризующий распределение веществ по отдельным фазам. Рассмотрим один из возможных способов описания этого распределения, для чего введем величины, базирующиеся на количествах молей:

$n_i^{(k)}$	— число молей i -го вещества в фазе k ,
n_i	— число молей i -го вещества в системе,
$n^{(k)}$	— суммарное число молей всех веществ в фазе k ,
n	— суммарное число молей всех веществ в системе,
$\xi^{(k)} = n^{(k)}/n$	— мольная доля фазы k в системе (фазовый состав),
$x_i^{(k)} = n_i^{(k)}/n^{(k)}$	— мольная доля i -го вещества в фазе k (состав фазы),
$z_i = n_i/n$	— брутто-состав системы.

Очевидно, из концентрационных характеристик $x_i^{(k)}$ является наиболее детальной, а химический брутто-состав — наименее детальной. Последняя характеристика показывает мольную долю каждого вещества в системе в целом, но не позволяет судить о распределении веществ по фазам. Очевидны следующие соотношения между введенными величинами:

$$n_i = \sum_{k=1}^{\Phi} n_i^{(k)}, \quad n^{(k)} = \sum_{i=1}^K n_i^{(k)}, \quad n = \sum_{k=1}^{\Phi} n^{(k)}.$$

Составив из величин $\xi^{(k)}$ и $x_i^{(k)}$ билинейную форму $\sum \xi^{(k)} x_i^{(k)}$, получим систему K уравнений, связывающую брутто-состав гетерогенной системы с ее фазовым составом и химическим составом отдельных фаз:

$$\sum_{k=1}^{\Phi} \xi^{(k)} x_i^{(k)} = \sum_{k=1}^{\Phi} \frac{n^{(k)}}{n} \frac{n_i^{(k)}}{n^{(k)}} = \sum_{k=1}^{\Phi} \frac{n_i^{(k)}}{n} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^{\Phi} n_i^{(k)} = \frac{n_i}{n} = z_i.$$

Контакты между гомогенными частями (а мы знаем три вида контактов — термический, механический и диффузионный) зависят от способности мембран

²Воронин Г.Ф. Основы термодинамики. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987. — 192 с.

пропускать через себя потоки теплоты, тех или иных частиц вещества (*проницаемые* или *непроницаемые*), а также изменять положение (*подвижные* и *неподвижные*) и форму (*гибкие* и *жесткие*). Подвижность определяет, возможна ли работа расширения над какой-либо фазой. Заметим, что термодинамические величины для фазы в *отсутствие внешних полей* не зависят от формы ее поверхности, если при изменении формы объем не меняется. Далее в этом разделе предполагаем, что поверхностный вклад в свойства системы отсутствует.

Рассмотрим мембрану, разделяющую гомогенные части двухфазной системы, в которой невозможны химические реакции. Следовательно, каждое составляющее вещество — компонент. Свойство проницаемости мембраны приводит к делению компонентов на *подвижные* и *неподвижные*. К первым относятся те компоненты, частицы которых могут перемещаться через общую границу фаз. Соответственно, для неподвижных компонентов мембрана является непроницаемой, что приводит к сохранению количества данного вещества в каждой фазе. Другой признак, по которому осуществляется классификация компонентов, вытекает из того, что не все подвижные компоненты могут присутствовать во всех фазах сразу. Если подвижный компонент отсутствует в какой-либо фазе α , то его называют *возможным* компонентом этой фазы. Компоненты, которые присутствуют в каждой из фаз, называются *действительными*. Подчеркнем во избежание недоразумений, что описанная характеристика относится именно к подвижным компонентам, ибо неподвижные компоненты могут отсутствовать в той или иной фазе из-за ограничений, налагаемых свойствами мембраны. В данном же случае речь идет о том, что отсутствие или присутствие компонента в фазе может быть *термодинамически невыгодно*, т. е. определяется объемными свойствами самих фаз.

Возьмем пример двухфазной системы, состоящей из воды и какого-нибудь жидкого парафина (рис. 22.1). Как известно, данные вещества взаимно нерастворимы. Это означает, что в равновесии парафин в воде полностью отсутствует, и виртуальное его проникновение в водную фазу привело бы к росту энергии Гиббса (температуру и давление в системе предполагаем постоянными). Разделяющая же фазы поверхность сама по себе не препятствует проникновению молекул парафина в воду.

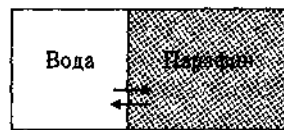


Рис. 22.1. Два несмешивающихся вещества в термодинамическом контакте

Из изложенного ясно, что свойства мембран влияют на характер межфазового равновесия, устанавливающегося в системе. Условимся, что все компоненты действительные. Из общего числа K компонентов K' подвижные, остальные $K'' = K - K'$ неподвижные. Считая мембраны подвижными (что означает возможность изменения объема фаз), плоскими и термически проницаемыми, рассмотрим условия термодинамического равновесия в гетерогенной системе. Их можно получить из общего критерия равновесия, выбрав для анализа один из термодинамических потенциалов, и производя вариации независимых величин, изменения которых в принципе возможны в заданных условиях, при постоянстве соответствующих естественных переменных. Поиск состояния равновесия есть своего рода тестирование поведения термодинамического потенциала при указанных вариациях. Критерий равновесия заключается в том, что если система пребывает в этом состоянии, то варьирование не может привести к уменьшению термодинамического потенциала. В нашем случае он сводится к равенству нулю первой вариации термодинамического потенциала, например $(\delta U)_{S,V,n} = 0$ или $(\delta G)_{T,P,n} = 0$.

Проведем описанную выше процедуру для двухфазной системы, считая ее изолированной³. При таких условиях критерием равновесия является *максимум* энтропии, устанавливаемый непосредственно вторым началом термодинамики. Следовательно, любые виртуальные изменения в системе могут привести только к уменьшению энтропии, т. е. $(\delta S)_{U,V,n} \leq 0$. Из этого условия нам будет достаточно равенства. Каждая из фаз, между которыми возможен обмен подвижными компонентами и энергией в форме теплоты и работы, находится сама по себе в равновесии. За счет указанных контактов может изменяться энтропия фаз в отдельности и энтропия системы в целом. Запишем вариации энтропии для фаз α и β :

$$\delta S^{(\alpha)} = \frac{\delta U^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}} + \frac{P^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}} \delta V^{(\alpha)} - \sum_{i=1}^K \frac{\mu_i^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}} \delta n_i^{(\alpha)}, \quad (22.29)$$

$$\delta S^{(\beta)} = \frac{\delta U^{(\beta)}}{T^{(\beta)}} + \frac{P^{(\beta)}}{T^{(\beta)}} \delta V^{(\beta)} - \sum_{i=1}^K \frac{\mu_i^{(\beta)}}{T^{(\beta)}} \delta n_i^{(\beta)}. \quad (22.30)$$

Вариации переменных, содержащиеся в данных выражениях, общее число которых равно $2(K+3)$, связаны следующими дополнительными условиями, задаваемыми изолированностью системы:

$$\begin{cases} U^{(\alpha)} + U^{(\beta)} = U = \text{const}, \\ V^{(\alpha)} + V^{(\beta)} = V = \text{const}, \\ n_i^{(\alpha)} + n_i^{(\beta)} = n_i = \text{const}, \quad i = 1, 2, \dots, K', \\ n_i^{(\alpha)} = \text{const}, \quad i = K' + 1, K' + 2, \dots, K, \\ n_i^{(\beta)} = \text{const}, \quad i = K' + 1, K' + 2, \dots, K, \end{cases} \quad (22.31)$$

или непосредственно для вариаций

$$\begin{cases} \delta U^{(\alpha)} = -\delta U^{(\beta)}, \\ \delta V^{(\alpha)} = -\delta V^{(\beta)}, \\ \delta n_i^{(\alpha)} = -\delta n_i^{(\beta)}, \quad i = 1, 2, \dots, K', \\ \delta n_i^{(\alpha)} = 0, \quad i = K' + 1, K' + 2, \dots, K, \\ \delta n_i^{(\beta)} = 0, \quad i = K' + 1, K' + 2, \dots, K. \end{cases} \quad (22.32)$$

Число уравнений в (22.29)–(22.32), связывающих вариации, как нетрудно подсчитать, равно $4 + 2K - K'$, так что число независимых вариаций будет $2(K+3) - (4 + 2K - K') = K' + 2$. Приравнивая нулю вариацию полной энтропии,

$$(\delta S)_{U,V,n} = \delta S^{(\alpha)} + \delta S^{(\beta)} = 0,$$

получаем с учетом (22.32):

$$\left(\frac{1}{T^{(\alpha)}} - \frac{1}{T^{(\beta)}} \right) \delta U^{(\alpha)} + \left(\frac{P^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}} - \frac{P^{(\beta)}}{T^{(\beta)}} \right) \delta V^{(\alpha)} - \sum_{i=1}^{K'} \left(\frac{\mu_i^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}} - \frac{\mu_i^{(\beta)}}{T^{(\beta)}} \right) \delta n_i^{(\alpha)} = 0. \quad (22.33)$$

³ Воронин Г.Ф. Основы термодинамики. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987. — 192 с.

В силу независимости вариаций, требование (22.33) может быть выполнено только при равенстве нулю множителей при вариациях, поэтому

$$T^{(\alpha)} = T^{(\beta)}; \quad P^{(\alpha)} = P^{(\beta)}; \quad \mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)} \quad (i = 1, 2, \dots, K').$$

Числа молей неподвижных компонентов не варьируются.

Полученный результат можно распространить на случай любого числа фаз:

$$\begin{aligned} T^{(\alpha)} &= T^{(\beta)} = \dots = T^{(k)}, \\ P^{(\alpha)} &= P^{(\beta)} = \dots = P^{(k)}, \\ \mu_i^{(\alpha)} &= \mu_i^{(\beta)} = \dots = \mu_i^{(k)}. \end{aligned} \quad (22.34)$$

Таким образом, в состоянии равновесия температура, давление и химические потенциалы подвижных компонентов одинаковы во всех фазах. Мы уже использовали условия равновесия фаз, когда выводили уравнение Клапейрона–Клаузиуса для однокомпонентной двухфазной системы (см. гл. 21). Что касается неподвижных компонентов, то приведенные выше критерии равновесия не позволяют сделать каких-либо выводов относительно взаимосвязи их химических потенциалов в разных фазах.

Без учета поверхностных эффектов *экстенсивные* свойства гетерогенной системы складываются из соответствующих величин, относящихся к гомогенным частям (имеет место аддитивность). Система в целом описывается фундаментальным уравнением (22.3) или равносильным ему (использующим характеристическую функцию, отличную от энергии), в том числе и уравнением Гиббса–Дюгема (22.18).

Установим, какое число интенсивных параметров можно произвольно менять в гетерогенной системе при условии, что количество фаз не меняется, т. е. фазы не исчезают и не появляются новые. Это число называют *числом степеней свободы* f или *вариантностью равновесия*. Наиболее простой путь следующий. Полное количество интенсивных параметров, которые в принципе могут быть изменены независимо от числа фаз, совпадает с числом независимых переменных в уравнении Гиббса–Дюгема. С учетом того, что такие параметры одинаковы по всей системе, это число для системы в целом равно $1 + R + K'$, поскольку числа молей неподвижных компонентов в каждой фазе постоянны и равенство их химических потенциалов в различных фазах не установлены. Уравнение Гиббса–Дюгема для каждой фазы задает связь между интенсивными параметрами. Число таких уравнений равно числу фаз в системе Φ , поэтому для числа степеней свободы имеем:

$$f = 1 + R + K' - \Phi.$$

Эта формула известна как *правило фаз Гиббса*. Ее можно переписать в виде $f = 1 + R + K' - \Phi = 1 + R + K - K'' - \Phi = J - K'' - \Phi$, где J — общая вариантность равновесия, K'' — число неподвижных компонентов. Для наиболее часто встречающегося случая, когда отсутствуют внешние поля и все компоненты подвижны, правило фаз записывается как

$$f = 2 + K - \Phi. \quad (22.35)$$

Это же соотношение устанавливает *максимально возможное* число фаз в системе, что реализуется, когда число степеней свободы обращается в нуль (инвариантное

равновесие). Как мы знаем, такое состояние для однокомпонентной системы соответствует тройной точке, в которой в равновесии сосуществуют три фазы (см. гл. 21).

В заключение дадим еще один вывод правила фаз (22.35), основанный на прямом использовании условий равновесия (22.34). Составим систему уравнений, представляющую равенство химических потенциалов K компонентов во всех Φ фазах:

$$\begin{aligned}\mu_1^1 &= \mu_1^2 = \dots = \mu_1^\Phi, \\ \mu_2^1 &= \mu_2^2 = \dots = \mu_2^\Phi, \\ &\dots \\ \mu_K^1 &= \mu_K^2 = \dots = \mu_K^\Phi.\end{aligned}\tag{22.36}$$

Способ вывода заключается в подсчете числа независимых переменных и числа уравнений в системе. Разность между этими величинами даст число степеней свободы.

Каждый химический потенциал является функцией T, P и $K - 1$ концентрационной переменной. Поскольку температура и давление одинаковы во всех фазах, то полное число переменных в системе есть $2 + \Phi(K - 1) = 2 + \Phi K - \Phi$. Каждая строка в (22.36) содержит $(\Phi - 1)$ уравнение, а всего таких строк K . Поэтому полное число уравнений связи между переменными есть $K(\Phi - 1) = \Phi K - K$. Производя вычитание, находим $f = 2 + K - \Phi$.

§ 22.6. ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ И РАСТВОРИМОСТИ БИНАРНЫХ СИСТЕМ

В гл. 21 мы познакомились с фазовыми диаграммами индивидуальных веществ, графически описывающими равновесие между двумя или тремя фазами. Сосуществование четырех и более фаз противоречит правилу (22.35) и поэтому невозможно. В данном параграфе будут рассмотрены некоторые типичные случаи фазовых диаграмм двухкомпонентных (*бинарных* или *двойных*) систем, причем такие, которые отображают равновесия между конденсированными фазами — твердой и жидкой. В этих случаях фазовые диаграммы часто называют *диаграммами плавкости*. Это означает, что выбрано такое общее давление, которое превышает давление насыщенного пара системы в интересующем нас диапазоне температуры, и поэтому газовая фаза не может образоваться.

Бинарная система четырехвариантна, т. е. для ее полного термодинамического описания необходимы четыре независимые переменные, например, T, P, n_1, n_2 , где n — числа молей компонентов. Однако если не принимать во внимание размер системы, т. е. общее количество вещества в ней, а интересоваться только ее составом (в том числе составом отдельных фаз), то достаточно знать концентрацию одного из веществ. Под концентрацией будем понимать ниже мольную долю x какого-либо компонента (мы условились ранее, что это компонент с номером 2). Состояние бинарной смеси можно описать точкой в трехмерной системе координат, на осях которой отложены значения трех величин T, P , и x . Подчеркнем, что переменная x обозначает брутто-состав, т. е. мольную долю вещества, относящуюся ко всей системе, а не к отдельным фазам, где концентрации могут быть различными. Согласно правилу фаз в бинарной системе возможно присутствие не более *четырех* соприкасающихся фаз. Состояния, в котором сосуществуют две фазы, изображаются точками, принадлежащими поверхности в трехмерной системе координат. Соответственно, при наличии трех фаз в равновесии друг с другом точки образуют

в пространстве некоторую линию (*линия тройных точек*), а состояния с четырьмя фазами изображаются отдельными точками.

Напомним, что на фазовой диаграмме однокомпонентной системы, построенной в переменных T и P (обе переменные интенсивные), равновесие между двумя фазами изображалось линией, а между тремя фазами — точкой (инвариантная точка). Точки, лежащие по сторонам кривой, представляют однородные состояния тела. Если же пользоваться переменными T и V или P и V , то состояния, отвечающие расслоению на две фазы, изображаются точками *внутри* кривой равновесия. Объемы фаз определяются точками пересечения прямой $T = \text{const}$ (или $P = \text{const}$) с кривой равновесия.

Аналогичное положение вещей имеет место для смеси. Если на осях координат откладывать переменные T, P и химический потенциал μ одного из компонентов, которые одинаковы вдоль всей системы, то равновесие двух фаз изобразится поверхностью, по обе стороны которой система однородна. При наличии трех фаз точки, изображающие равновесие (тройные точки) будут лежать на кривых пересечения соответствующих поверхностей, которые отвечают двухфазным равновесиям. На практике всегда пользуются T – P – x диаграммами. В этом случае область *внутри* поверхности двухфазного равновесия содержит точки, соответствующие расслоению на две фазы. При заданной температуре и давлении точки пересечения прямой $T = \text{const}$, $P = \text{const}$ с поверхностью дадут концентрации компонента в каждой фазе.

Здесь уместно вспомнить отмеченное ранее положение, что на *объемных* (полных) диаграммах однокомпонентных систем (в переменных T, P и V) физический смысл имеют лишь точки, лежащие на поверхностях равновесия. Исключение составляют точки на прямых, соединяющих границы двух фазовых поверхностей. Это обусловлено тем, что данные переменные связаны друг с другом уравнением состояния $f(T, P, V) = 0$, т. е. они не являются независимыми. Двумерные диаграммы являются *проекциями* полной диаграммы на одну из плоскостей. Для бинарных систем каждая точка в объеме пространства переменных T, P, x или T, P, μ отвечает реальному физическому состоянию системы. Поэтому можно строить *сечения* объемной диаграммы T – P – x той или иной плоскостью. Для построения диаграмм плавкости чаще всего используют сечение плоскостью $P = \text{const}$ и получают двумерные диаграммы T – x .

Рассмотрим некоторые общие свойства любых фазовых диаграмм T – x или P – x бинарных систем. Эти положения, вытекающие из термодинамики, важны для понимания диаграмм, которые могут иметь весьма сложный вид, но на них всегда можно найти характерные элементы, помогающие правильно интерпретировать фазовую диаграмму. Особые точки кривых равновесия, которые будут охарактеризованы ниже, представляют собой четыре возможных типа максимумов или минимумов указанных кривых. Для определенности будем откладывать на вертикальной оси температуру.

Вообще говоря, концентрации веществ в разных фазах различны, но на кривой равновесия могут оказаться точки, в которых концентрация x в обеих фазах одинакова. При этом возможны два случая:

- 1) в данной точке фазы становятся неразличимыми, т. е. все остальные свойства фаз тоже одинаковы; тогда точка называется *критической*;
- 2) в данной точке продолжают существовать две различные фазы; тогда она называется *точкой равных концентраций*.

Вид кривой равновесия *вблизи* критической точки (К) показан на рис. 22.2. Критическая точка может соответствовать как максимуму, так и минимуму кривой равновесия. Характер этой кривой (слияние двух ветвей в критической точке) вполне аналогичен рис. 21.5 для чистого вещества. Область внутри кривой отвечает рас-

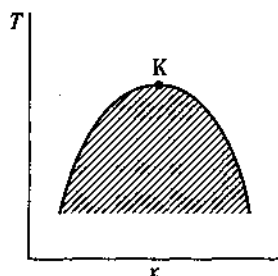


Рис. 22.2. Вид фазовой диаграммы вблизи критической точки

слоению на две фазы. Переход между двумя состояниями, принадлежащими не заштрихованной (гомогенной) области, можно осуществить непрерывным образом по любому пути в обход критической точки. Точно так же, как в критической точке однокомпонентной системы нарушается термодинамическое неравенство $(\partial P / \partial V)_T < 0$, определяющее одно из условий ее устойчивости, для бинарной системы

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_{T,P} = 0. \quad (22.37)$$

Для всех устойчивых состояний бинарной системы должно выполняться неравенство $(\partial \mu / \partial x)_{T,P} > 0$. Химический потенциал в (22.37) можно отнести к любому из двух компонентов, так как если условие (22.37) выполнено для одного из них, то согласно (22.21) оно справедливо и для другого. В трехмерной диаграмме критические точки образуют некоторую линию на поверхности равновесия.

В точке равных концентраций (рис. 22.3, а) кривые равновесия касаются друг друга в точке максимума или минимума. Переход между различными однородными состояниями, точки которых образуют области выше и ниже обеих кривых, невозможен без пересечения области расслоения на фазы. Это отражает тот факт, что в точках равных концентраций сосуществуют различные фазы. Подобный случай в отношении равновесия жидкость–пар встретится нам в азеотропных растворах (см. рис. 23.10).

Характер поведения линий равновесия в тех областях диаграммы, где концентрация одного из компонентов мала, т. е. когда система состоит почти из чистого вещества, вытекает из результатов, которые будут получены при рассмотрении коллигативных явлений (см. гл. 23). Там будет установлено, что химический потенциал компонента, присутствующего в большом избытке (А), *линейно* зависит от концентрации вещества, играющего роль примеси (В), причем добавление вещества В *уменьшает* этот потенциал. Как следствие, *понижение* температуры плавления по сравнению с чистым компонентом А прямо пропорционально концентрации $x \equiv x_B$. Кроме того, опять-таки при малой концентрации вещества В, отношение концентраций в двух фазах согласно формуле (26.32) зависит только от T и P , и потому вблизи $x = 0$ его можно считать постоянным. Из этого следует, что в диапазоне концентраций, приближенном к чистому веществу, кривые равновесия должны иметь вид, показанный на рис. 22.3, б, т. е. представляют собой отрезки прямых, пересекающихся на оси ординат. Аналогичным образом линии равновесия подходят к вертикальной оси со стороны второго вещества. Данный тип экстремумов отличается тем, что наибольшее и наименьшее значение температуры (или давления) соответствует чистым компонентам, т. е. левой и правой границам диапазона концентраций. Иными словами, в этих точках производная $(\partial T / \partial x)_P$ не равна нулю.

В гл. 21 обсуждался вид фазовой диаграммы однокомпонентной системы в координатах P – V вблизи тройной точки (см. рис. 21.4). Совершенно аналогично в области таких точек выглядят сечения T – x или P – x диаграммы бинарной системы (рис. 22.3, в). Точки А, В и С являются точками пересечения плоскости $P = \text{const}$ с тремя линиями на поверхности равновесия. Из них линией тройных точек следует называть ту, которая соответствует точке В. Все три фазы I, II и III имеют одинаковую температуру и давление, поэтому точки А, В и С лежат на одной прямой, параллельной оси абсцисс. Координаты этих точек определяют концентрации второго компонента в каждой фазе. Заштрихованные области представляют состояния, в которых имеется разделение на фазы. Так, в области между кривыми 13, целиком лежащей ниже линии А–В–С, имеет место расслоение на фазы I и III. Светлые области отвечают однофазным (гомогенным) состояниям. Существенно, что кривые 12 и 23 и кривые 13 должны лежать по разные стороны от линии А–В–С, так что поле фазы II целиком расположено над этой линией или под ней. Подчеркнем также, что линии 12, 13 и 23 пересекаются под некоторыми углами, а не переходят друг в друга плавно.

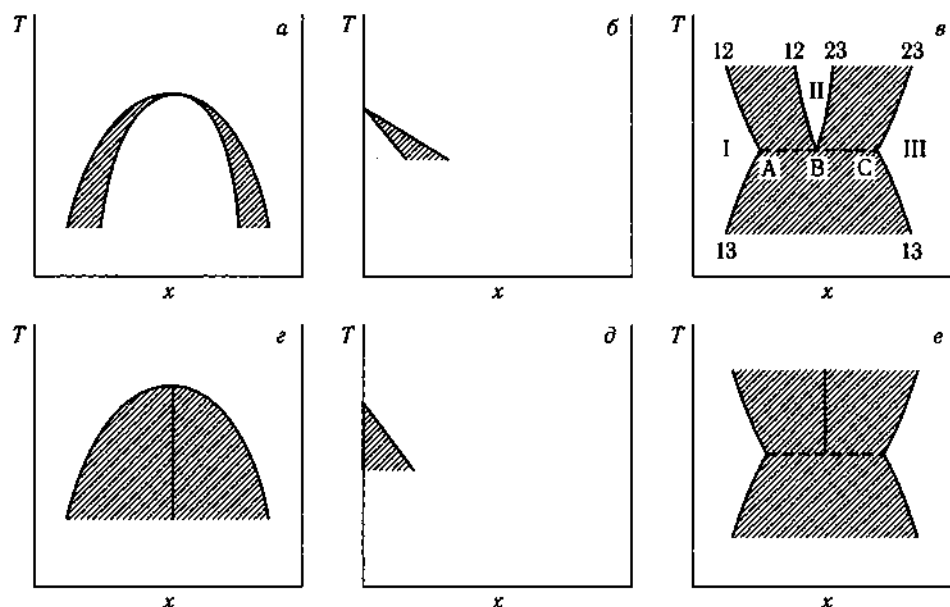


Рис. 22.3. Вид кривых равновесия на фазовых диаграммах бинарных систем вблизи особых точек; а) точка равных концентраций; б) при малой концентрации одного компонента; в) тройная точка. Во втором ряду показано, как выглядят соответствующие фрагменты диаграммы в том случае, когда одна из фаз имеет постоянную концентрацию

Еще к одной особенности фазовых диаграмм приводит случай, когда одна из фаз имеет *постоянный состав*. Такая фаза может представлять собой химическое соединение определенного стехиометрического состава или же является фазой чистого вещества ($x = 0$ или $x = 1$). Очевидно, что линии, отделяющие такие фазы от других, вертикальны; они должны оканчиваться в точках экстремума (минимума

или максимума) кривых равновесия. Это как раз те четыре типа точек, которые были рассмотрены выше.

Если фаза представлена чистым веществом (одним из компонентов, концентрации которых откладываются на горизонтальной оси), то соответствующая ей линия совпадает с осью T (рис. 22.3, δ). Если фаза является химическим соединением, отличающимся от веществ, выбранных в качестве компонентов, то вблизи точки равных концентраций диаграмма имеет вид, изображенный на рис. 22.3, $г$. Как видно, кривая, охватывающая внутреннюю гомогенную (однофазную) область, превращается в вертикальный отрезок. По обе стороны этой вертикали расположены (заштрихованные) области с расслоением на две фазы, одна из которых — данное химическое соединение. Близ тройной точки (рис. 22.3, $е$) химическое соединение играет роль гомогенной фазы II на диаграмме (σ); в данном случае она изображается вертикальной линией, отвечающей составу соединения.

Перейдем к важнейшим типам диаграмм плавкости. На рисунках ниже светлые поля всегда обозначают однофазные состояния вещества, а заштрихованные — двухфазные.

Твердые растворы с неограниченной растворимостью. Некоторые вещества, главным образом металлы, способны в твердом состоянии растворяться друг в друге в любой пропорции, т. е. образовывать непрерывный ряд твердых растворов (см. § 15.3). В простейшем случае, когда кривые равновесия не имеют никаких максимумов и минимумов, фазовая диаграмма имеет вид, показанный на рис. 22.4, $а$. Примером может служить бинарная система серебро–золото ($A = Ag$, $B = Au$). Нижнее светлое поле диаграммы отвечает однородному твердому раствору, который может иметь любую концентрацию, а верхнее — жидкой фазе произвольного состава (*расплаву*). В заштрихованной области сосуществуют две фазы — жидкая и твердая, представляющие собой растворы с несовпадающими составами. Верхняя кривая равновесия соответствует предельно охлажденной жидкости, т. е. таким температурам (при каждом заданном брутто-составе системы x), ниже которых начинается частичная кристаллизация; ее называют *линией ликвидуса*. Нижнюю кривую (*линия солидуса*) образуют точки с предельной температурой нагревания твердого раствора; при повышении температуры начинается частичное плавление. Точки, в которых кривые пересекаются (при $x = 0$ и $x = 1$), соответствуют температурам плавления чистых веществ A и B при данном давлении⁴.

С учетом того, что давление зафиксировано, т. е. число переменных уменьшено на единицу, правило фаз (22.35) следует записать в виде $f = 1 + K - \Phi = 3 - \Phi$. Отсюда следует, что в однофазных областях система имеет две степени свободы, а в двухфазной области — одну. Последнее означает, что изменение температуры приведет к вполне определенному изменению состава каждой фазы. Это можно выразить по-другому: если фигуративная точка находится на кривой равновесия жидкой и твердой фаз, например точка 2 на линии ликвидуса, то нельзя независимо изменить брутто-состав и температуру без того, чтобы не исчезла или не возникла какая-либо фаза. Так, повышение температуры при неизменном составе приведет к переходу в однофазную область (жидкого раствора), где нет равновесия с твердой фазой. Понижение температуры вызовет появление кристаллов, сосуществующих с жидкостью.

⁴Обычно диаграммы плавкости получают при атмосферном давлении, так что эти температуры являются нормальными точками плавления.

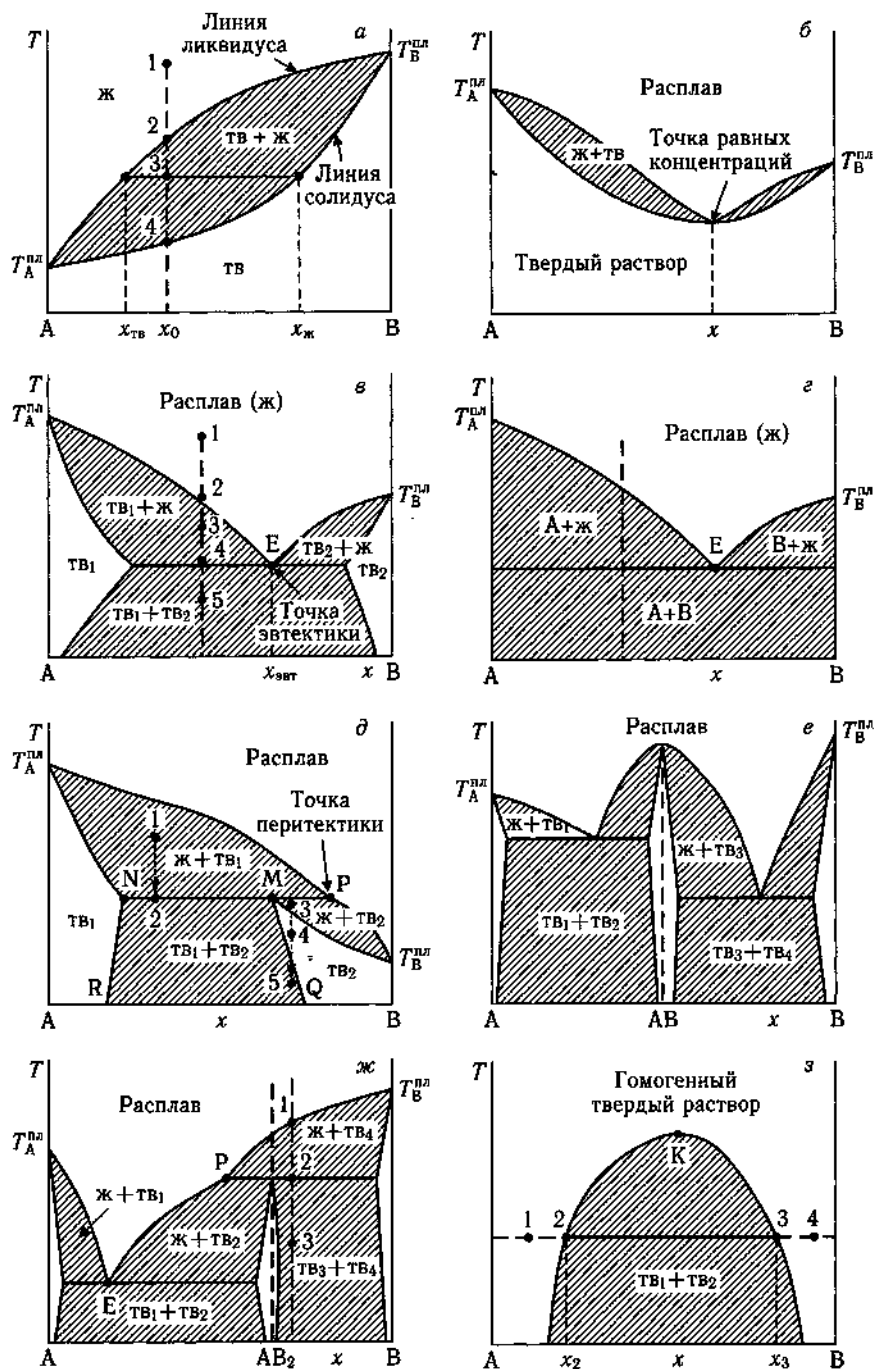


Рис. 22.4. Основные типы кривых равновесия двухкомпонентных систем без участия газовой фазы

Вертикальная линия, соответствующая определенному брутто-составу системы, называется *изоплетью*. Выберем на изоплети x_0 фигуративную точку 1 в жидком растворе (расплаве) и будем мысленно охлаждать систему. До температуры T_2 существует однородный расплав, а по ее достижении начинают образовываться кристаллы при продолжающемся существовании расплава. Эти кристаллы обогащены компонентом В, а расплав, наоборот, компонентом А. Пусть температура понизилась до значения T_3 . Составы обеих фаз ($x_{\text{ж}}$ и $x_{\text{тв}}$) определяются точками пересечения горизонтальной линии постоянной температуры с кривыми, ограничивающими двухфазную область. Отрезки, стягивающие кривые равновесия двух фаз между двумя точками, называются *нодами*. Горизонтальные ноды можно провести через любые точки фазовых полей, отвечающих гетерогенному состоянию системы. Фигуративные точки, выражающие составы двух равновесных фаз, называются сопряженными точками.

Относительные количества фаз определяются тем же *правилом рычага*, о котором говорилось в гл. 21. Две фазы продолжают существовать при дальнейшем понижении температуры до значения T_4 . Ниже этой точки вновь имеется только одна фаза — твердый раствор, и снова $f = 2$.

На рис. 22.4, б показана фазовая диаграмма, где каждая из фаз может обладать любым составом, но имеется точка равных концентраций, соответствующая минимуму кривых равновесия. Примером является система марганец–медь ($A = \text{Mn}$, $B = \text{Cu}$). Аналогичный вид имеют диаграммы, описывающие равновесие жидкость–пар в некоторых бинарных растворах. Для этих случаев жидкую смесь, состав которой отвечает точке равных концентраций, называют *азеотропной* (см. § 23.4).

Твердые растворы с ограниченной растворимостью. Большинство веществ характеризуются ограниченной взаимной растворимостью. Сначала рассмотрим такую бинарную смесь при температурах, когда плавление еще не наступает, но имеется температура, выше которой растворение возможно в любых пропорциях. В этом случае данная температура определяет критическую точку (рис. 22.4, з, ср. с рис. 22.2), в которой сходятся две ветви кривой равновесия, разделяющей область гомогенности и двухфазную область. Эта кривая называется *бинодалью*. Пусть температура в точке 1 ниже критической. В данном состоянии существует однородный твердый раствор, состоящий в основном из вещества А с примесью некоторого небольшого количества компонента В. При такой мольной доле вещество А еще способно полностью растворить вещество В. Когда концентрация В достигает значения x_2 , наступает насыщение твердого раствора компонентом В, вследствие чего система распадается на две различные фазы. В одной из них концентрация В равна x_2 , а в другой x_3 . Вторая фаза представляет собой раствор на основе В, в котором присутствует немного вещества А. В интервале от x_2 до x_3 изменяется только относительный размер фаз (по массе или общему числу молей присутствующих в них компонентов). При дальнейшем возрастании общей доли вещества В в системе, по достижении брутто-состава x_3 , его становится настолько много, что все вещество А может быть полностью растворено. Это означает, что раствор вновь становится гомогенным (например, в точке 4).

Наиболее часто встречается случай, когда два вещества способны неограниченно растворяться в жидком состоянии, в то время как в твердом состоянии взаимная растворимость ограничена. Тогда присутствует тройная точка, для которой существуют две возможности: 1) температура тройной точки лежит ниже температур

плавления обоих чистых веществ; 2) тройная точка расположена между указанными температурами. Для первого случая наиболее общая фазовая диаграмма, т. е. когда имеется некоторая растворимость в твердом состоянии, представлена на рис. 22.4, *в*. Подобным типом диаграммы обладает система свинец–олово ($A = \text{Pb}$, $B = \text{Sn}$). Тройная точка E называется *эвтектической точкой* (от греческого слова, означающего *легкое плавление*).

Рассмотрим, что будет происходить, если спускаться по температуре от точки 1 по изоплоте (штриховая линия). В точке 1 имеется жидкий раствор (расплав), состав которого совпадает с брутто-составом системы. При температуре, отвечающей точке 2 жидкость находится в равновесии с твердой фазой. Если еще понизить температуру, то из расплава начинают выпадать кристаллы, представляющие собой твердый раствор, обогащенный компонентом A . Соответственно этому жидкость обогащается компонентом B . Состав обеих фаз, например, в точке 3, можно найти, проведя через нее горизонтальную ноду аналогично рис. 22.4, *а*. В точке 4 сосуществуют три фазы — жидкость и два типа кристаллов различного состава. Понижение температуры ведет к полному исчезновению жидкой фазы, так что в точке 5 имеется двухфазная смесь кристаллов, причем одна твердая фаза обогащена компонентом A , а другая — компонентом B .

Если бы спуск происходил по изоплоте, соответствующей эвтектическому составу, то в точке эвтектики произошло бы одномоментное затвердевание расплава с образованием смеси мелких кристаллов.

На рис. 22.4, *г* показан более простой случай системы с эвтектикой, когда твердые вещества A и B полностью не растворимы друг в друге. Тогда по достижении линии ликвидуса вместо кристаллов твердого раствора (т. е. кристаллов с той или иной примесью) из расплава выпадают кристаллы чистых веществ. Если изоплота находится слева от эвтектической точки, то это кристаллы компонента A , в противном случае — компонента B . При затвердевании расплава эвтектического состава образуется механическая смесь чистых твердых веществ A и B .

Следует еще раз напомнить, что фазовые диаграммы показывают наличие тех или иных фаз, их химический состав и относительное количество вещества в них только в состоянии равновесия. В действительности процессы затвердевания или плавления происходят не мгновенно, поскольку сопровождаются выделением или поглощением теплоты, требующей некоторого времени. Особенно это относится к образованию твердых фаз, когда вещество переходит в более упорядоченное состояние. Размер образующихся твердых частиц, их форма и качество (кристалличность) определяются кинетическими факторами, т. е. зависят от скорости нагрева или охлаждения системы. Так, из опыта известно, что при охлаждении расплава с составом, отмеченном на рис. 22.4, *г* вертикальной штриховой линией, ниже температуры эвтектики, система после затвердевания состоит из относительно крупных кристаллов A и мелкодисперсной смеси совместно возникших при эвтектической кристаллизации кристаллов A и B ; такую смесь называют *эвтектикой*. Если же исходная жидкость имела эвтектический состав, то продукт ее затвердевания — мелкодисперсная эвтектика без примеси крупных кристаллов какого-либо из компонентов.

В том случае, когда температура тройной точки лежит между точками плавления чистых компонентов T_A и T_B , фазовая диаграмма имеет вид, изображенный на рис. 22.4, *д*. Как можно видеть, температура начала кристаллизации расплава с высоким содержанием B выше T_B , а с высоким содержанием A — ниже T_A . Две ветви

линии ликвидуса T_{AP} и PT_B , соответствующие кристаллизации твердых растворов tv_1 и tv_2 , пересекаются в точке P , называемой *перитектической*. В этой фигуративной точке жидкая фаза одновременно существует с двумя указанными выше твердыми фазами, составы которых определяются абсциссами точек M и N . Линия солидуса состоит из трех ветвей: T_{AN} , NM и MT_B . При охлаждении двухфазной системы $ж + tv_1$ до перитектической температуры (переход из точки 1 в точку 2) в системе появляется третья фаза — твердый раствор tv_2 . В дальнейшем, если отбор теплоты продолжается, в системе протекает превращение $ж + tv_1 \rightarrow tv_2$ (так называемая *фазовая реакция*). Если после ее окончания остается избыток жидкой фазы, система переходит в двухфазное поле $ж + tv_2$. При дальнейшем охлаждении происходит кристаллизация твердого раствора tv_2 . Пусть состав этого раствора оказался соответствующим точке 4, тогда при последующем понижении температуры (ниже линии MQ) однородный твердый раствор становится неустойчивым и, распадаясь, выделяет некоторое количество раствора tv_1 , состав которого отвечает линии NR (например, точке пересечения ноды, проходящей через точку 5, с данной линией). Если же после окончания перитектической реакции жидкая фаза полностью исчезает, система оказывается в поле $tv_1 + tv_2$; по мере снижения температуры составы растворов tv_1 и tv_2 изменяются в соответствии с ходом линий MQ и NR . Примером системы с фазовой диаграммой рассмотренного типа является система платина–серебро ($A = Pt$, $B = Ag$).

Отметим важное отличие между системами с эвтектикой и перитектикой, касающееся соотношений между составами жидкого и выделяющегося из него (при начале кристаллизации) твердого раствора. В первом случае из жидкой фазы, богатой компонентом A , выделяются кристаллы, еще более богатые этим же компонентом, и аналогично для жидкости, обогащенной компонентом B . Во втором случае при любом составе расплава из него выделяются кристаллы, всегда обогащенные одним и тем же компонентом.

Системы с образованием химических соединений. Часто в твердом состоянии компоненты бинарной смеси могут образовывать химические соединения определенного состава. Например, в системе $NaF-NaPO_3$ образуется соединение $NaPO_3 \cdot NaF$ состава 1 : 1, а в системе KVO_2-KPO_3 — два соединения $2KPO_3 \cdot 3KVO_2$ (2 : 3) и $4KPO_3 \cdot KVO_2$ (4 : 1). Если вещества A и B рассматриваются как компоненты, то общую химическую формулу соединения можно записать в виде A_nB_m .

Во многих случаях твердое соединение устойчиво (т. е. не разлагается) вплоть до температуры плавления и переходит в жидкую фазу того же состава. Такое соединение называют плавящимся *конгруэнтно*. На рис. 22.4, *е* представлена условная система, в которой имеется одно соединение AB (1 : 1), плавящееся без разложения. Всего, таким образом, могут существовать (но не сосуществовать) три вещества A , B и AB . Мы по-прежнему предполагаем, что в жидкой фазе компоненты A и B смешиваются в произвольных отношениях. Как можно видеть из фазовой диаграммы, каждая пара соединений $A-AB$ и $AB-B$ обладают ограниченной взаимной растворимостью. Если бы растворимость отсутствовала вовсе, то, как мы знаем, почти вертикальные кривые равновесия, отделяющие гомогенные твердые растворы (прижаты к чистым веществам) от гетерогенных областей, превратились бы в строго вертикальные прямые. На данной же диаграмме светлые поля представляют собой гомогенные твердые растворы. Левое поле, прижатое к чистому веществу A , соответствует раствору (tv_1) на основе компонента A , в котором растворено немного компонента B . Поле в правой части диаграммы изображает

раствор (тв₄) на основе В, в котором растворено немного вещества А. Области вблизи химического соединения (тв₂ и тв₃) — это твердое вещество АВ с примесью компонентов А или В, в зависимости от того, находится фигуративная точка слева или справа от изоплеты АВ.

На линии ликвидуса в точке плавления, соответствующей стехиометрическому составу, имеется *сингулярный максимум*. Это позволяет рассматривать полную диаграмму как составленную из двух прилегающих частей, которые представляют собой самостоятельные фазовые диаграммы систем А–АВ (левая часть) и АВ–В (правая часть). В данном случае обе системы обладают эвтектикой, хотя они могут быть представлены диаграммами любого типа, например перитектического. Описание фаз и их превращений совершенно аналогично диаграммам на рис. 22.4, в и г.

Отметим, что упомянутый выше максимум образован сходящимися ветвями кривой ликвидуса, которые, вообще говоря, пересекают границу диаграммы под некоторым углом. Другими словами, максимум может представлять собой излом на кривой. Однако в подавляющем большинстве случаев химические соединения при плавлении частично диссоциируют, в результате чего по левую сторону изоплеты с составом АВ в расплаве имеется некоторое количество компонента А, а по правую сторону — некоторое количество компонента В. Вследствие этого концентрации А и В непрерывно меняются во всем диапазоне, так что обе ветви плавно переходят друг в друга. Лишь в редких случаях, когда соединение настолько прочно, что при плавлении почти не диссоциирует, прилегающие к соединению области диаграммы практически независимы, и максимум представляет собой острую вершину. Обратим также внимание на то, что точка максимума относится к типу точек равных концентраций, изображенному на рис. 22.3, а. При отсутствии твердых растворов она является точкой равных концентраций, показанной на рис. 22.3, г.

По-другому будет выглядеть фазовая диаграмма, когда образовавшееся в твердом состоянии химическое соединение разлагается при некоторой температуре — раньше, чем наступит плавление (рис. 22.4, ж). Прямая, определяющая состав этого соединения (изоплета), не может окончиться, как в предыдущем случае в точке равных концентраций, так как не доходит до точки плавления. Вместо этого она оканчивается в тройной точке типа, изображенного на рис. 22.3, в или рис. 22.3, е, если твердые вещества нерастворимы друг в друге. Такое поведение твердого соединения при нагревании обозначают термином *инконгруэнтное плавление*. В приведенном примере диаграммы имеется соединение АВ₂ (1 : 2); такой случай реализуется, например, в системе К–Na (А = К, В = Na), в которой образуется соединение Na₂K. Это соединение стабильно только в твердой фазе и распадается в жидкости, т. е. расплав состоит из атомов калия и натрия.

Сравнивая рис. 22.4, ж с рис. 22.4, д, нетрудно заметить, что пересечение ветвей линии ликвидуса дает точку Р перитектического типа. Если охлаждать жидкость, то при температуре 1 кристаллизуется только компонент В (с примесью А), а жидкость обогащается компонентом А. При перитектической температуре 2 происходит фазовая реакция с образованием химического соединения АВ₂ в твердом состоянии (компонент В из твердого раствора реагирует с компонентом А в жидкости); охлаждение приостанавливается, пока не исчезнет вся жидкость. После охлаждения до температуры 3 в системе остаются два почти чистых соединения — АВ₂ и В. При выбранном составе системы (изоплета 1–2–3) в твердой фазе компонент В имеется в избытке, поэтому жидкость реагирует полностью. Если же взять

брутто-состав слева от состава соединения AB_2 , то компонента В не хватит для полного исчезновения жидкости. Тогда в результате реакции исчезают кристаллы В, а жидкость при дальнейшем охлаждении выделяет кристаллы AB_2 , изменяя свой состав по линии ликвидуса РЕ. При температуре Е происходит эвтектическая кристаллизация AB_2 и А. В обоих типах кристаллов присутствует примесь В и А соответственно.

Рассмотренные в данном параграфе фазовые диаграммы не охватывают полностью все возможное их разнообразие. Однако в большинстве случаев реальная диаграмма либо подходит под один из приведенных типов, либо является комбинацией нескольких из них. Изучая кривые фазовых равновесий в бинарных смесях, надо стремиться отыскивать узнаваемые участки линий и характерные точки, показанные на рис. 22.3.

Коротко о главном

1. При термодинамическом описании многокомпонентных систем появляются новые термодинамические переменные — количества вещества компонентов. Им соответствуют термодинамические силы — химические потенциалы компонентов.
2. Любое экстенсивное свойство многокомпонентной системы можно выразить через парциальные мольные свойства ее компонентов. Парциальные мольные величины зависят от состава системы.
3. Химический потенциал компонента при постоянных температуре и давлении определяется как парциальная мольная энергия Гиббса этого компонента.
4. При фазовом равновесии в гетерогенных системах равны температура, давление и химический потенциал каждого компонента во всех фазах.
5. Число степеней свободы гетерогенной системы определяется числом компонентов и числом фаз по правилу фаз Гиббса.
6. Фазовые диаграммы многокомпонентных систем показывают число и состав равновесных фаз. Диаграммы плавкости и растворимости строят в координатах «температура–состав».

Основные формулы

1. Фундаментальное уравнение термодинамики для открытой многокомпонентной системы:

$$dU = TdS + \sum_{i=1}^R A_i da_i + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i.$$

2. Уравнение Гиббса–Дюгема:

$$SdT + \sum_{i=1}^R a_i dA_i + \sum_{i=1}^K n_i d\mu_i = 0.$$

3. Парциальные мольные величины в многокомпонентной системе:

$$\bar{Y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T,P,\bar{n}}.$$

4. Связь термодинамической функции с парциальными мольными величинами:

$$Y = \sum_{i=1}^K n_i \bar{Y}_i.$$

5. Химический потенциал:

$$\bar{G}_i = \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, \bar{n}'}.$$

6. Связь энергии Гиббса с химическими потенциалами компонентов системы:

$$G = \sum_{i=1}^K \mu_i n_i.$$

7. Уравнение Гиббса–Дюгема для химических потенциалов при $T, P = \text{const}$:

$$\sum_{i=1}^K x_i d\mu_i = 0.$$

8. Химические потенциалы в двухкомпонентной системе ($x = x_2$):

$$\mu_1 = G_m - x \left(\frac{\partial G_m}{\partial x} \right)_{T, P},$$

$$\mu_2 = G_m + (1 - x) \left(\frac{\partial G_m}{\partial x} \right)_{T, P}.$$

9. Общие условия фазового равновесия:

$$T^{(a)} = T^{(\beta)} = \dots = T^{(k)},$$

$$P^{(a)} = P^{(\beta)} = \dots = P^{(k)},$$

$$\mu_i^{(a)} = \mu_i^{(\beta)} = \dots = \mu_i^{(k)}.$$

10. Правило фаз Гиббса:

$$f = 2 + K - \Phi.$$

Раствором обычно называют однородную смесь двух и более веществ, причем смешивание должно происходить на молекулярном уровне¹. В химии чаще всего встречаются жидкие растворы, но существуют также твердые и газообразные растворы. Известно, что далеко не все вещества взаимно растворимы. Следует иметь в виду, что даже газы при определенных условиях (больших давлениях) могут не полностью смешиваться. Идеальные газы всегда смешиваются неограниченно.

Если одного из веществ в растворе существенно больше остальных, то принято об этом веществе говорить как о *растворителе*, а о других, как о *растворяемых веществах*. Ясно, что эти понятия в определенной степени условны, особенно если смешиваемые вещества принадлежат одному и тому же агрегатному состоянию. При растворении твердых веществ или газов в жидкости ее считают растворителем.

§ 23.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О РАСТВОРАХ

Взаимодействия в растворах. Частицы в конденсированном растворе взаимодействуют, причем, в отличие от газов энергия взаимодействия значительна, так как обуславливает само существование конденсированного тела. Природа взаимодействия может быть различна. Самыми слабыми являются силы *Ван-дер-Ваальса* (см. гл. 14). Эти силы универсальны, т. е. не связанные напрямую с химической природой частиц. Благодаря плотному расположению частиц энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия в растворе намного выше, чем в реальных газах. На расстояниях, близких к межъядерным расстояниям в молекулах, имеют место *силы взаимного отталкивания*, также универсальные, обусловленные взаимодействием электронных оболочек частиц. Если в составе раствора присутствуют ионы, то возможно *кулоновское взаимодействие*, которое существенно более дальнodelствующее, чем ван-дер-ваальсово, и тоже универсально. Остальные виды взаимодействия специфические, и поэтому сильно зависят от химических свойств частиц. Таковым является, например, *водородная связь*, характерная для молекул, имеющих в составе атомы водорода, соединенные с сильно электроотрицательными атомами. Она часто приводит к образованию в растворе различного рода *ассоциатов* — соединений с ограниченной, но заметной устойчивостью.

¹ Иногда однородной называют *механическую* смесь высокодисперсных порошкообразных субстанций или *коллоидную* систему, однако в полной мере такую смесь раствором назвать нельзя (см. § 14.3).

Взаимодействие частиц может приводить к появлению в растворе составляющих веществ, которые отсутствовали в индивидуальных смешиваемых компонентах. Так, при растворении газа SO_3 в воде происходит химическая реакция, ведущая к образованию серной кислоты, которая в водной среде в большой степени существует в виде ионов H_3O^+ и SO_4^{2-} . Последняя частица (анион) не входила в состав ни растворителя, ни растворяемого вещества. Возможна и противоположная ситуация, когда в растворе отсутствуют структурные единицы, характерные для индивидуальных компонентов. Наиболее известный пример — электролитическая диссоциация в водных растворах сильных электролитов, каковыми являются многие полярные и ионные соединения, хотя данный процесс не принято считать химической реакцией. Это также яркий пример того, как молекулы окружения (растворителя) могут влиять на силу (и энергию) внутримолекулярных взаимодействий. В данном случае молекулы воды благодаря своей высокой полярности практически полностью дестабилизируют полярные молекулы электролита, приводя к диссоциации.

В настоящей главе мы будем изучать такие растворы, в которых частицы растворяемых веществ сохраняют свою химическую индивидуальность при переходе в раствор. Тем самым мы предполагаем, в частности, что в растворе не протекают химические реакции и исключаем пока из рассмотрения растворы электролитов.

Способы выражения концентрации. В гл. 22 были введены некоторые величины, выражающие концентрации компонентов многокомпонентной системы: объемные молярные концентрации c_i (их называют еще *молярностями*) и молярные доли x_i . В тех случаях, когда объем раствора измеряют в *литрах*, молярность именуют *молярностью*. Существуют и другие единицы, которые тоже используют для описания состава растворов:

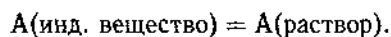
$$w_i = \frac{g_i}{\sum_{i=1}^K g_i} \text{ — массовая доля, отношение массы компонента к массе раствора;}$$

$$\varphi_i = \frac{V_i}{V} \text{ — объемная доля, отношение объема чистого компонента к объему раствора;}$$

$$m_i = \frac{n_i \cdot 1000}{g_{\text{растворителя}}} \text{ — моляльность, число молей компонента в 1 кг растворителя.}$$

Нетрудно установить связь между концентрациями, выраженными в различных единицах. Соответствующие формулы для наиболее употребительных величин приведены в табл. 23.1. При *малых концентрациях*, т. е. в сильно разбавленных растворах, данные величины пропорциональны друг другу. В последнем столбце таблицы даны линейные члены разложения $x(c)$ и $x(m)$ в ряд, показывающие коэффициенты пропорциональности.

Известно, что одни вещества нерастворимы друг в друге, другие смешиваются в любых соотношениях, а третьи ограниченно растворимы. В последнем случае важной характеристикой вещества (компонента) является его *растворимость* s_{0i} в определенном растворителе. Под этой величиной понимается концентрация (применяем молярность в качестве единицы) в *насыщенном* этим компонентом растворе. Это означает, что установилось равновесие между чистым веществом А и его раствором, находящимися в диффузионном контакте, т. е. равновесие в процессе



При насыщении, если процесс растворения протекал при постоянстве температуры и давления, достигает своего минимума энергия Гиббса системы, а химические потенциалы чистого компонента А и этого же компонента в растворе выравниваются (независимо от того, в каких условиях происходило растворение). Раствор может содержать и другие компоненты, которые влияют на химический потенциал компонента А, а значит и на растворимость данного вещества.

Таблица 23.1. Связь между различными величинами, характеризующими состав раствора

Название единицы	Обозначение	Размерность	Связь с мольной долей x^*	
			произвольные концентрации	малые концентрации
молярность	c	моль/л	$c = \frac{\rho x}{M_1 + (M_2 - M_1)x} 10^{-3}$	$x = 1000 \frac{M_1}{\rho} c$
моляльность	m	моль/кг	$m = \frac{x}{M_1(1-x)}$	$x = M_1 m$

* M_1, M_2 — молярные массы растворителя и растворенного вещества соответственно; ρ — плотность раствора. Все величины в единицах СИ.

Теплота растворения. Процесс растворения в общем случае сопровождается *тепловым эффектом*, который может быть как отрицательным (экзотермический процесс), так и положительным (эндотермический процесс). Его обычно измеряют калориметрически. Теплота растворения сложным образом зависит от того, смешиваются ли чистые компоненты, или дополнительное количество компонентов добавляется в уже образованный раствор. Поэтому необходимо иметь характеристики, позволяющие сравнивать теплотворную способность растворения, исходя из свойств компонентов раствора.

Пусть, как это чаще всего бывает на практике, образование раствора из $n_1, n_2, \dots, n_K$ молей *чистых* компонентов происходит при постоянстве давления. Тогда теплота процесса равна изменению энтальпии ΔH системы. Начальное состояние — совокупность K чистых соединений, конечное — раствор этих же соединений. Начальная энтальпия есть просто сумма энтальпий H_i каждого из веществ. Энтальпию раствора, как мы знаем, можно представить через парциальные мольные энтальпии компонентов в растворе. Поэтому

$$Q_P = \Delta H = H_{\text{кон}} - H_{\text{нач}} = \sum_{i=1}^K n_i \bar{H}_i - \sum_{i=1}^K n_i H_{im} = \sum_{i=1}^K n_i (\bar{H}_i - H_{im}). \quad (23.1)$$

Теплота Q_P называется *интегральной теплотой растворения*. Ее можно назвать также *теплотой образования* раствора из чистых веществ. Величина Q_P зависит от относительных количеств смешиваемых веществ, и может даже поменять знак при изменении этого соотношения.

Для того чтобы характеризовать тепловыделение при *неизменном составе* раствора, вводится понятие *дифференциальной (парциальной) теплоты растворения* компонента согласно определению

$$\bar{Q}_i = \left(\frac{\delta Q}{dn_i} \right)_{T, P, n^*}. \quad (23.2)$$

Это — не парциальное молярное свойство, поскольку $\bar{Q}_i$, как и всякая теплота, не является функцией состояния. Из (23.1) с помощью (23.2) получаем

$$\bar{Q}_i = \bar{H}_i - H_{im}.$$

Как видим, парциальная теплота, так же как интегральная, может быть при постоянстве давления выражена через разность функций состояния.

Рассмотрим *бинарный* (двухкомпонентный) раствор и пусть индекс 1 соответствует растворителю. Тогда величину $\bar{Q}_1$ принято называть *парциальной теплотой разбавления*, оставляя прежний термин для величины $\bar{Q}_2$, относящейся к растворяемому веществу. Когда 1 моль вещества растворяется в очень большом избытке растворителя, то процесс начинается с бесконечно разбавленного раствора. В этом случае о теплоте $\bar{Q}_2$ говорят как о *первой теплоте растворения*, а в противоположном случае почти насыщенного раствора — о *последней теплоте растворения*. Эти величины могут очень сильно различаться. Парциальные теплоты обычно определяются из экспериментальной зависимости интегральной теплоты растворения от количества растворителя.

§ 23.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Важнейшей характеристикой раствора являются химические потенциалы компонентов. В частности, из них можно построить энергию Гиббса, являющуюся основной термодинамической величиной раствора, поскольку в подавляющем большинстве применений свойства раствора рассматриваются как функции T, P .

Рассмотрим сначала простейший случай раствора — раствор идеальных газов. Идеально-газовая смесь является уникальным термодинамическим объектом, поскольку благодаря отсутствию взаимодействия между частицами ее термодинамические величины равны сумме соответствующих величин каждого из входящих в состав смеси газов². При этом каждый газ занимает объем, равный объему всей смеси при давлении, равном парциальному давлению этого газа в смеси. Другими словами, каждый газ ведет себя так, как если бы остальных газов не было. Давление в системе складывается из парциальных давлений компонентов (*закон Дальтона*):

$$P_i = n_i \frac{RT}{V} = x_i \frac{nRT}{V} = x_i \frac{RT}{V_m} = x_i P, \quad P = \sum_{i=1}^K P_i.$$

В соответствии с тем, что давление, будучи интенсивной величиной, является однородной функцией нулевого порядка экстенсивных переменных, уравнение состояния газовой смеси $P = P(T, V, \vec{n})$, или $P = P(T, \vec{c})$, или $P = P(T, V_m, \vec{x})$ можно записать в следующих формах:

$$P = \sum_{i=1}^K n_i \frac{RT}{V}, \quad P = \sum_{i=1}^K c_i RT, \quad P = \sum_{i=1}^K x_i \frac{RT}{V_m}.$$

² Для любого другого тела такого рода «аддитивность» выполняться не будет. Аддитивность в другом смысле, т.е. представление экстенсивного термодинамического свойства системы как суммы тех же свойств ее *пространственных* частей (а не отдельных компонентов), имеет место постольку, поскольку можно пренебречь энергией взаимодействия этих частей.

Из написанных соотношений и (20.24) следует формула для химического потенциала i -го газа в смеси

$$\mu_i^{\text{ид}}(T, P_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln P_i. \quad (23.3)$$

Данная формула возникла из выражения для энергии Гиббса *индивидуального* идеального газа, стандартное состояние которого выбирается при давлении 1 атм. Между тем, по соглашению, стандартным состоянием *компонента раствора* принято считать данное *индивидуальное вещество* в том же агрегатном состоянии, что и раствор, при той же температуре и общем давлении³. Если, например, изучается эквимольная смесь при давлении 2 атм, то стандартным давлением для каждого газа будет 2 атм, при том что парциальные давления компонентов равны по 1 атм. В дальнейшем будет получена формула, в которой стандартное состояние установлено в соответствии с указанным правилом.

Для отдельного реального газа по аналогии с формулой (20.26) можно ввести *летучести* f_i компонентов смеси реальных газов, и вместо (23.3) записать

$$\mu_i^{\text{реал}}(T, P, \bar{x}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln f_i. \quad (23.4)$$

Это уравнение, как и (20.26), надо рассматривать как *определение* новых вспомогательных функций $f_i(T, P, \bar{x})$. Единственным требованием, предъявляемым к этим функциям, является предельный переход к идеально-газовой смеси при низком давлении. Иными словами должно быть

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_i}{P_i} = 0.$$

Таким образом, в пределе уравнение (23.4) переходит в (23.3). Заметим, что летучесть зависит от концентраций *всех* компонентов смеси, т. е. на летучесть каждого газа помимо его собственного парциального давления влияет присутствие других газов.

Поскольку формула (23.4) пригодна и для индивидуальных газов, можно записать, применяя для свойств, относящихся к *чистым* компонентам, символ $\otimes$:

$$\mu_i^{\text{реал}\otimes}(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln f_i^\otimes. \quad (23.5)$$

Исключая из уравнений (23.4) и (23.5) стандартное значение химического потенциала газообразного компонента, которое, разумеется, одно и то же в двух случаях, получаем

$$\mu_i^{\text{реал}}(T, P, \bar{x}) = \mu_i^{\text{реал}\otimes}(T, P) + RT \ln \frac{f_i}{f_i^\otimes}. \quad (23.6)$$

Дробь, стоящую под логарифмом в (23.6), называют *термодинамической активностью* i -го компонента в растворе, или просто активностью. После перехода к активностям химические потенциалы газов в смеси отсчитываются от соответствующих химических потенциалов индивидуальных компонентов, поэтому чистые вещества (реальные газы) играют роль стандартных веществ. Стандартное состояние нужно выбрать в соответствии с принятыми правилами, т. е. взять газы при

³ Существует и альтернативный способ выбора стандартного состояния, о котором будет сказано позже.

той же температуре и том же давлении, при котором находится раствор. С учетом сказанного и определения активности, имеем окончательно:

$$\mu_i^{\text{реал}}(T, P, \vec{x}) = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln a_i. \quad (23.7)$$

Определение активности (23.7) (но не (23.6)!) относится не только к газообразным растворам, но и ко всем растворам вообще. Обратим внимание, что, в отличие от стандартизации согласно (23.4), первое слагаемое в правой части (23.7) зависит как от температуры, так и от давления. Это связано с различием в стандартном состоянии компонента, отмеченным ранее в связи с формулой (23.3). Посмотрим, как при новом выборе стандартного состояния выглядит выражение для химических потенциалов в идеально-газовой смеси. Поскольку для идеального раствора $f_i = P_i = x_i P$, а для чистого идеального газа $f_i^\circ = P_i^\circ = P$, то

$$\mu_i^{\text{ид}}(T, P, \vec{x}) = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln x_i,$$

т. е. активность компонентов равна их мольной доле.

Отклонение газового раствора от идеальности удобно описывать с помощью коэффициентов активности γ_i , которые вводятся по аналогии с коэффициентами летучести (см. гл. 20) согласно определению:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i}.$$

Тогда (23.7) приобретает вид

$$\mu_i^{\text{реал}}(T, P, \vec{x}) = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i. \quad (23.8)$$

Коэффициенты активности являются функциями тех же переменных, что и химические потенциалы.

Перейдем к конденсированным растворам. Для удобства обозначений будем иметь в виду жидкое состояние, но все выводы справедливы и для твердых растворов. Формулу для химического потенциала компонента в растворе $\mu_i^{(p)}$ удобно получить, рассматривая раствор в равновесии со своим насыщенным паром, и используя равенство химических потенциалов одних и тех же компонентов в каждой фазе. Тогда согласно (23.4), можем записать

$$\mu_i^{(p)}(T, P, \vec{x}^{(p)}) = \mu_i^{(r)}(T, P, \vec{x}^{(r)}) = \mu_i^{(r)\circ}(T) + RT \ln f_i(T, P, \vec{x}^{(r)}). \quad (23.9)$$

С другой стороны, для чистого i -го компонента то же условие фазового равновесия дает

$$\mu_i^{(ж)\otimes}(T, P^\otimes) = \mu_i^{(r)\otimes}(T, P^\otimes) = \mu_i^{(r)\circ}(T) + RT \ln f_i^\otimes(T, P^\otimes). \quad (23.10)$$

Отмечая в последнем равенстве в аргументах функций давление символом $\otimes$, мы учли, что давление насыщенного пара над чистым компонентом отличается от общего давления над раствором. Следовательно, давление в жидком чистом веществе также отличается от давления в растворе. Комбинируя уравнения (23.9) и (23.10) так, чтобы исключить стандартное значение химического потенциала газообразного компонента, получаем

$$\mu_i^{(p)}(T, P, \vec{x}^{(p)}) = \mu_i^{(ж)\otimes}(T, P^\otimes) + RT \ln \frac{f_i}{f_i^\otimes}. \quad (23.11)$$

Согласно определению (23.6), (23.7) отношение $a_i = f_i/f_i^\circ$ есть активность i -го компонента в растворе. Химический потенциал компонента в растворе, как видно из (23.11), отсчитывается от его значения для чистого компонента. Однако в этом случае начало отсчета не соответствует принятым правилам выбора стандартного состояния, поскольку чистый конденсированный компонент находится при давлении, отличном от давления в растворе. Поэтому надо произвести пересчет химического потенциала от давления насыщенного пара чистого вещества P_i° до давления пара над раствором P , которое следует выбрать за стандартное давление $P \equiv P^\circ$. Интегрируя формулу $d\mu = -S_m dT + V_m dP$ при постоянной температуре, имеем

$$\mu_i^{(ж)\circ}(T, P^\circ) = \mu_i^{(ж)\circ}(T, P^\circ) + \int_{P^\circ}^{P^\circ} V_m^{(ж)} dP \approx V_m^{(ж)} \int_{P^\circ}^{P^\circ} dP = V_m^{(ж)}(P^\circ - P^\circ). \quad (23.12)$$

Поскольку сжимаемость конденсированных тел очень мала, то молярный объем жидкости почти не меняется при незначительном изменении давления, и мы вынесли его в (23.12) за знак интеграла. Но и сами давления, как и их разность, в подавляющем большинстве случаев малы, поэтому сплошь и рядом указанным изменением химического потенциала вообще можно пренебречь, и сразу поставить стандартное значение давления. Тогда вместо (23.11) получим

$$\mu_i^{(p)}(T, P, \bar{x}^{(p)}) = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln a_i. \quad (23.13)$$

Если пар над раствором и чистым веществом настолько разрежен, что его можно считать идеальным газом, то отношение летучестей в (23.11) переходит в отношение давлений и мы получаем важную для практических приложений формулу для активности

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^\circ}. \quad (23.14)$$

Это соотношение часто является основой для опытного определения активностей. Как видно, достаточно измерить парциальное давление компонента над раствором и давление насыщенного пара чистого компонента. Меняя состав раствора, можно получить зависимость активности компонента, а значит и химического потенциала, от концентрации в желаемом интервале составов, и использовать эти данные для вычисления других термодинамических свойств раствора. Поскольку газовая фаза, как правило, более доступна для экспериментального изучения, использование гетерогенных равновесий является удобным инструментом для измерения интенсивных свойств конденсированных фаз.

Способ стандартизации, называемый *симметричным*, при котором за стандартное состояние каждого компонента раствора принимается индивидуальное вещество в той же фазе, удобен, когда смешиваются вещества в одинаковом агрегатном состоянии. В случае растворения твердых веществ в жидкости, например, соли в воде, состояния растворяемого вещества и его состояние в растворе различаются качественно, и симметричный способ становится неестественным. Такое же положение имеет место при растворении газов в жидкостях и твердых веществах. Поэтому, когда один из компонентов играет роль растворителя, а другие (не схожие с ним) вещества — роль растворяемых компонентов, то применяется *асимметричный* способ. В нем стандартным состоянием растворителя является *чистый растворитель*,

а для остальных — состояние в *бесконечно разбавленном растворе*. Такое состояние соответствует положению, когда молекулы растворяемых веществ полностью изолированы друг от друга, будучи окружены молекулами растворителя.

§ 23.3. ФУНКЦИИ СМЕШЕНИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ РАСТВОРОВ

Важными характеристиками процесса растворения является *функция смешения*, под которой понимается изменение $\Delta_{\text{mix}} Y$ того или иного экстенсивного свойства Y при образовании раствора из чистых компонентов при постоянной температуре и давлении. Поскольку согласно правилам стандартизации состояние чистых веществ является одновременно стандартным состоянием, то

$$\Delta_{\text{mix}} Y = Y^{(p)} - \sum Y_i^{\circ} = \sum_{i=1}^K n_i \bar{Y}_i - \sum_{i=1}^K n_i Y_{im}^{\circ} = \sum_{i=1}^K n_i (\bar{Y}_i - Y_{im}^{\circ}).$$

С одной из таких функций — интегральной теплотой растворения, совпадающей с энтальпией смешения, мы уже познакомились. Другими основными величинами являются энтропия и энергия Гиббса смешения. Все три функции связаны между собой очевидным соотношением

$$\Delta_{\text{mix}} G = \Delta_{\text{mix}} H - T \Delta_{\text{mix}} S. \quad (23.15)$$

Найдем мольную, т. е. отнесенную к 1 моль *раствора*, энергию Гиббса смешения через активности и коэффициенты активности, исходя из общего выражения для химических потенциалов (23.13) и принимая во внимание выражение (23.8), которое, как мы видели, справедливо и для конденсированных растворов:

$$\Delta_{\text{mix}} G_m = \sum_{i=1}^K \frac{n_i}{n} (\mu_i - \mu_i^{\circ}) = RT \sum_{i=1}^K x_i \ln a_i = RT \sum_{i=1}^K x_i \ln x_i + RT \sum_{i=1}^K x_i \ln \gamma_i. \quad (23.16)$$

Забегая вперед, укажем, что первое слагаемое представляет собой энергию Гиббса смешения с образованием *идеального* раствора, а второе слагаемое описывает отклонение от идеальности.

Закон Рауля. Функции смешения составляют основу для термодинамической классификации растворов. Важнейшим классом растворов являются *идеальные растворы*. Помимо простоты поведения они важны еще потому, что, как и идеальные системы вообще, служат системой сравнения при изучении более сложных систем, отклоняющихся от идеальности. По определению, идеальными растворами называются растворы, которые при всех температурах и во всем диапазоне концентраций подчиняются *закону Рауля*. Этот закон гласит: летучесть *растворителя* в паре над раствором пропорциональна его мольной доле в растворе, причем коэффициент пропорциональности равен летучести пара чистого растворителя. Присваивая растворителю как компоненту индекс 1, можно записать данное определение как

$$f_1 = f_1^{\circ} x_1. \quad (23.17)$$

В огромном большинстве случаев отклонения пара от идеально-газовой смеси малы и могут не учитываться, поэтому вместо (23.17) в дальнейшем будем использовать определение

$$P_1 = P_1^{\circ} x_1. \quad (23.18)$$

Для бинарных растворов, которые имеем в виду, если не оговорено обратное, закону Рауля можно придать несколько иное звучание. Пусть молярная доля растворенного вещества $x_2 \equiv x$. Тогда, учитывая, что $x_1 \equiv 1 - x$, перепишем (23.18) в виде

$$\frac{P_1^o - P_1}{P_1^o} = x,$$

т. е. *относительное понижение* парциального давления растворителя в паре равно молярной доле *растворенного* вещества.

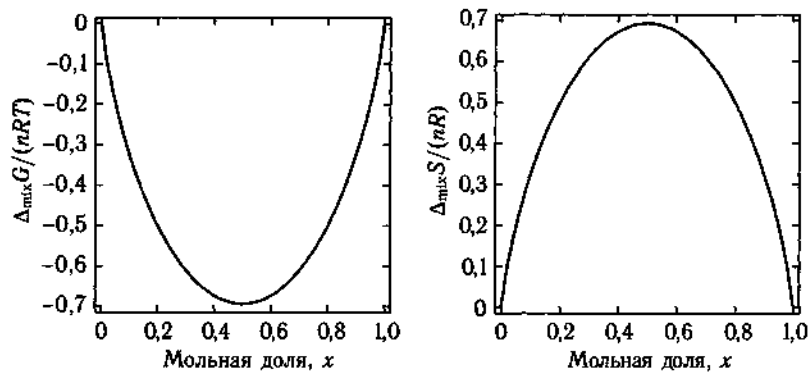


Рис. 23.1. Функции смешения идеального раствора

Из закона Рауля (23.18) и формулы (23.14) следует, что активность компонента идеального раствора равна его молярной доле:

$$a_i^{\text{ид}} = x_i.$$

Пользуясь этим, легко вычислить функции смешения (образования) идеального раствора. Так, молярная энергия Гиббса образования есть

$$\Delta_{\text{mix}} G_m^{\text{ид}} = RT \sum_{i=1}^K x_i \ln x_i < 0. \quad (23.19)$$

Знак неравенства (который, разумеется, следовало ожидать) вытекает из того, что молярные доли всегда меньше единицы, так что логарифмы отрицательны. Из этой формулы сразу следует энтропия смешения

$$\Delta_{\text{mix}} S_m^{\text{ид}} = - \left(\frac{\partial (\Delta_{\text{mix}} G_m^{\text{ид}})}{\partial T} \right)_{P, \vec{x}} = -R \sum_{i=1}^K x_i \ln x_i > 0. \quad (23.20)$$

Через соотношение (23.15) находим, что изменение энтальпии при смешивании компонентов с образованием идеального раствора равно нулю

$$\Delta_{\text{mix}} H_m^{\text{ид}} = \Delta_{\text{mix}} G_m^{\text{ид}} + T \Delta_{\text{mix}} S_m^{\text{ид}} = 0, \quad (23.21)$$

т. е. данный процесс не сопровождается тепловым эффектом. Поскольку энергия Гиббса растворения не зависит от давления, то равно нулю также изменение объема:

$$\Delta_{\text{mix}} V_m^{\text{ид}} = \left(\frac{\partial (\Delta_{\text{mix}} G_m^{\text{ид}})}{\partial P} \right)_{T, \vec{x}} = 0.$$

Отсюда вытекает, что энергия Гельмгольца смешения совпадает с энергией Гиббса:

$$\Delta_{\text{mix}} F_m^{\text{ид}} = \Delta_{\text{mix}} G_m^{\text{ид}} - P \Delta_{\text{mix}} V_m^{\text{ид}} = \Delta_{\text{mix}} G_m^{\text{ид}}. \quad (23.22)$$

На рис. 23.1 показан вид зависимости энергии Гиббса и энтропии смешения двух веществ, образующих газообразный или жидкий идеальный раствор, от мольной доли растворяемого вещества в соответствии с формулами (23.19) и (23.20) для частного случая бинарного раствора.

Поскольку при любом составе энергия Гиббса раствора меньше, чем чистых компонентов, то вещества, способные составлять идеальный раствор, всегда смешиваются в произвольной пропорции.

Избыточные величины. Для неидеальных растворов удобно иметь дело не с функциями образования как таковыми, а с их отклонениями от идеального состояния. Такие разности называются *избыточными функциями* Y^{ex} . При этом идеальный раствор играет роль системы сравнения, о которой говорилось ранее. Из равенств (23.16) видно, что

$$G_m^{\text{ex}} = \Delta_{\text{mix}} G_m - \Delta_{\text{mix}} G_m^{\text{ид}} = RT \sum_{i=1}^K x_i \ln \gamma_i. \quad (23.23)$$

Смысл этого приема заключается в том, что вся «неидеальность» сосредоточена в слагаемом, содержащем коэффициенты активности. Дифференцируя (23.23) по температуре, получаем избыточную энтропию

$$S_m^{\text{ex}} = -R \sum_{i=1}^K x_i \left[\ln \gamma_i + T \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, \vec{x}} \right]. \quad (23.24)$$

Энтальпия и объем образования реального раствора сами по себе являются избыточными величинами, поскольку для идеального раствора эти функции равны нулю. Поэтому для энтальпии, находя ее по аналогии с (23.21), пишем:

$$\Delta_{\text{mix}} H_m = H_m^{\text{ex}} = -RT^2 \sum_{i=1}^K x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, \vec{x}}.$$

Для нахождения избыточного объема надо взять производную по давлению от (23.37):

$$\Delta_{\text{mix}} V_m = V_m^{\text{ex}} = RT \sum_{i=1}^K x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, \vec{x}}.$$

Наконец, для энергии Гельмгольца по аналогии с (23.22) имеем

$$F_m^{\text{ex}} = RT \sum_{i=1}^K x_i \left[\ln \gamma_i - P \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, \vec{x}} \right].$$

Таким образом, энтальпия и объем смешения определяются зависимостью коэффициентов активности от температуры и давления соответственно.

Если раствор не идеальный, но энтропия смешения такая же, как у идеального (см. (23.20)), то раствор называют *регулярным* или *истинным*. Другими словами, избыточная энтропия для него равна нулю. Как правило, регулярность наблюдается у растворов с небольшими отклонениями от идеальности. Нетрудно убедиться, что

и парциальные молярные энтропии растворения в отдельности $\bar{S}_i - S_i^\circ$ должны быть такими же, как в идеальном растворе. Действительно,

$$\mu_i - \mu_i^{\text{ид}} = RT \ln \gamma_i \Rightarrow \bar{S}_i - \bar{S}_i^{\text{ид}} = -R \left[\ln \gamma_i + T \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, \bar{x}} \right]. \quad (23.25)$$

Чтобы сумма в (23.24) обращалась в нуль при произвольных значениях молярных долей, выражение, стоящее в (23.25) скобках, должно быть равно нулю. Поэтому

$$\bar{S}_i - \bar{S}_i^{\text{ид}} = (\bar{S}_i - S_i^\circ) - (\bar{S}_i^{\text{ид}} - S_i^\circ) = 0 \Rightarrow \bar{S}_i^{\text{рег}} - S_i^\circ = \bar{S}_i^{\text{ид}} - S_i^\circ = -R \ln x_i. \quad (23.26)$$

Как видно из (23.20) и (23.26) молярная энтропия образования регулярного раствора легко вычисляется, поскольку определяется только его составом. Из первого уравнения в (23.25) (справедливого для любого раствора) имеем

$$RT \ln \gamma_i^{\text{рег}} = \mu_i^{\text{рег}} - \mu_i^{\text{ид}} = (\bar{H}_i^{\text{рег}} - \bar{H}_i^{\text{ид}}) - T(\bar{S}_i^{\text{рег}} - \bar{S}_i^{\text{ид}}) = \bar{H}_i^{\text{рег}} - H_m^\circ = \bar{Q}_i^{\text{рег}}, \quad (23.27)$$

поскольку энтропийный член равен нулю, а парциальная молярная энтальпия компонента идеального раствора совпадает с молярной энтальпией его чистого состояния. Таким образом, коэффициенты активности в регулярном растворе могут быть измерены калориметрически через парциальную теплоту растворения.

Другим важным классом растворов являются *атермальные* растворы. Так называют неидеальные растворы, теплота образования (смешения) которых равна нулю, причем парциальные молярные теплоты растворения также равны нулю. Выразим эти величины через коэффициенты активности, используя связь между парциальной молярной энтальпией и химическим потенциалом по уравнению Гиббса-Гельмгольца (см. табл. 22.2) и соотношение (23.13):

$$\begin{aligned} \bar{H}_i - H_{im}^\circ &= (\mu_i - \mu_i^\circ) - T \left(\frac{\partial (\mu_i - \mu_i^\circ)}{\partial T} \right)_{P, \bar{x}} = \\ &= RT \ln a_i - RT \left[\frac{\partial (T \ln a_i)}{\partial T} \right]_{P, \bar{x}} = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{P, \bar{x}} = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, \bar{x}}. \end{aligned}$$

Аналогично (23.27) имеем

$$RT \ln \gamma_i^{\text{атерм}} = \mu_i^{\text{атерм}} - \mu_i^{\text{ид}} = (\bar{H}_i^{\text{атерм}} - \bar{H}_i^{\text{ид}}) - T(\bar{S}_i^{\text{атерм}} - \bar{S}_i^{\text{ид}}) = -T(\bar{S}_i^{\text{атерм}} - \bar{S}_i^{\text{ид}}).$$

В противоположность регулярным растворам, в данной формуле отсутствует энтальпийный член. Кроме того, парциальную молярную энтропию, в отличие от энтальпии, нельзя отождествить со стандартной молярной энтропией чистого компонента, поскольку энтропия растворения в идеальном растворе отнюдь не равна нулю.

Физической причиной существования разных классов растворов на микроскопическом уровне является характер взаимодействия молекул в растворе, который влияет, разумеется, на его макроскопические свойства. Наиболее существенно, насколько сильно различаются межмолекулярные силы для частиц разной и одинаковой химической природы, а также молекулярные объемы частиц. Так, в бинарном растворе веществ А и В возможны три вида *парных* взаимодействий: А—А, В—В, А—В. Если все взаимодействия слабо различаются с энергетической точки зрения и молекулы имеют примерно равные размеры, то это приводит к идеальному поведению раствора. Как правило, такое поведение наблюдается у растворов, состоящих из химически схожих веществ, являющихся членами гомологического

ряда, и стоящих в этом ряду недалеко друг от друга, как, например, гексан и гептан. Ярким примером растворов, очень близких к идеальным, являются смеси веществ с различным *изотопным* составом молекул.

Регулярность растворов также связывают с малым различием в энергиях взаимодействия однородных и разнородных молекул. Макроскопически это проявляется в том, что интегральная теплота растворения невелика. По той же причине отсутствует заметная корреляция взаимного расположения однородных и разнородных молекул. Вследствие этого пространственное перемешивание частиц происходит так же, как в идеальных растворах, где корреляция отсутствует вовсе. Поэтому энтропия смешения близка к идеальной.

Атермальные растворы в энергетическом плане очень схожи с идеальными, но отклонение от закона Рауля может возникать из-за большого различия в молекулярных объемах компонентов, что приводит к значительному изменению энтропии при растворении. Известно, что атермальное поведение наблюдается у многих растворов высокомолекулярных соединений в низкомолекулярных органических растворителях.

Энергия Гиббса $\Delta_{\text{mix}}G(T, P, x)$ образования бинарного раствора из чистых веществ, зависящая от естественных переменных, является характеристической функцией и определяет все термодинамические свойства раствора. Обозначим ее для краткости с учетом постоянства давления через $G(T, x)$. При отсутствии экспериментальных данных часто прибегают к математическому моделированию данной зависимости в изобарных условиях. При этом достаточно избыточной величины, которую обычно представляют в виде степенного ряда от мольной доли одного из компонентов:

$$G_{\text{m}}^{\text{ex}}(T, x) = RT(1-x)x(g_0 + g_1x + g_2x^2 + \dots).$$

Коэффициенты разложения g_n считаются функциями только температуры, и в свою очередь записываются с помощью полинома вида

$$g_n(T) = g_{n0} + g_{n1}T + g_{n2}T^2 + \dots$$

Когда все константы g_n равны нулю, это соответствует идеальному раствору. В простейшем случае реального раствора отлична от нуля только величина g_0 , что означает учет в модели парных взаимодействий лишь квадратичных по концентрациям членов вида αx_1x_2 . При этом можно ограничиться линейной частью температурной зависимости $g_0 = g_{00} + g_{01}T$. Вычислим при данных предположениях избыточную энтропию и энтальпию раствора:

$$\begin{aligned} S_{\text{m}}^{\text{ex}} &= -\left(\frac{\partial G_{\text{m}}^{\text{ex}}}{\partial T}\right)_x = -R(1-x)x(g_{00} + 2g_{01}T), \\ H_{\text{m}}^{\text{ex}} &= G_{\text{m}}^{\text{ex}} + TS_{\text{m}}^{\text{ex}} = -RT^2g_{01}(1-x)x. \end{aligned}$$

Очевидно, случай $g_{01} = 0$ при $g_{00} \neq 0$ отвечает атермальному раствору. Если $g_{01} \neq 0$, но его значение таково, что $g_{01} \approx -g_{00}/2T$, то мы имеем дело с регулярным раствором. В последнем случае для избыточной энтальпии можем записать с учетом того, что $S_{\text{m}}^{\text{ex}} \approx 0$:

$$H_{\text{m}}^{\text{ex}} = G_{\text{m}}^{\text{ex}} = \frac{1}{2}g_{00}RT(1-x)x = u_0(1-x)x = aRT(1-x)x. \quad (23.28)$$

Величина $u_0 = (1/2)g_{00}RT$ представляет собой энергию парного взаимодействия молекул А—В. Поскольку речь идет об избыточных величинах, то энергию u_0 следует отсчитывать от энергий парных взаимодействий А—А и В—В, которые полагаются одинаковыми. Отсюда вытекает физический смысл коэффициента g_{00} как удвоенной величины безразмерного параметра $\alpha = u_0/(RT)$, показывающего избыточную энергию взаимодействия разнородных молекул в единицах RT .

Графики зависимости избыточной энтальпии, которая, как мы знаем, эквивалентна полной энтальпии смешения, от состава раствора показаны на рис. 23.2 при различных значениях параметра α . Когда $\alpha < 0$, энергия u_0 тоже отрицательна. Это означает, что разнородные молекулы А и В в растворе сильнее связаны друг с другом, чем однородные молекулы, поэтому при образовании раствора выделяется теплота ($H^{ex} < 0$). В противном случае, при $\alpha > 0$, предпочтительнее взаимодействие А—А и В—В, и растворение является эндотермическим процессом ($H^{ex} > 0$).

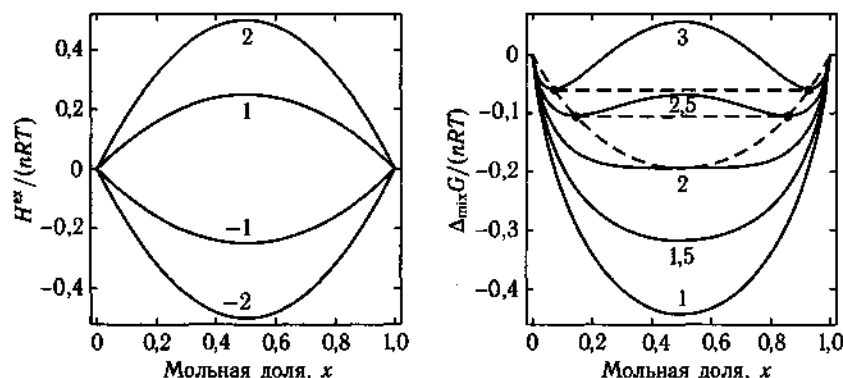


Рис. 23.2. Функции смешения регулярного раствора. Числа рядом с графиками указывают значение параметра α

На том же рисунке приведены графики для полной энергии Гиббса смешения. Как можно видеть, начиная со значения $\alpha = 2$, на кривых имеется два симметричных локальных минимума, разделенных центральным максимумом. В соответствии с условиями устойчивости термодинамической системы точки минимума должны быть в действительности соединены прямой линией. Физическая интерпретация этого заключается в том, что в указанном промежутке состава раствор расслаивается на две жидкие фазы с различными концентрациями компонентов. Иными словами, имеется ограниченная взаимная растворимость жидкостей, причина которой — более сильное взаимодействие одинаковых молекул по сравнению с разными молекулами.

Если параметр α недостаточно велик, тем более отрицательный, то локальные минимумы отсутствуют, и расслаивания не происходит. Энергия u_0 от температуры не зависит, в то время как α для одного и того же раствора изменяется с температурой. В данном случае регулярного раствора мы видим, что α уменьшается с ростом температуры, следовательно, можно ожидать, что существует предельная температура, выше которой расслаивание жидкостей становится термодинамически невыгодным. Задавшись величиной u_0 , можно вместо зависимости $G(T, x)$ построить зависимость $T(x)$, которая будет представлять собой кривую равновесия на

фазовой диаграмме для ограниченно смешивающихся жидкостей в предположении регулярного раствора (рис. 23.3).

Уравнение линии, проходящей через точки экстремума на кривой $G(T, x)$, определяется приравнением к нулю производной от состава:

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial x}\right)_T = RT \left[\ln \frac{x}{1-x} + \alpha(1-2x) \right] = 0 \Rightarrow \alpha = -\frac{1}{1-2x} \ln \frac{x}{1-x}.$$

Эта кривая показана пунктиром на рис. 23.2. Данную зависимость можно интерпретировать как уравнение линии равновесия между жидкими фазами разного состава на плоскости T - x , т. е. уравнение фазовой границы расслоения раствора, если учесть, что $\alpha = u_0/(RT)$:

$$T(x) = \frac{u_0}{R} \cdot \frac{1-2x}{\ln \frac{1-x}{x}}. \quad (23.29)$$

Кривая равновесия на рис. 23.3, а построена для $u_0 = 7,437 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что отвечает значению параметра $\alpha = 3$ при 298,15 К. Из диаграммы видно, что двухфазное состояние имеет место в определенной области составов при температурах ниже 448 К. Обратим внимание, что границы области для температуры 298,15 К отвечают концентрациям, определяемым точками минимума на графике $G(x)$ с параметром $\alpha = 3$. Температура 448 К называется *верхней критической температурой* расслаивания. Выше этой точки жидкости смешиваются в любой пропорции. Существуют жидкие растворы с *нижней критической температурой* расслаивания, а также растворы, имеющие как верхнюю, так и нижнюю критическую точку (рис. 23.3, б). Интерпретация фазовых диаграмм таких систем аналогична тому, как описано в § 22.6 для твердых растворов.



Рис. 23.3. Кривые равновесия для смеси двух жидкостей с частичной растворимостью: а) модельная кривая, построенная по уравнению (23.29); б) вид фазовой диаграммы для случая, когда имеются верхняя и нижняя критические температуры

Используя соотношения (см. § 22.4), связывающие химические потенциалы компонентов бинарного раствора с мольной энергией Гиббса $G_m(T, x)$, можно получить вид коэффициентов активности для рассмотренной выше модели регулярного раствора. Напомним, что отклонение от идеального поведения описывается последним слагаемым в формуле (23.8), поэтому достаточно принять во внимание только избыточную часть величины $G_m(T, x)$, с помощью которой найдем выражения для $RT \ln \gamma_1$ и $RT \ln \gamma_2$. Остальные члены дадут химические потенциалы в идеальном

растворе. Взяв производную по x от (23.28), и поставив ее в формулы, следующие за (22.28), получим *уравнения Маргулеса*

$$\ln \gamma_1 = \alpha x^2 = \alpha x_2^2, \quad \ln \gamma_2 = \alpha(1-x)^2 = \alpha x_1^2.$$

Этот результат показывает, что концентрация одного компонента влияет на активность другого компонента перекрестным образом.

§ 23.4. ЗАВИСИМОСТЬ СОСТАВ–СВОЙСТВО. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ЖИДКОСТЬ–ПАР

Займемся более подробным рассмотрением идеальных *бинарных* растворов. Согласно закону Рауля (23.18) парциальное давление растворителя в паре над раствором, который считаем идеальным газом, связано с его мольной долей соотношением

$$P_1 = P_1^\circ x_1 = P_1^\circ (1-x). \quad (23.30)$$

Покажем, что такое же соотношение с большой точностью выполняется и для второго компонента (растворенного вещества). Запишем для конденсированной фазы (для простоты называем ее жидкостью) уравнение Гиббса–Дюгема в форме (22.20), т. е. через мольные доли:

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 + S_m dT - V_m dP = 0. \quad (23.31)$$

Поскольку система рассматривается при постоянной температуре, то третье слагаемое обращается в нуль. Что касается четвертого слагаемого, то оно как раз связано с интересующим нас изменением давления, поэтому его нельзя опустить заранее. Абсолютное давление над раствором мало (мы считаем пар идеальным газом!). Если упругости пара чистых веществ не слишком различаются, то и изменение *общего* давления с изменением состава раствора можно полагать малым, хотя парциальные давления меняются сильно (от нуля до давления насыщенного пара)⁴. Кроме того, мольный объем жидкости тоже малая величина. Все это дает основания пренебречь последним членом в (23.31). Однако более наглядно и убедительно к данному результату можно прийти следующим образом. Запишем для раствора дифференциал потенциала Ω (см. табл. 22.1):

$$d\Omega = -n_1 d\mu_1 - n_2 d\mu_2 - S dT - P dV.$$

Поскольку $\Omega = -PV$, в этом выражении, в отличие от (23.31), давление стоит только в качестве множителей, и на основании его малости можно пренебречь членами, пропорциональными давлению, т. е. $P dV$ и $d\Omega$. После деления обеих частей на общее число молей в растворе уравнение (23.31) приобретает вид

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0,$$

совпадающий с уравнением Гиббса–Дюгема при постоянстве T, P . Заменяем теперь химические потенциалы компонентов в растворе на их выражения (23.3) через парциальные давления компонентов в паре, пользуясь условиями фазового равновесия.

⁴ Имеется в виду относительное изменение. Абсолютная же величина (ΔP) может считаться малой, поскольку давления насыщенных паров веществ при обычных температурах, как правило, невелики.

Тогда, поскольку стандартное значение химического потенциала от давления не зависит, вместо $d\mu_i$ появятся дифференциалы $d \ln P_i$. В итоге получим соотношение, которое называется *уравнением Дюгема-Маргулеса*:

$$(1 - x) d \ln P_1 + x d \ln P_2 = 0. \quad (23.32)$$

Подставляя вместо P_1 выражение (23.30), имеем

$$d \ln P_2 = -\frac{1-x}{x} d \ln(1-x) = \frac{dx}{x}.$$

Интегрирование дает

$$\ln P_2 = \ln x + \text{const}.$$

Учитывая, что при $x = 1$ имеется пар чистого второго компонента, находим, что $\text{const} = P_2^\circ$, после чего получаем искомый результат:

$$P_2 = P_2^\circ x_2 = P_2^\circ x.$$

Мы видим, таким образом, что для идеальных растворов зависимости парциальных давлений от состава жидкости описываются прямыми линиями. На рис. 23.4 эти зависимости изображены в виде диаграммы вместе с графиком для общего давления $P = P_1 + P_2$ в системе, которое тоже линейно зависит от мольной доли.

Закон Генри. В растворах, отклоняющихся от идеальности, при *большом избытке растворителя* часто имеет место ситуация, когда его парциальное давление подчиняется закону Рауля (23.30) в заметном диапазоне концентраций. Одновременно и для растворенного вещества (или веществ) наблюдается (тоже в достаточно заметном диапазоне *малых* концентраций) линейная зависимость парциального давления от концентрации⁵, но коэффициент пропорциональности не совпадает с (23.30), будучи не равен давлению чистого компонента:

$$P_2 = k_H x.$$

Эта формула выражает *закон Генри*, первоначально установленный опытным путем для слабых растворов газов в жидкостях, а константа k_H называется *коэффициентом Генри*. Растворы с описанными свойствами называют *предельно разбавленными растворами*. Для идеальных растворов $k_H = P_2^\circ$. Сказанное выше иллюстрируется на рис. 23.5.

В области концентраций, близких к чистому растворителю, кривая зависимости парциального давления растворителя от состава смыкается с прямой линией, описываемой законом Рауля. В точке соприкосновения коэффициенты наклона кривой и прямой, следовательно, совпадают. То же самое имеет место при большом избытке растворяемого вещества, играющего в этом случае роль растворителя. На другом конце кривой эти коэффициенты различны.

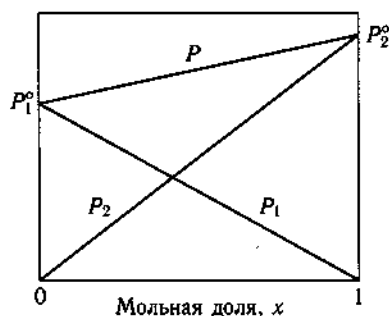


Рис. 23.4. Парциальные давления компонентов пара и общее давление в зависимости от состава идеального раствора

⁵Замечание относительно заметного диапазона не случайно, так как линейной зависимостью можно аппроксимировать любую гладкую функцию на достаточно малом отрезке.

Поведение предельно разбавленных растворов помогает лучше уяснить асимметричный способ стандартизации состояния компонента в растворе, описанный ранее. При бесконечном разбавлении растворенное вещество находится в состоянии, очень далеком от состояния чистого вещества и всегда подчиняется закону Генри. Если экстраполировать какое-либо свойство (например, химический потенциал) этого компонента на весь диапазон концентраций, предполагая, что зависимость давления от состава подчиняется закону Генри, то при $x = 1$ придем к состоянию чистого растворенного вещества, в котором, тем не менее, молекулы взаимодействуют только с молекулами растворителя, как при бесконечном разбавлении. Разумеется, такое состояние является *гипотетическим* и не может быть реализовано в действительности. Стандартное состояние растворителя (чистое вещество) является реальным.

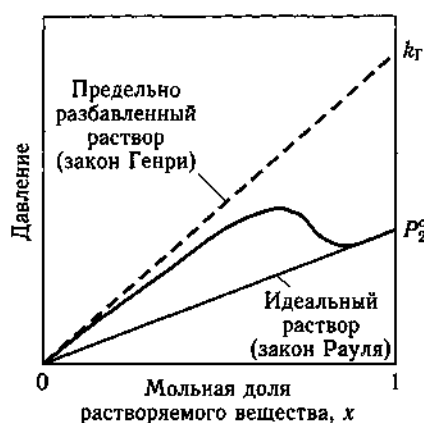


Рис. 23.5. Зависимость парциального давления растворимого вещества от его мольной доли в растворе для идеального, предельно разбавленного и реального раствора

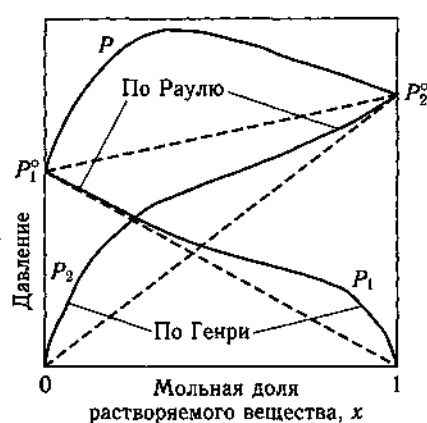


Рис. 23.6. Отклонения от законов Рауля и Генри в предельно разбавленных растворах. Пунктирные линии, соответствующие закону Рауля

Выше мы говорили о характере отклонения реальных растворов от закона Рауля при концентрациях, приближенных либо к растворителю, либо к растворенному веществу. В общем случае, имея в виду весь диапазон составов, различают *положительные* и *отрицательные* отклонения. При положительных отклонениях парциальные давления компонентов выше, чем в идеальных растворах, а при отрицательных — ниже. На рис. 23.6 показан пример положительного отклонения. Возможен случай, когда в одном диапазоне концентраций отклонение давления какого-либо компонента положительно, а в другом — отрицательно. Знак отклонения тесно связан со знаком теплоты смешения. Все эти явления имеют единое объяснение на молекулярном уровне с точки зрения энергий взаимодействия однородных и разнородных молекул. Если однородные молекулы взаимодействуют сильнее разнородных, то это способствует удалению молекул из раствора в газовую фазу, что приводит к положительному отклонению от закона Рауля. Вместе с этим для данного случая должна быть характерна положительная теплота смешения, поскольку при смешении однородные молекулы удаляются друг от друга, а это требует затраты энергии. В противоположном случае относительно сильное при-

тяжение разнородных молекул эффективнее удерживает компоненты в растворе, и наблюдается отрицательное отклонение. Теплота смешения при этом также отрицательна, поскольку энергия, выигрываемая при сближении разнородных молекул не компенсируется затратами энергии на разделение однородных молекул. Отметим, что описанная корреляция не является точным законом, но, как правило, соблюдается.

Найдем зависимость состава пара идеального раствора, который будем характеризовать мольной долей второго компонента y , от состава жидкости x . Согласно закону Дальтона $P_2 = yP$. Суммарное давление зависит от мольной доли в растворе как

$$P = P_1 + P_2 = P_1^0(1-x) + P_2^0x = P_1^0 + (P_2^0 - P_1^0)x. \quad (23.33)$$

Подставляя сюда P из закона Дальтона с учетом $P_2 = P_2^0x$, вводя отношение упругостей паров $r = P_1^0/P_2^0$ и разрешая относительно y , получаем зависимость, в которой r выступает в роли параметра:

$$y(x) = \frac{x}{r + (1-r)x}. \quad (23.34)$$

На рис. 23.7 представлено семейство таких кривых при различных значениях r . Видно, что составы жидкости и пара совпадают только при одинаковых упругостях пара чистых компонентов ($r = 1$). При остальных значениях r функция $y(x)$ всегда выпукла (вогнута), т. е. не имеет точек перегиба.

Общее давление пара над раствором, которое совпадает с давлением в системе, можно рассматривать как функцию состава жидкости или пара. Поскольку составы жидкости и пара, как мы видели, различны даже у идеальных растворов, то это будут различные графики с идентичной шкалой по оси абсцисс. Их можно объединить в один, откладывая на оси абсцисс *брутто-состав* системы (см. § 22.5), или, как еще говорят, валовый состав. При этом зависимость $P(x)$ согласно (23.33) изображается прямой, а $P(y)$ получим, разрешая (23.34) относительно x и подставляя его в (23.33):

$$P(y) = \frac{P_1^0}{1 - (1-r)y}. \quad (23.35)$$

Это есть кривая гиперболического типа, которая во всем возможном диапазоне составов ($1 \geq y \geq 0$) всегда выпукла вниз. В результате получится диаграмма, модельный пример которой изображен на рис. 23.8. При ее построении упругость пара 1-го компонента была взята 0,3 в условных единицах, а параметр r равен $1/3$.

Для того чтобы выяснить смысл получившейся диаграммы, посмотрим на кривую зависимости давления от состава (на не совмещенном графике) не просто как на функцию, когда, задавая состав, получаем конкретное значение давления, а как

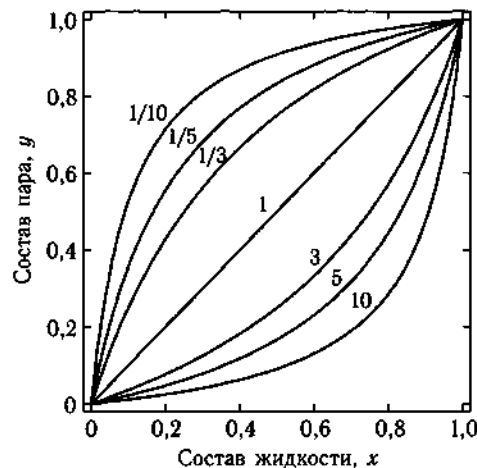


Рис. 23.7. Связь между составом жидкой и газообразной фазы идеального раствора при различных значениях параметра r

на линию, разделяющую области на координатной плоскости. Другими словами, рассматриваем давление как независимую переменную, а координатную плоскость

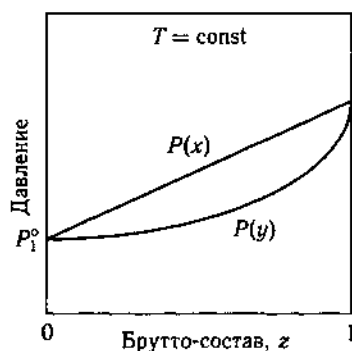


Рис. 23.8. Равновесие жидкость-пар для идеального раствора

бинарной системы. Точнее сказать, это есть *сечение* объемной фазовой диаграммы плоскостью $T = \text{const}$, поскольку система рассматривается при фиксированной температуре. Однако и это утверждение не точно. Общая вариантность бинарной системы равна 4, поэтому пространство всех независимых переменных четырехмерно. В этом пространстве действительные состояния принадлежат трехмерным многообразиям, отвечающим уравнению состояния $f(T, P, V_m, x) = 0$ или в других переменных $f(T, P, c_1, c_2) = 0$. Полная диаграмма, таким образом, недоступна для человеческого восприятия. Поэтому приходится пользоваться проекциями на плоскости в четырехмерном пространстве. Чаще всего выбирают проекцию на «плоскость» T, P, x , поскольку мольный объем представляет меньший интерес, чем интенсивные переменные и состав. Любая такая проекция является трехмерным объемом в фигуративном пространстве, т. е. представляет собой объемную фазовую диаграмму. В отличие от однокомпонентной системы, для которой такая диаграмма является полной, любая фигуративная точка соответствует физически реализуемому состоянию. Учитывая сказанное, можно утверждать, что рассмотренная выше плоская диаграмма есть изотермическое сечение проекции полной фазовой диаграммы бинарной системы на плоскость T, P, x .

Для неидеальных растворов также возможны фазовые диаграммы типа рис. 23.8, характерной чертой которых является монотонность (отсутствие экстремумов) линий равновесия, но линия жидкости уже не является прямой.

Подобный вид диаграммы («сигара») показан на рис. 23.9. Область состояний между кривыми равновесия отвечает сосуществованию жидкости со своим насыщенным паром. Число степеней свободы с учетом постоянства температуры в гомогенных областях (жидкость или газ) равно двум. В двухфазной области, где давление

как совокупность точек, которые можно выбрать произвольно. Зафиксируем состав и выберем давление, большее давления насыщенного пара при данном составе. Тогда устойчивым состоянием системы будет жидкость (раствор). Наоборот, при внешнем давлении, меньшем давления насыщенного пара, устойчивым состоянием системы будет газ (раствор газов). То есть область диаграммы выше кривой соответствует жидкому состоянию, а ниже — газообразному. Фигуративные точки, лежащие на самой кривой, соответствуют состоянию, при котором жидкость сосуществует со своим паром.

Таким образом, совмещенные графики представляют собой простейшую фазовую диаграмму

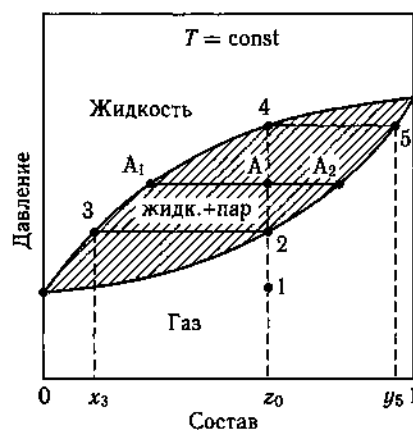


Рис. 23.9. Простейшая фазовая диаграмма реального раствора

и состав связаны линиями равновесия, это число равно единице. Если взять фигуративную точку A в данной области и провести через нее горизонтальную прямую, то абсциссы точек ее пересечения с линиями равновесия будут соответствовать составу жидкости (A_1) и пара (A_2). Массы сосуществующих фаз можно определить с помощью правила рычага (см. также гл. 21), согласно которому они обратно пропорциональны длинам отрезков A_1A и AA_2 . Пусть при определенном брутто-составе z_0 системы фигуративная точка находится в области газового раствора (точка 1 на рисунке). При сжатии газа, при определенном его давлении, соответствующем точке 2, в системе появятся первые капли конденсированного раствора, имеющие состав x_3 . Если бы мы имели дело с однокомпонентной системой, то дальнейшее сжатие не могло бы привести к увеличению давления до тех пор, пока весь пар не исчез. В бинарной системе изменение давления возможно и при наличии двух фаз за счет перераспределения компонентов между фазами, ведущего к изменению упругости пара. По достижении точки 4 в системе останется только жидкий раствор состава z_0 . Последние количества пара обладают составом y_5 . Заметим, что инвариантом является брутто-состав (закрытая система), а фазовый состав системы меняется.

На различии составов жидкого раствора и пара основана очистка (ректификация) жидкостей с помощью перегонки, т. е. испарение раствора с последующей конденсацией пара, который обогащен одним из компонентов по сравнению с раствором. При рассмотренном выше типе фазовой диаграммы циклическое повторение процесса приведет к чистому растворителю.

Если взять изобарное сечение, рассматривая плоскость T, x , то при сохранении типа диаграммы области гомогенности поменяются местами, например, область жидкости перейдет в нижнюю часть диаграммы. Крайние левая и правая точки на линиях равновесия будут соответствовать температурам кипения чистых компонентов при данном давлении. Как правило, берут сечения при атмосферном давлении.

Азеотропные растворы. Законы Коновалова. При сильных отклонениях раствора от идеальности или при малых отличиях упругости пара чистых компонентов кривая зависимости общего давления от состава может проходить через экстремум. На рис. 23.6 этот экстремум — максимум, однако может наблюдаться и минимум, в зависимости от того, имеются ли значительные положительные или отрицательные отклонения. При этом фазовая диаграмма «состав–давление» или «состав–температура» имеет вид, показанный на рис. 23.10. Видно, что линии пара и жидкости касаются в точке экстремума общего давления. Это означает, что при данной концентрации составы жидкости и пара совпадают. Поэтому при перегонке получится конденсат того же состава, что и испаряющаяся жидкость, так что не происходит обогащение смеси одним компонентом. Такие растворы называются *азеотропными растворами* или *азеотропами*. Если перегонять раствор, у которого имеется азеотропный состав, то, в зависимости от того, по какую сторону от экстремума находился первоначальный состав жидкости, либо в конденсате

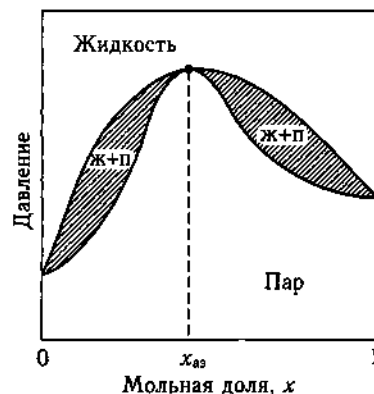


Рис. 23.10. Азеотропный раствор с максимумом общего давления ($x_{аз}$ — азеотропный состав)

соберется азеотроп, а исходная жидкость останется в виде чистого компонента, либо наоборот.

Связь между экстремумом давления и равенством составов фаз является общей закономерностью, которую можно установить термодинамически. Исходим из уравнения Дюгема–Маргулеса (23.32) вместе со всеми предположениями, которые были сделаны ранее при его выводе. Целью является получение связи между составом жидкости x и пара y для бинарного раствора произвольной концентрации и произвольными отклонениями от идеальности. Теперь функция $P(x)$ не является линейной, как в (23.33) согласно закону Рауля, а в общем случае, как и $P(y)$, неизвестной функцией, которую в принципе можно найти экспериментально, и которая должна войти в искомое уравнение. Удобнее воспользоваться зависимостью $P(y)$, поскольку парциальные давления просто выражаются через состав газовой фазы по закону Дальтона

$$P_1 = (1 - y)P, \quad P_2 = yP. \quad (23.36)$$

Уравнение Дюгема–Маргулеса после перегруппировок с учетом (23.36) приобретает вид

$$x = \frac{d \ln P_1}{d \ln \frac{P_1}{P_2}} = \frac{d \ln [(1 - y)P(y)]}{d \ln \frac{1 - y}{y}} = \frac{d \ln f(y)}{d \ln g(y)}.$$

Выполняя дифференцирование согласно последовательности равенств

$$\frac{d \ln f(y)}{d \ln g(y)} = \frac{g}{f} \frac{df}{dg} = \frac{g}{f} \frac{dy}{dy},$$

получаем окончательно

$$x = y - y(1 - y) \frac{d \ln P}{dy}. \quad (23.37)$$

Из полученной формулы следует, что равенство составов жидкости и пара имеет место, когда производная обращается в нуль, что является достаточным условием экстремума. Поскольку логарифм монотонная функция, то вместе с ним имеет экстремум и само давление. Данное утверждение составляет содержание *второго закона Коновалова*. Первый же закон Коновалова гласит: пар обогащен (по сравнению с жидкостью) тем компонентом, добавление которого к системе повышает общее давление пара. Это также следует из формулы (23.37): если производная положительна, что означает увеличение давления в системе при добавлении в нее второго компонента, то $x < y$, т. е. пар обогащен именно этим компонентом. Подстановка в (23.37) выражения (23.35) для давления, следующего закону Рауля, приводит к формуле связи x и y в идеальной системе (23.34), если разрешить это уравнение относительно x :

$$x(y) = \frac{ry}{1 - (1 - r)y},$$

§ 23.5. РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗОВ

Многие жидкости способны растворяться друг в друге без ограничений. Иногда, но значительно реже, такая способность наблюдается у твердых веществ, образующих твердые растворы. Газы и твердые тела не могут неограни-

ченно растворяться в жидком растворителе. Это ясно из того, что неограниченная растворимость предполагает существование жидкого раствора при любых мольных долях растворяемого вещества, в то время как при $x_2 \rightarrow 1$ раствор должен становиться твердым или газообразным, в зависимости от состояния исходного вещества. Процесс растворения начинается с контакта между чистыми компонентами и заканчивается, когда химические потенциалы чистого растворяемого вещества и вещества в растворе выравниваются.

Рассмотрим растворимость газов в жидкостях. При этом имеется двухфазная система, состоящая из жидкости с частично растворенным в ней газом и газовая фаза, представляющая собой смесь растворяемого газа и насыщенного пара растворителя. Наличие пара практически не сказывается на величине химического потенциала газа. Если паро-газовую смесь считать идеальной, то это влияние вообще отсутствует. Общее давление в системе $P = P_1^{\text{нас}} + P_2$. Будем пренебрегать давлением пара растворителя, так что P_2 можно считать *внешним* давлением подаваемого газа, при котором мы хотим узнать растворимость. Как и всякая растворимость, растворимость газа зависит от температуры и давления. Однако, поскольку зависимость химического потенциала газа от давления сильнее, чем у конденсированных тел, давление растворяемого газа оказывает, если можно так выразиться, прямое влияние на его растворимость. При идеальной растворимости, т. е. когда раствор газа в жидкости подчиняется закону Рауля, парциальное давление газа над раствором $P_2 = xP_2^{\text{нас}}$, где $P_2^{\text{нас}}$ — давление насыщенного пара над чистым *сжиженным* газом при температуре, при которой изучается растворимость, x — мольная доля газа в растворе. При равновесном значении мольной доли, которая и является растворимостью x_0 , давление газа должно быть равно внешнему давлению, поэтому

$$x_0^{\text{ид}} = \frac{P_2}{P_2^{\text{нас}}} = \frac{1}{k_{\text{Г-Р}}} P_2, \quad (23.38)$$

где $k_{\text{Г-Р}}$ — константа Генри-Рауля. Чаще всего интересуется растворимость при 1 атм; для этого случая

$$x_0^{\text{ид}} = \frac{1}{P_2^{\text{нас}}}.$$

Эти простые результаты показывают, что, во-первых, идеальная растворимость не зависит от природы растворителя, и, во-вторых, для летучих газов (водорода, кислорода, азота и т. п.) при комнатных температурах растворимость выражается малыми числами (в мольных долях), поскольку упругости пара таких газов велики. Если интересующая температура выше критической, что и имеет место для перечисленных газов, двухфазная система «сжиженный газ — пар» не существует. В этих случаях под давлением насыщенного пара понимают величину, формально полученную экстраполяцией по уравнению (21.7) до нужной температуры, считая теплоту испарения постоянной. При положительных отклонениях от закона Рауля растворимость еще меньше, чем идеальная, поскольку равенство давлений достигается при меньшей мольной доле газа в жидкости. Отрицательные отклонения ведут к увеличению растворимости по сравнению с идеальной.

Если закон Рауля неприменим, но давление растворяемого газа *мало*, то растворимость также пропорциональна давлению, но коэффициент пропорциональности

равен обратной константе Генри, которая может сильно отличаться от константы Генри-Рауля:

$$x_0^{\text{ид-разб}} = \frac{1}{k_H} P_2.$$

Это утверждение составляет первоначальное содержание закона Генри, выведенного им на основании опытных данных.

Хотя выше был использован самый простой путь получения формулы (23.38), выведем ее непосредственно из условия равенства химических потенциалов растворимого газа в паре и в растворе. Имеем

$$\mu_2^{(r)}(T, P_2) = \mu_2^{(ж)}(T, P_2, x_0), \quad (23.39)$$

или, расписывая химические потенциалы,

$$\mu_2^{(r)\circ}(T) + RT \ln P_2 = \mu_2^{(ж)\circ}(T, P_2) + RT \ln x_0.$$

Первый член в правой части представляет собой значение химического потенциала растворенного вещества (газа) в стандартном состоянии, которое должно быть выбрано согласно правилу в виде чистой жидкости, т. е. сжиженного газа. С другой стороны, для чистого сжиженного газа в равновесии со своим паром

$$\mu_2^{(r)\circ}(T) + RT \ln P_2^{\text{нас}} = \mu_2^{(ж)\circ}(T, P_2^{\text{нас}}) \approx \mu_2^{(ж)\circ}(T, P_2).$$

Сравнивая эти два равенства, получаем

$$\ln \frac{P_2}{P_2^{\text{нас}}} = \ln x_0^{\text{ид}},$$

откуда следует (23.38).

§ 23.6. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА

Изучим свойства сильно разбавленных растворов, которые для краткости будем называть *слабыми*. С некоторыми особенностями их поведения мы уже познакомились. Речь шла в основном о давлении пара растворенного вещества над раствором и о растворимости при большом избытке растворителя. На этот раз сосредоточим внимание на влиянии растворимого вещества на химический потенциал *растворителя* при условии, что растворено достаточно малое количество вещества. Простейший пример — вода, в которой растворено некоторое количество соли, сосуществующая со своим паром. Поскольку соль труднолетучее вещество, оно практически отсутствует в газовой фазе, и мы имеем дело с чистым водяным паром. Растворенное вещество изменяет (понижает) химический потенциал растворителя, но в равновесии химические потенциалы в каждой фазе должны быть одинаковы. Пользуясь этим, мы сможем определить, как сместилось равновесие по сравнению с той же системой без растворенного вещества. Таким образом, можно сказать, что круг рассматриваемых вопросов связан с равновесием по отношению к растворителю.

Оказывается, в слабых растворах изменение химического потенциала растворителя не зависит от химической природы вещества, а всецело определяется его

концентрацией. Это приводит к группе явлений, объединяемых термином *коллигативные свойства*. К ним относятся повышение точки кипения жидкости, понижение точки замерзания жидкости, явление *осмоса*.

Выпишем формулы для химических потенциалов компонентов раствора, выраженные через мольную долю, в области малых концентраций:

$$\mu_1 = \mu_1^{\otimes} + RT \ln(1 - x) \approx \mu_1^{\otimes} - RTx, \quad (23.40)$$

$$\mu_2 = \mu_2^{\oplus} + RT \ln x. \quad (23.41)$$

Использован асимметричный способ стандартизации: для растворителя (1) — чистый растворитель, для растворяемого вещества — чистое вещество в состоянии бесконечного разбавления. В (23.40) мы ограничились линейным членом разложения логарифма в ряд по малому параметру x . Символ, указывающий на слабый раствор, опущен.

Рассмотрим две соприкасающиеся фазы вещества (растворителя) α и β , в которых растворено некоторое количество одного и того же вещества, причем растворы можно считать слабыми (рис. 23.11). Концентрации $x^{(\alpha)}$ и $x^{(\beta)}$ в фазах в общем случае различны. Воспользуемся условием диффузионного равновесия по отношению к растворителю. Согласно (23.40) оно имеет вид

$$\mu_1^{(\alpha)\otimes}(T, P) - RTx^{(\alpha)} = \mu_1^{(\beta)\otimes}(T, P) - RTx^{(\beta)}. \quad (23.42)$$

Двухкомпонентная двухфазная система согласно правилу фаз (22.35) имеет две степени свободы. Поэтому произвольно можно задать две переменные из четырех

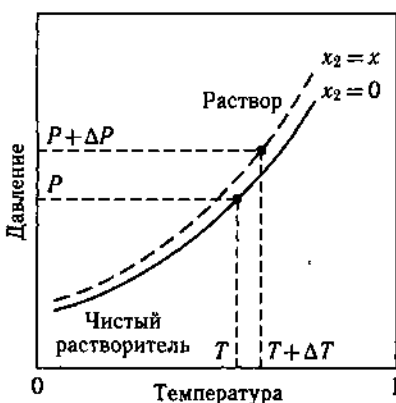


Рис. 23.12. Кривые фазового равновесия для чистого растворителя (сплошная) и в присутствии примеси (пунктирная)

$T, P, x^{(\alpha)}, x^{(\beta)}$. Если взять проекцию объемной фазовой диаграммы T - P - x на плоскость T - P , то некоторая область плоскости сплошь покрыта линиями равновесия фаз, соответствующими определенным концентрациям растворенного вещества. Согласно сказанному выше, выбрав какую-либо концентрацию, например $x^{(\alpha)}$, можно перемещать фигуративную точку только вдоль линии равновесия, т. е. давление и температура связаны между собой. При этом определена и концентрация $x^{(\beta)}$. Среди этих линий присутствует кривая, соответствующая чистым фазам (рис. 23.12), которая описывается уравнением

$$\mu_1^{(\alpha)\otimes}(T_0, P_0) = \mu_1^{(\beta)\otimes}(T_0, P_0). \quad (23.43)$$

В этом соотношении температура и давление в чистой системе обозначены через T_0 и P_0 . При малых концентрациях кривые (23.42) и (23.43) близки друг к другу.

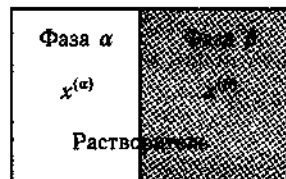


Рис. 23.11. Соприкосновение фаз растворителя

Пользуясь тем, что разности $T - T_0 = \Delta T$ и $P - P_0 = \Delta P$ малы, разложим химические потенциалы в (23.42) в ряд по данным параметрам, оставляя только линейные члены разложения:

$$\begin{aligned} \mu_1^{(\alpha)\otimes}(T_0, P_0) + \left(\frac{\partial \mu_1^{(\alpha)\otimes}}{\partial T_0}\right)_{P_0} \Delta T + \left(\frac{\partial \mu_1^{(\alpha)\otimes}}{\partial P_0}\right)_{T_0} \Delta P - RTx^{(\alpha)} = \\ = \mu_1^{(\beta)\otimes}(T_0, P_0) + \left(\frac{\partial \mu_1^{(\beta)\otimes}}{\partial T_0}\right)_{P_0} \Delta T + \left(\frac{\partial \mu_1^{(\beta)\otimes}}{\partial P_0}\right)_{T_0} \Delta P - RTx^{(\beta)}. \end{aligned}$$

Учитывая равенство (23.43) и заменив производные мольной энтропией и объемом чистых фаз, получим

$$-S_{1m}^{(\alpha)\otimes} \Delta T + V_{1m}^{(\alpha)\otimes} \Delta P - RTx^{(\alpha)} = -S_{1m}^{(\beta)\otimes} \Delta T + V_{1m}^{(\beta)\otimes} \Delta P - RTx^{(\beta)},$$

или, вводя мольную теплоту фазового перехода в чистом растворителе,

$$\frac{Q_{m,ф.л.}}{T_0} \Delta T + (V_{1m}^{(\alpha)\otimes} - V_{1m}^{(\beta)\otimes}) \Delta P = RT(x^{(\alpha)} - x^{(\beta)}). \quad (23.44)$$

Полученное соотношение связывает изменения температуры и давления фазового перехода в результате добавки растворяемого вещества. В качестве параметров фигурируют характеристики фазового перехода в чистом растворителе и концентрация добавки. В то же время в соотношение не входят величины, связанные с природой растворяемого вещества, в чем проявляются коллигативные свойства слабого раствора.

Разберем некоторые частные случаи. Выберем на кривой равновесия чистого растворителя такую точку T_0, P_0 , чтобы $P_0 = P$. Тогда ΔT представляет собой изменение температуры фазового перехода в результате растворения. Пусть фаза α твердая и в ней добавляемое вещество нерастворимо, а в жидкой фазе β концентрация вещества равна x . Переход $\alpha \rightarrow \beta$ есть плавление, поэтому из формулы (23.44) получаем, учитывая, что $T \cong T_0$:

$$\Delta T = -\frac{RT_0 T}{Q_{m,пл}} x \cong -\frac{RT_0^2}{Q_{m,пл}} x. \quad (23.45)$$

Как видим, точка плавления по сравнению с чистым растворителем понижается. Для практических применений удобна формула, содержащая удельную теплоту плавления λ растворителя и моляльность m вместо мольной доли. Используя связь $x = M_1 m$ (см. табл. 23.1) при малых концентрациях и соотношение $\lambda_{пл} = Q_{m,пл}/M_1$, преобразуем (23.45) к виду

$$\Delta T = -\frac{RT_0^2}{\lambda_{пл}} m = -Km = -K \frac{w_2}{M_2 w_1},$$

где w_1 и w_2 — массы растворителя и растворенного вещества соответственно, а K — криоскопическая константа, характеризующая данный растворитель. Изучая с помощью криоскопии (от греч. *kryos* — холод, мороз, лед) температуры затвердевания растворов можно по понижению точки замерзания определять молекулярную массу растворяемого вещества. Обратно, зная молекулярную массу, можно определить содержание растворенного вещества.

Отметим еще раз, что в коллигативных явлениях имеет значение только количество молей, оказавшееся в конце концов в растворителе в виде составляющих

веществ, т. е. общее число частиц, а не их индивидуальная природа. Поэтому, например, если в воде растворяется хлорид натрия, который диссоциирует в растворе на ионы, моляльность раствора будет вдвое больше, чем при растворении такого же количества молей не диссоциирующего вещества, например, сахарозы. Соответственно удвоится и понижение температуры замерзания. Если растворяемое вещество образует в растворе ассоциаты, являющиеся самостоятельными частицами, то это также скажется на точке замерзания. Неучет ассоциации приведет к неправильной интерпретации криоскопических данных.

Другой важный случай — равновесие «жидкий раствор — пар», если растворенное вещество не летуче. Тогда фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$ — испарение, а растворяемое вещество отсутствует в фазе β . Из (23.44) следует формула, совершенно аналогичная (23.45), с той лишь разницей, что вместо теплоты плавления появляется теплота испарения, и знак изменения температуры фазового перехода противоположный:

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{Q_{\text{т, исп}}} x. \quad (23.46)$$

Таким образом, в результате растворения температура кипения жидкости повышается пропорционально мольной доле. После перехода к удельной теплоте испарения и моляльностям (23.46) приобретает вид

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{\lambda_{\text{т, исп}}} m = Em = E \frac{w_2}{M_2 w_1},$$

в котором E — *эбуллиоскопическая константа*. Измерения температуры кипения растворов в методе *эбуллиометрии* (от лат. *ebullire* — выкипать) позволяют, как и в криоскопии, определять молекулярный вес вещества.

Выберем теперь точку T_0, P_0 так, чтобы $T_0 = T$. Тогда ΔP есть разность между давлением в системе при равновесии фаз растворов и фаз чистого растворителя при одной и той же температуре. Из соотношения (23.44) находим

$$\Delta P = RT \frac{x^{(\alpha)} - x^{(\beta)}}{V_{\text{лм}}^{(\alpha)} - V_{\text{лм}}^{(\beta)}}.$$

Применим эту формулу к равновесию между жидкостью и паром, предполагая, как и выше, отсутствие растворяемого нелетучего вещества в газовой фазе, и пренебрегая мольным объемом жидкости (α) по сравнению с паром. Имеем ($x^{(\alpha)} \equiv x$)

$$\Delta P = -\frac{RTx}{RT/P_0} = -P_0 x \Rightarrow \frac{\Delta P}{P_0} = -x. \quad (23.47)$$

Мы заменили давление P на P_0 , поскольку $P \cong P_0$ с той же точностью, что и пренебрежение мольным объемом жидкости. Последнее равенство в (23.47) есть не что иное, как закон Рауля.

Предположим, что имеется раствор, две части α и β которого отделены друг от друга неподвижной перегородкой, проницаемой для растворителя, но непроницаемой для растворяемого вещества (*полупроницаемая мембрана*). Пользуясь терминологией, введенной в гл. 22, можно сказать, что растворитель — подвижный компонент, а растворяемое вещество — неподвижный. Концентрации растворенного вещества $x^{(\alpha)}$ и $x^{(\beta)}$ в разных частях различны. Давления $P^{(\alpha)}$ и $P^{(\beta)}$ по обе стороны мембраны также будут не одинаковы (рис. 23.13). Наша цель определить разность

этих давлений, которая называется *осмотическим давлением* $\pi = P^{(\beta)} - P^{(\alpha)}$, а само явление переноса растворителя через мембрану — осмосом (от греч. *osmos* — толчок, давление). Осмотическое давление возникает из-за того, что растворенное вещество понижает химический потенциал растворителя с обеих сторон в разной степени, а в равновесии они должны быть одинаковы. Единственная возможность

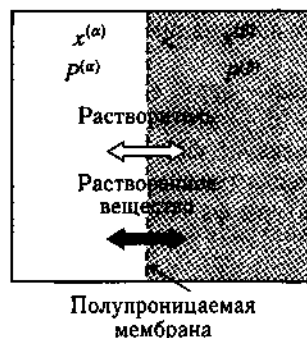


Рис. 23.13. Мембрана проницаема для растворителя и непроницаема для растворимого вещества

компенсировать разницу (при $T = \text{const}$) — относительное повышение давления в той части, где концентрация больше.

Таким образом, для подвижного компонента (растворителя) можем записать

$$\mu_1^\circ(T, P^{(\alpha)}) - RTx^{(\alpha)} = \mu_1^\circ(T, P^{(\beta)}) - RTx^{(\beta)}, \quad (23.48)$$

Разлагая, как и ранее, химический потенциал в ряд по малому параметру π , получим

$$\mu_1^\circ(T, P^{(\beta)}) = \mu_1^\circ(T, P^{(\alpha)}) + \left(\frac{\partial \mu_1^\circ}{\partial P} \right)_T \pi = \mu_1^\circ(T, P^{(\alpha)}) + V_{1m}^\circ \pi.$$

После подстановки в (23.48) и алгебраических преобразований находим

$$\pi = \frac{RT}{V_{1m}^\circ} (x^{(\beta)} - x^{(\alpha)}).$$

В частности, если в части α растворенного вещества нет вовсе, то $x^{(\beta)} \equiv x$, $V_{1m}^\circ \equiv V_{1m}$

$$\pi = \frac{RT}{V_{1m}} x = \frac{RT}{V_1} n_1 x \cong RTc.$$

Мы получили *формулу Вант-Гоффа*. Обратим внимание на ее сходство с уравнением состояния идеального газа.

Коротко о главном

1. Раствор — гомогенная система из двух или более компонентов. Термодинамические свойства растворов описывают с помощью парциальных мольных величин. Важнейшая из них — химический потенциал (парциальная мольная энергия Гиббса).
2. Простейшая модель гомогенной смеси — идеальный раствор. Он образуется без изменения энтальпии и объема.
3. Отклонение растворов от идеального поведения можно описать двумя способами: с помощью активностей или избыточных функций. Как активности, так и параметры избыточных функций можно определить экспериментально.
4. Диаграммы состояния гетерогенных систем «жидкость–пар» для растворов строят в координатах «давление–состав» или «температура–состав». В сильно неидеальных системах могут существовать азеотропы — растворы, которые кипят без изменения состава.
5. Зависимость растворимости газов в жидкостях от температуры определяется теплотой растворения, а твердых веществ — теплотой плавления. Идеальная растворимость не зависит от природы растворителя.

6. Коллигативные свойства разбавленных растворов — температуры плавления и кипения, давление пара, осмотическое давление — зависят только от числа растворенных частиц, а не от их природы.

Основные формулы

1. Химический потенциал вещества в идеальном растворе:

$$\mu_i^{\text{ид}}(T, P, \bar{x}) = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln x_i.$$

2. Химический потенциал вещества в реальном растворе:

$$\mu_i^{\text{реал}}(T, P, \bar{x}) = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln a_i = \mu_i^{\text{ид}} + RT \ln \gamma_i.$$

3. Активность летучего компонента раствора:

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^\circ}.$$

4. Энергия Гиббса образования одного моля раствора:
— идеального

$$\Delta_{\text{mix}} G_{\text{м}}^{\text{ид}} = RT \sum_{i=1}^K x_i \ln x_i;$$

— реального

$$\Delta_{\text{mix}} G_{\text{м}} = RT \sum_{i=1}^K x_i \ln a_i = RT \sum_{i=1}^K x_i \ln x_i + RT \sum_{i=1}^K x_i \ln \gamma_i.$$

5. Избыточная энергия Гиббса раствора:

$$G_{\text{м}}^{\text{ex}} = \Delta_{\text{mix}} G_{\text{м}} - \Delta_{\text{mix}} G_{\text{м}}^{\text{ид}} = RT \sum_{i=1}^K x_i \ln \gamma_i.$$

6. Выражение избыточной энергии Гиббса для построения моделей растворов:

$$G_{\text{м}}^{\text{ex}}(T, x) = RT(1-x)x(g_0 + g_1x + g_2x^2 + \dots).$$

7. Закон Рауля:

$$P_1 = P_1^\circ x_1.$$

8. Закон Генри:

$$P_2 = k_{\text{Г}} x.$$

9. Понижение температуры замерзания растворителя:

$$\Delta T_{\text{пл}} = -\frac{RT_0^2}{\lambda_{\text{м,пл}}} m = -K m.$$

10. Повышение температуры кипения растворителя:

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT_0^2}{\lambda_{\text{м,кип}}} m = E m.$$

11. Формула Вант-Гоффа для осмотического давления:

$$\pi = \frac{RT}{V_{\text{лм}}} x = RTc.$$

Термодинамика химических реакций, т. е. собственно химическая термодинамика, составляет ядро физической химии. Главным объектом изучения здесь является химическое равновесие, в частности, равновесный состав реакционной смеси. Это не значит, что системы, в которых возможны химические превращения, рассматриваются только в состоянии полного равновесия. Термодинамическое описание возможно и для смеси неравновесного химического состава. Системы с заторможенными реакциями можно рассматривать как равновесные, пребывающие в состоянии частного равновесия при определенном химическом составе. Тогда процесс перехода реакционной системы в состояние более глубокого равновесия при достаточно медленном изменении состава проходит через равновесные состояния, и его всегда можно представить как обратимый. Необратимые (в термодинамическом смысле) химические реакции и механизмы химических превращений составляют предмет *химической кинетики*.

§ 24.1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ РЕАКЦИЙ

Фундаментальные термодинамические уравнения, описывающие любые обратимые изменения состояния, сами по себе содержат все необходимое для изучения термодинамики химических превращений. Выпишем одно из них (для внутренней энергии) с учетом того, что при наличии химических реакций особенно необходимо различать компоненты системы и составляющие ее вещества:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{\tilde{K}} \tilde{\mu}_i d\tilde{n}_i, \quad (24.1)$$

$$\tilde{\mu}_i = \left(\frac{\partial U}{\partial \tilde{n}_i} \right)_{S, V, \tilde{n}}.$$

Волной отмечены величины, относящиеся к компонентам. Старые обозначения n_i и K оставим для количества молей и числа составляющих, описывающих конкретный химический состав системы. Набор этих веществ и их химическая формула составляют часть модели, закладываемой в описание термодинамической системы.

Числа молей компонентов $\tilde{n}_i$ непригодны для описания химических превращений, так как по определению *инвариантны* по отношению к ним. Особенно наглядно это видно, если система закрытая. В этом случае последний член в виде суммы в (24.1) отсутствует вовсе, хотя ясно, что химические реакции могут происходить и в закрытой системе. При изменении внешних переменных меняется

и состояние химического равновесия, что в неявном виде влияет на термодинамические величины системы, например, энергию, температуру, давление, и это заложено в уравнении (24.1), но само это соотношение в такой форме ничего не дает для анализа химических превращений. Чтобы такая возможность появилась, надо расширить число переменных за счет введения дополнительных *внутренних переменных*, характеризующих химический состав. Внешние переменные $\tilde{n}_i$ вместе с дополнительными переменными удобно рассматривать как единую совокупность внутренних переменных, и тогда энергия будет иметь набор аргументов $U(S, V, \tilde{n})$. Взаимную зависимость переменных $\tilde{n}$ следует учесть в дальнейшем, используя те или иные уравнения связи, в качестве которых могут выступать, например, уравнения материального баланса или закон сохранения заряда.

Полный дифференциал функции $U(S, V, \tilde{n})$ имеет вид (будем использовать символ j для нумерации составляющих веществ):

$$dU = T dS - P dV + \sum_{j=1}^K \left(\frac{\partial U}{\partial n_j} \right)_{S, V, \tilde{n}'} dn_j. \quad (24.2)$$

Производные в данном выражении по форме совпадают с определением химического потенциала (24.1) для компонентов. Очевидно, однако, что в силу взаимной зависимости новых внутренних переменных $\tilde{n}$ операция взятия частной производной в общем случае невыполнима, поскольку при изменении одной переменной невозможно зафиксировать все остальные, как того требует сама сущность данной операции. Несмотря на это, можно ввести понятие химического потенциала составляющего вещества, выражаемое такой же формулой¹. Тогда уравнение (24.2), описывающее изменение энергии системы сохраняет вид фундаментального уравнения (24.1), но с заменой химических потенциалов компонентов потенциалами составляющих:

$$dU = T dS - P dV + \sum_{j=1}^K \mu_j dn_j. \quad (24.3)$$

Если в системе отсутствуют химические реакции, то понятие компонента и составляющего суть одно и то же. При этом химические потенциалы составляющих переходят в потенциалы компонентов. Используя другие фундаментальные уравнения вместо (24.1), можно было бы получить химические потенциалы, выраженные через производные от энтальпии, энергии Гельмгольца, энергии Гиббса или энтропии.

Введение количеств составляющих веществ в качестве внутренних переменных позволяет в явном виде учесть термодинамический эффект, вызванный изменениями в химическом составе системы без непосредственного указания на химические реакции, хотя их наличие и предполагается. Этот учет производится с помощью членов $\mu_j dn_j$ в уравнении (24.3), описывающих вклад отдельных составляющих. При этом невозможно указать, что является причиной данных изменений, поскольку они могут происходить как за счет химических реакций, так и за счет обмена веществом со средой, если система открытая. Эти сведения должны быть заранее заложены в термодинамическую модель реакционной системы.

¹Воронин Г. Ф. Основы термодинамики. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987. — § 7.

Химическая переменная и химическое сродство. Уравнения (24.1) и (24.3), будучи одинаковыми по форме, существенно отличаются тем, что во втором из них переменные n_j связаны между собой соотношениями, задаваемыми стехиометрией имеющихся реакций. Поэтому химические потенциалы составляющих веществ μ_j , в отличие от потенциалов компонентов $\tilde{\mu}_i$, не являются физически определенными величинами: их вычисление с помощью производной в (24.2) сопряжено с выполнением противоречивых операций, о чем уже было сказано. Чтобы перейти к термодинамическим силам, имеющим физический смысл, следует исключить зависимые переменные, оставив такое их количество, чтобы они играли роль компонентов системы. Для *закрытой* системы это удобно сделать, используя запись предполагаемых химических реакций, задающих посредством стехиометрических коэффициентов связь между изменениями чисел молей составляющих веществ.

Продemonстрируем этот способ на конкретном примере реакции водорода и кислорода



Будем предполагать возможность двух реакций: образования воды и ее диссоциации на ионы H^+ и OH^- , что может иметь место в газообразной смеси при высоких температурах. Система предполагается закрытая, поэтому все изменения dn_j — внутренние. Независимые реакции будем нумеровать числом l . Используем общепринятую форму записи реакций, в которой исходные вещества имеют отрицательные стехиометрические множители:

$$\begin{cases} l = 1: & \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2 - \frac{1}{2}\text{O}_2 = 0, \\ l = 2: & \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^- - \text{H}^+ = 0. \end{cases} \quad (24.5)$$

Всего имеется пять составляющих, изменения количеств которых из-за протекания каждой реакции в отдельности можно описывать *одной* переменной ξ_l , поскольку они (количества) изменяются пропорционально стехиометрическим коэффициентам:

$$\begin{cases} dn_{\text{H}_2\text{O}} = d\xi_1 + d\xi_2, \\ dn_{\text{H}_2} = -d\xi_1, \\ dn_{\text{O}_2} = -(1/2)d\xi_1, \\ dn_{\text{OH}^-} = -d\xi_2, \\ dn_{\text{H}^+} = -d\xi_2. \end{cases}$$

Подставляя в (24.3), получаем

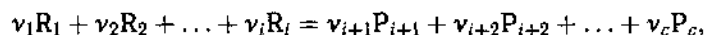
$$dU = TdS - PdV + \mu_{\text{H}_2\text{O}}(d\xi_1 + d\xi_2) - \mu_{\text{H}_2}d\xi_1 - \frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2}d\xi_1 - \mu_{\text{OH}^-}d\xi_2 - \mu_{\text{H}^+}d\xi_2,$$

или после перегруппировки слагаемых

$$dU = TdS - PdV + \left(\mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{H}_2} - \frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2}\right)d\xi_1 + (\mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{OH}^-} - \mu_{\text{H}^+})d\xi_2. \quad (24.6)$$

В полученном равенстве два последних слагаемых представляют собой аддитивные вклады двух независимых реакций в энергию *закрытой* системы, которые описываются двумя независимыми переменными ξ_1 и ξ_2 , играющими роль термодинамических координат. Эти переменные носят несколько названий: *химическая*

переменная, степень полноты реакции, степень превращения, число пробегов реакции. Для общего случая запишем реакцию с номером l , в которой участвуют c веществ в виде



где R — реагенты (исходные вещества), P — продукты реакции (индекс l опущен). Очевидно, что химическая переменная связана с изменением чисел молей участников реакции соотношением

$$d\xi = -\frac{dn_1}{\nu_1} = -\frac{dn_2}{\nu_2} = \dots = -\frac{dn_i}{\nu_i} = \frac{dn_{i+1}}{\nu_{i+1}} = \frac{dn_{i+2}}{\nu_{i+2}} = \dots = \frac{dn_c}{\nu_c}.$$

Интегрирование этих соотношений приводит к выражениям

$$n_i = n_{i0} + \nu_i \xi.$$

где n_{i0} — числа молей веществ в начальный момент времени. Если $\Delta\xi = 1$, то говорят, что реакция совершила один *пробег*. При этом прореагировали и образовались количества участников реакции, определяемые стехиометрическими коэффициентами ν . Мольная доля вещества i определяется отношением

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^c n_i} = \frac{n_{i0} + \nu_i \xi}{n_0 + \nu \xi},$$

где $\nu = \sum \nu_i$, а n_0 — начальное общее число молей участников реакции.

Коэффициенты, стоящие в (24.6) при дифференциалах $d\xi$, представляют собой новые термодинамические силы и имеют (в отличие от химических потенциалов составляющих веществ, из которых они скомбинированы) физический смысл. Взятые с противоположным знаком, они называются *сродством химической реакции* A_l . Так же как химический потенциал *компонента*, сродство A_l есть термодинамическая сила, сопряженная независимой термодинамической координате ξ_l , хотя число данных величин может не совпадать с компонентностью системы. Итак, сродство первой реакции в (24.5) есть

$$A_1 = -\mu_{\text{H}_2\text{O}} + \mu_{\text{H}_2} + \frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2}.$$

Обратим внимание, что при написании химического сродства химические потенциалы продуктов реакции принято брать со знаком минус. Это надо иметь в виду, поскольку при вычислении изменения термодинамических величин в реакции (например, энергии Гиббса $\Delta_r G$) со знаком минус обычно берут исходные вещества.

Полученные результаты легко обобщаются на случай произвольного числа реакций. Вообще говоря, из имеющихся в системе веществ можно составить разные наборы химических реакций. Единственным ограничением является соблюдение закона кратных отношений. Совокупность реакций, которая используется в термодинамических соотношениях, должна включать в себя только *независимые* реакции. Они могут быть выбраны различными способами, но их число r одно и то же. При наличии K составляющих число компонентов $\tilde{K} = K - r$. Подчеркнем, что выбираемые реакции, как правило, не имеют ничего общего с реальным *механизмом* химических превращений. Их назначение в термодинамике — удобным образом связать между собой изменения количеств веществ с целью последующего

исключения взаимозависимых переменных. В общем случае реакции записываются в виде уравнения

$$\sum_{j=1}^K \nu_{ji} B_j = 0, \quad (24.7)$$

где ν_{ji} — стехиометрический коэффициент в i -й реакции при составляющем B_j . Изменения чисел молей составляющих выражаются через координаты реакции посредством матрицы стехиометрических коэффициентов ν_{ji} :

$$dn_i = dn_i^{\text{внут}} = \sum_{l=1}^r \nu_{il} d\xi_l. \quad (24.8)$$

В итоге уравнение (24.3) приобретает вид

$$dU = T dS - P dV - \sum_{l=1}^r A_l d\xi_l, \quad (24.9)$$

где введено химическое сродство каждой независимой реакции:

$$A_l = - \sum_{j=1}^K \nu_{jl} \mu_j. \quad (24.10)$$

Независимость переменных ξ_l дает возможность выразить сродство через производную от энергии как характеристической функции: $A_l = (\partial U / \partial \xi_l)_{S, V, \vec{F}}$. При использовании других фундаментальных уравнений, эквивалентных (24.9), следует фиксировать соответствующие естественные переменные:

$$A_l = - \left(\frac{\partial U}{\partial \xi_l} \right)_{S, V, \vec{F}} = - \left(\frac{\partial H}{\partial \xi_l} \right)_{S, P, \vec{F}} = - \left(\frac{\partial F}{\partial \xi_l} \right)_{T, V, \vec{F}} = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi_l} \right)_{T, P, \vec{F}}.$$

Сродство химической реакции (24.10) представляет собой пример *полного потенциала*. Под этим термином понимают частные производные от характеристических функций по переменным, выражающим количества веществ в системе, которые являются комбинацией нескольких термодинамических сил, как в (24.10). Но эта комбинированная сила должна быть обязательно сопряжена *независимой* переменной химического состава. Только в этом случае взятие производной непротиворечивая операция, поскольку фиксирование остальных переменных вполне законно. Так, химические потенциалы составляющих тоже объединяют в себе несколько сил, но полными потенциалами не являются. Другие виды полного потенциала встретятся нам в дальнейшем при изучении электрохимических равновесий.

В равновесии сумма по всем реакциям в (24.9) в закрытой системе, а только к таким и применим рассматриваемый подход, должна быть равна нулю. Действительно, для однозначного задания равновесного термодинамического состояния простой закрытой системы достаточно двух параметров (об этом неоднократно говорилось). В уравнении (24.9) такие параметры представлены энтропией и объемом, ниже, в уравнении (24.12) — температурой и давлением. В равновесии химический состав системы полностью определен. Но переменные ξ_l независимые, поэтому могут варьироваться произвольно. Единственная возможность избежать при этом изменения состава заключается в равенстве нулю коэффициентов при $d\xi_l$.

Покажем теперь это при помощи выкладок. Все изменения dn_j — внутренние и для них справедливо

$$\sum_{j=1}^K \mu_j dn_j^{\text{внут}} = 0.$$

Подставляя сюда $dn_j^{\text{внут}}$ из (24.8), пишем

$$\sum_{j=1}^K \mu_j \left(\sum_{l=1}^r \nu_{jl} d\xi_l \right) = \sum_{l=1}^r \left(\sum_{j=1}^K \nu_{jl} \mu_j \right) d\xi_l = - \sum_{l=1}^r A_l d\xi_l = 0,$$

что и требовалось доказать. Ввиду независимости всех ξ_l последнее равенство может выполняться, только если каждый множитель при дифференциалах равен нулю в отдельности, т.е. должно быть $A_l = 0$ ($l = 1, 2, \dots, r$). Напомним лишний раз, что мы пока имеем дело с обратимыми изменениями в системе, а значит с равновесными состояниями. Поэтому обращение в нуль сродства химических реакций есть не что иное, как известное уже нам на частном примере условие химического равновесия

$$\sum_{j=1}^K \nu_{jl} \mu_j = 0. \quad (24.11)$$

При полном равновесии это условие выполняется для всех реакций, но возможно достижение равновесия по отношению к одной или нескольким отдельным реакциям. Впрочем, этот случай представляет интерес, когда формально записанная реакция соответствует действительному механизму, т.е. является реальной стадией общего химического процесса.

§ 24.2. КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ

Возьмем теперь *неравновесную* закрытую систему, в которой для простоты происходит одна реакция, и будем рассматривать ее движение по направлению к равновесию. В отсутствие равновесия переменные n_j могут стать независимыми только в открытой системе, в закрытой системе они по-прежнему связаны стехиометрическими соотношениями. Состояние равновесия не зависит от того, каким путем оно было достигнуто, в частности, был ли это переход обратимым или нет. Предположим, что реакция проходила при постоянстве температуры и давления. В таком процессе к минимуму стремится энергия Гиббса. Вычислим изменение этой энергии при некотором бесконечно малом изменении чисел молей реагентов. Имеем ($T, P = \text{const}$):

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{j=1}^K \mu_j dn_j = \left(\sum_{j=1}^K \nu_{jl} \mu_j \right) d\xi. \quad (24.12)$$

Каждый член $\mu_j dn_j$ представляет вклад в изменение энергии Гиббса за счет изменения количества j -го составляющего системы при постоянных значениях T и P . В равновесии $dG = 0$, поэтому, приравнявая к нулю коэффициент при $d\xi$, приходим еще раз к условию химического равновесия (24.11).

Будем пока считать, что все реагенты газообразные, причем каждый газ сам по себе можно считать идеальным. Выразим химические потенциалы составляющих

веществ через их *равновесные* парциальные давления согласно (20.44), тогда в равновесии

$$\sum_{j=1}^K \nu_j (\mu_j^\circ + RT \ln P_j) = 0 \Rightarrow \sum_{j=1}^K \nu_j \mu_j^\circ + RT \ln \prod_{j=1}^K P_j^{\nu_j} = 0. \quad (24.13)$$

Первое слагаемое есть разность энергий Гиббса продуктов и реагентов в стандартном состоянии (напомним, что последним приписываются отрицательные ν), т. е. стандартная энергия Гиббса реакции. Поэтому переписываем уравнение (24.12) в виде

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_P, \quad (24.14)$$

где введено обозначение

$$K_P(T) = \prod_{j=1}^K P_j^{\nu_j}. \quad (24.15)$$

Данная комбинация равновесных парциальных давлений участников реакции называется *константой химического равновесия*. Эта величина зависит от температуры реакционной смеси и *не зависит от общего давления* в системе. В самом деле, $\Delta_r G^\circ$ является функцией только температуры, поскольку все индивидуальные вещества берутся при фиксированном давлении ($P_j^\circ = 1$ атм). Если при постоянной температуре изменять общее давление, то возникает новое состояние равновесия, в котором парциальные давления P_j могут стать другими, но K_P сохраняет свое значение.

Равенство (24.15) называется *законом действующих масс* и вместе с (24.14) является одним из главных соотношений химической термодинамики. Смысл этого закона, как видно из названия, заключается в том, что при постоянной температуре произведение равновесных парциальных давлений (в соответствующих степенях) является для данной реакции постоянной величиной. Закон связывает стандартные термодинамические функции участников реакции с равновесным составом реакционной смеси. Подчеркнем, что вычисление константы равновесия из этих (справочных) данных вовсе не предполагает, что реакция осуществляется в действительности.

В нашем примере с кислородно-водородной смесью константа K_P реакции (24.4) запишется следующим образом:

$$K_P = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}. \quad (24.16)$$

Вид, численное значение и размерность константы равновесия, зависят от формы записи реакции, различия между которыми могут заключаться только в пропорциональном изменении стехиометрических коэффициентов. При этом в той же пропорции изменяется стандартная энергия Гиббса реакции.

Константам равновесия часто приписывают размерность². Из (24.15) следует, что размерность K_P соответствует величине $P^{\Delta \nu}$, где $\Delta \nu = \sum \nu_j$ — алгебраическая

² Эта традиция происходит из химической кинетики, в которой константа равновесия K может быть представлена как отношение *констант скоростей* прямой (k_1) и обратной (k_{-1}) реакции $K = k_1/k_{-1}$ (см. гл. X). Константы же скорости размерные, причем их размерности для прямой и обратной реакции отнюдь не должны совпадать.

сумма стехиометрических коэффициентов. Для реакции (24.4), например, размерность константы будет $\text{атм}^{-1/2}$. В действительности под знаком логарифма стоит безразмерная величина, как ясно из выражения (20.25) для химического потенциала идеального газа, где фигурирует отношение давлений.

Константу равновесия идеально-газовой реакции иногда удобно выразить через объемные концентрации или молярные доли. Пользуясь уравнениями $P_j = c_j RT$ и $P_j = x_j P$, получим

$$K_P = (RT)^{\Delta\nu} \prod_{j=1}^K c_j^{\nu_j} = K_c (RT)^{\Delta\nu}, \quad (24.17)$$

$$K_P = P^{\Delta\nu} \prod_{j=1}^K x_j^{\nu_j} = K_x P^{\Delta\nu}. \quad (24.18)$$

Как видно, зависимость константы K_x от общего давления определяется множителем $P^{-\Delta\nu}$, т. е. заранее известным образом, задаваемым видом реакции, а не термодинамическими свойствами участников. Для изомолекулярной реакции ($\Delta\nu = 0$) K_x вовсе не зависят от давления.

Формулу (24.15) можно обобщить на случай, когда реагенты находятся в произвольных агрегатных состояниях или входят в состав раствора. Для любого из этих и любых других случаев формальное выражение для химических потенциалов через активности имеет вид

$$\mu_j(T, P, \vec{x}) = \mu_j^\circ(T, P) + RT \ln a_j, \quad (24.19)$$

что приводит к следующему выражению для константы равновесия:

$$K(T, P) = \prod_{j=1}^K a_j^{\nu_j}. \quad (24.20)$$

В таком общем виде данную величину называют *термодинамической* константой равновесия. Поскольку стандартное состояние компонентов раствора выбирают, как это принято, при давлении, которое имеет равновесная смесь, константа K является теперь, вообще говоря, функцией и температуры и общего давления. Но от начальных количеств реагирующих веществ она не зависит, что и оправдывает название этой величины.

Рассмотрим для примера *гетерогенную* реакцию гидрирования углерода



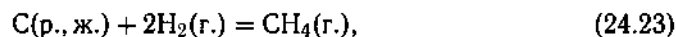
причем будем предполагать, что давление достаточно велико и газовую фазу нельзя считать идеальной. Константа равновесия данной реакции запишется в виде

$$K = \frac{f_{\text{CH}_4}}{f_{\text{H}_2}^2}. \quad (24.22)$$

В ней, в соответствии с формулой (20.26) для химического потенциала реального газа, парциальные давления заменены на летучести, которые, как известно, представляют собой разновидность активности. Формула (24.22) соответствует общему правилу, согласно которому константа равновесия для реакций с участием *чистых*

конденсированных реагентов, записывается так, как будто бы эти реагенты вообще отсутствуют. Химический потенциал чистых веществ зависит только от температуры и давления, поэтому количества веществ не будут входить в правую часть (24.22). Наличие данных реагентов влияет только на зависимость константы равновесия от T и P через величину $\Delta_r G^\circ$, в которую они, разумеется, вносят вклад. Указанное правило также отражает то обстоятельство, что химический потенциал чистых участников реакции всегда имеет стандартное значение. Формально это следует из выражения (23.13) при $a = 1$ с учетом того, что стандартное давление по соглашению выбирается равным общему давлению в реакционной смеси. Напомним также, что химический потенциал конденсированных веществ очень слабо зависит от давления и при не очень высоких давлениях выбор стандартного давления вообще не играет роли. В этом распространенном случае, если газообразные реагенты можно считать идеальными, зависимость константы равновесия от давления снова определяется множителем $P^{-\Delta\nu}$ и справедлив закон действующих масс, но в сумму $\Delta\nu$ входят только стехиометрические коэффициенты при газообразных веществах.

Если в примере с реакцией (24.21) углерод входит в состав раствора (скажем, содержится в расплаве на основе железа),



то в константе равновесия нужно учитывать активность углерода, отличную от единицы:

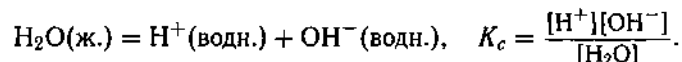
$$K = \frac{f_{\text{CH}_4}}{a_{\text{C}} f_{\text{H}_2}^2}. \quad (24.24)$$

Закон действующих масс справедлив также для химических реакций между растворенными веществами при условии, что раствор можно считать предельно разбавленным (слабым). Как известно, для такого раствора активность растворенного вещества можно заменить на концентрацию. В условие химического равновесия (24.11) химические потенциалы таких реагентов войдут в виде (23.41) или в виде аналогичного выражения через объемные концентрации c . После преобразований, аналогичных переходу от (24.13) к (24.15) получим выражение для константы равновесия

$$K_x(T, P) = \prod_{j=1}^K x_j^{y_j}, \quad \text{или} \quad K_c(T) = \prod_{j=1}^K c_j^{y_j}.$$

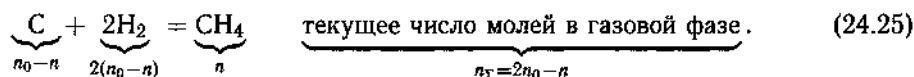
В том случае, если в реакции в слабом растворе участвует также растворитель, легко сообразить, что и здесь будет выполняться закон действующих масс. Действительно, активность растворителя близка к 1, поэтому данный реагент вообще не войдет в константу равновесия. Этому соответствует пренебрежение малым членом RTx в выражении (23.40) для химического потенциала растворителя, после чего он становится функцией только температуры и давления. Зависимость K от давления, как в этом, так и в предыдущем случае, не является такой простой, как для идеально-газовой смеси, и, как правило, неизвестна. Однако снова можно воспользоваться тем, что для конденсированного состояния эта зависимость почти всегда очень слабая.

Примером константы равновесия в растворе может служить константа ионизации воды в жидком состоянии (этот процесс самоионизации называется *автопротолизом*):



Так как степень ионизации очень мала, то концентрация воды близка к $1000/18 \approx 55,6$ моль $\cdot$ л $^{-1}$. Если увеличивать концентрацию $[\text{H}^+]$, добавляя в чистую воду небольшое количество водного раствора какой-нибудь кислоты, то концентрация $[\text{OH}^-]$ будет падать в той же пропорции, поскольку в разбавленном растворе концентрация воды практически не изменится. Таким образом, в указанных условиях сохраняется не только константа K_c , но и произведение $K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ в отдельности. Величину K_w называют *ионным произведением* воды. Как и константа равновесия, K_w зависит практически только от температуры. При 25°C $K_w = 10^{-14}$ моль $^2 \cdot$ л $^{-2}$. Поскольку в чистой воде концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов одинаковы, то при данной температуре $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$.

Практическое использование констант равновесия типа (24.24) возможно, когда известны коэффициенты летучести и активности в зависимости от давления и концентраций. Проведем для примера расчет равновесного состава в двухфазной системе, в которой протекает реакция (24.23). Будем предполагать, что водород и метан не растворяются в расплаве железа (которое вообще не участвует в реакции) и углерода. Пусть вначале расплав содержал n_0 молей углерода, а в газовой фазе присутствовал только водород в количестве $2n_0$ молей. Если прореагировало n молей углерода, то баланс веществ выглядит следующим образом:



Если обозначать молярные доли реагентов в конденсированной фазе за x , а в газовой фазе за y , то записываем константу равновесия реакции (24.25) в виде

$$K = \frac{1}{P} \frac{\gamma_{\text{CH}_4} y_{\text{CH}_4}}{\gamma_{\text{C}} x_{\text{C}} \gamma_{\text{H}_2}^2 y_{\text{H}_2}^2} = \frac{1}{P} \frac{\gamma_{\text{CH}_4}}{\gamma_{\text{C}} \gamma_{\text{H}_2}^2} \frac{y_{\text{CH}_4}}{x_{\text{C}} y_{\text{H}_2}^2} = \frac{1}{P} K_{\gamma} \frac{y_{\text{CH}_4}}{x_{\text{C}} y_{\text{H}_2}^2} = K'_{\gamma} \frac{y_{\text{CH}_4}}{x_{\text{C}} y_{\text{H}_2}^2}. \quad (24.26)$$

Пусть общее число молей веществ в расплаве вначале было N , а начальная молярная доля углерода x_0 . Тогда равновесная молярная доля углерода равна

$$x_{\text{C}} = \frac{n_0 - n}{N - Nx_0 + Nx_0 - n} = \frac{1 - n/n_0}{N/n_0 - n/n_0} = \frac{1 - \kappa}{1/x_0 - \kappa}. \quad (24.27)$$

Аналогичным образом находим выражения для молярных долей газообразных реагентов через введенную переменную κ :

$$y_{\text{H}_2} = \frac{2(1 - \kappa)}{2 - \kappa}, \quad y_{\text{CH}_4} = \frac{\kappa}{2 - \kappa}. \quad (24.28)$$

Подставляя в (24.26), получаем уравнение для определения κ :

$$\frac{\kappa(2 - \kappa)(1/x_0 - \kappa)}{4(1 - \kappa)^3} = \frac{K}{K'_{\gamma}}.$$

Разрешив это кубическое уравнение, и подставив κ в (24.27) и (24.28) мы получили бы равновесные молярные доли всех реагентов, в том числе *выход* продукта — газообразного CH_4 .

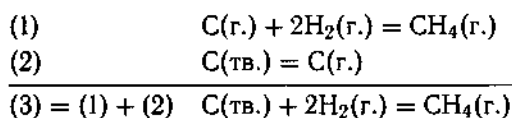
Приведенный пример носит иллюстративный характер. На практике использование подобной процедуры для расчета химических равновесий крайне неэффективно. Как можно видеть, даже в относительно несложном случае с $\Delta v = -1$ получается уравнение третьей степени, аналитическое решение которого возможно, но неудобно. В сложных системах намного продуктивнее пользоваться непосредственно критериями термодинамического равновесия, находя экстремум выбранной для этой цели характеристической функции с учетом ограничений на переменные, наложенные термодинамической моделью. В такой постановке проблема является типичной задачей на условный экстремум и решается обычно методами численного программирования.

Фазовые превращения тоже можно формально представлять в виде химической реакции, хотя она может и не являться таковой по существу, и пользоваться понятием константы равновесия. Например, для процесса сублимации углерода в виде атомов



константа равновесия сведется к парциальному давлению атомарного углерода $K_P = P_C$. Обратим внимание, что речь идет именно о парциальном давлении, а не давлении насыщенного пара углерода, поскольку последний может испаряться также в виде молекул C_2 , C_3 и других многоатомных кластеров.

Химические реакции, происходящие в одних и тех же условиях, можно по закону Гесса комбинировать друг с другом. При этом константы равновесия комбинируются в виде произведения. Возьмем для примера реакцию (24.21). Ее можно представить в виде суммы чисто газовой реакции и «реакции сублимации» (24.29):



Для констант равновесия получим соотношение

$$K_P(3) = K_P(1)K_P(2) = P_C \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_C P_{\text{H}_2}^2} = \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}^2}.$$

Парциальное давление углерода автоматически выпадает из константы $K_P(3)$. Подчеркнем лишний раз, что в термохимии и вообще в химической термодинамике комбинирование реакций может носить чисто формальный характер. В нашем примере для проделанных преобразований совершенно необязательно предполагать, что атомарный углерод присутствует в газовой фазе в значимых количествах и участвует в химической реакции. Напротив, ясно, что при невысоких температурах давление пара углерода ничтожно и практически вся реакция протекает при участии твердой фазы.

§ 24.3. ИЗОТЕРМА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Вернемся к неравновесной реакционной системе и формуле (24.12), описывающей изменение энергии Гиббса системы по мере протекания реакции в условиях постоянства температуры и давления. Самопроизвольно этот процесс может

идти только в направлении химического равновесия. Указанную формулу для чисто газовой реакции можно переписать в виде

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum_{j=1}^K \nu_j \mu_j = \sum_{j=1}^K \nu_j \mu_j^\circ + RT \ln \prod_{j=1}^K P_j^{\nu_j}, \quad (24.30)$$

где P_j' — *текущие* (неравновесные) парциальные давления. В равновесии правая часть обращается в нуль, а давления становятся равновесными. Заменяв сумму в правой стороне ее выражением через константу равновесия по формуле (24.14), получим

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum_{j=1}^K \nu_j \mu_j = -RT \ln K_P + RT \ln \prod_{j=1}^K P_j^{\nu_j} = RT \ln \frac{K_P'}{K_P}. \quad (24.31)$$

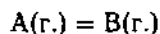
Под K_P' понимается выражение из неравновесных парциальных давлений, построенное по тому же правилу, что и константа равновесия из равновесных давлений. В равновесии дробь под знаком логарифма равна 1, и производная обращается в нуль, как и должно быть в минимуме энергии Гиббса.

Пусть реакция совершила один побег, т. е. переменная ξ изменилась на 1, причем реакция протекала в смеси столь большой массы, что изменение количеств веществ не сказалось на парциальных давлениях. Это означает, что в обширной смеси прореагировало такое число молей веществ, которое соответствует стехиометрическим коэффициентам реакции. Тогда энергия Гиббса системы изменится на величину

$$(\Delta_r G)_{T,P} = \Delta_r G^\circ + RT \ln \prod_{j=1}^K P_j^{\nu_j}. \quad (24.32)$$

Процедуру получения данного результата можно трактовать еще таким образом, что в системе произвольного размера переменная ξ изменилась на бесконечно малую величину $d\xi$, а затем найденное изменение dG пересчитано на один побег, при котором $\Delta\xi = 1$. Уравнение (24.32) называется *изотермой химической реакции*. Напомним, что в этой записи положительные стехиометрические коэффициенты соответствуют продуктам, а отрицательные — реагентам, то есть фактически под знаком логарифма стоит дробь.

Рассмотрим характерные свойства кривой изотермы на примере простейшей газовой реакции



Такой вид имеет, например, реакция изомеризации в газовой фазе. В качестве химической переменной вполне пригодно текущее число молей вещества В в системе, которое в исходном состоянии равно нулю. Задача состоит в интегрировании уравнения изотермы реакции, дифференциальной формой которой является уравнение (24.31). Бесконечно малое изменение энергии Гиббса системы при фиксированных T и P

$$dG = (\mu_B - \mu_A)d\xi = (\mu_B^\circ - \mu_A^\circ)d\xi + RT \ln \frac{P_B}{P_A}d\xi = \Delta_r G^\circ d\xi + RT[\ln \xi - \ln(1 - \xi)]d\xi.$$

В начале реакции имеется только вещество А в своем стандартном состоянии при давлении $P_A = 1$. Энергия Гиббса в этом состоянии принимается за нуль. При

полном превращении эта величина равна стандартной энергии Гиббса образования соединения В ($P_A = 0$, $P_B = 1$). Поэтому, производя интегрирование, получаем

$$G(\xi) = \Delta_r G^\circ \xi + RT[\xi \ln \xi - (1 - \xi) \ln(1 - \xi)]. \quad (24.33)$$

Вид изотермы приведен на рис. 24.1. Минимум на кривой соответствует равновесному значению химической переменной. Дальнейшее *самопроизвольное* изменение

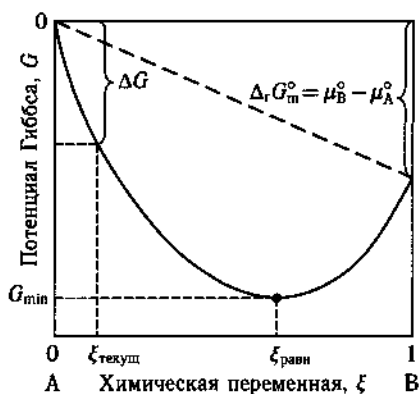


Рис. 24.1. Изотерма газовой реакции (сплошная кривая) и реакции между твердыми веществами (пунктир)

этой величины невозможно. Значение $G_{\min}$ в этой точке численно равно максимальной *полезной* работе, которую можно получить за счет *обратимого* протекания реакции от исходных реагентов до состояния равновесия в условиях постоянства T и P . *Затратив* с помощью внешнего источника минимальную работу равную $\mu_B^\circ - \mu_A^\circ - G_{\min}$, можно заставить реакцию обратимо пройти до конца (не имеет значения, как это сделать технически).

В соответствии с уравнением (24.31) наклон касательной в любой точке кривой равен текущей разности химических потенциалов $\mu_B - \mu_A$. В частности, в крайних точках кривая имеет вертикальный наклон. Действительно, при $\xi = 0$ или $\xi = 1$ отсутствуют либо продукты, либо исходные вещества. Посколь-

ку в этих случаях парциальные давления под логарифмом в формуле (24.31) обращаются в нуль, то производная $(\partial G / \partial \xi)_{T,P}$ устремляется в бесконечность. В нашем примере величина $\Delta_r G^\circ$ условно взята отрицательной, поэтому равновесие смещено в сторону продукта. Чем больше модуль этой величины, тем смещение сильнее. Это видно из того, что второй член в (24.33), содержащий логарифмы, накладывается на линейную функцию ξ , и чем сильнее крутизна этой прямой, тем более асимметричной будет результирующая кривая. Если бы было $\Delta_r G^\circ = 0$, то изотерма имела бы минимум точно в середине при $\xi = 1/2$.

Описанное поведение изотермы является характерной чертой реакций в газовой фазе или растворе, т. е. таких, где реагенты смешиваются. Кривые имеют при этом вид, аналогичный сплошной кривой на рис. 24.1. Равновесие может быть очень сильно смещено в сторону исходных веществ или продуктов, но определенное количество и тех и других обязательно присутствует в реакционной смеси. В противном случае какое-либо из парциальных давлений (или концентраций) было бы равно нулю. Тогда значение константы равновесия обратилось бы в нуль или бесконечность, что привело бы к бесконечному значению $\Delta_r G^\circ$. В этом смысле можно сказать, что в системе всегда происходит как прямая, так и обратная реакция. В равновесии скорости этих реакций одинаковы.

В том случае, если реакция протекает между чистыми конденсированными фазами (чаще всего, между твердыми реагентами), нерастворимыми друг в друге, и образующиеся твердые соединения также не растворяются в исходных веществах, то на изотерме реакции минимум отсутствует (пунктирная линия). Энергия Гиббса системы все время линейно уменьшается и достигает *условного* минимального значения только из-за естественного ограничения — полного израсходования

какого-либо реагента. В зависимости (24.33) для такого случая остается только первое слагаемое:

$$G(\xi) = \Delta_r G^\circ \cdot \xi.$$

Если для продуктов $\Delta_r G^\circ < 0$, реакция проходит до конца, если же $\Delta_r G^\circ > 0$, то реакция вообще не идет.

Истинным критерием направления химического процесса является знак величины $(\partial G / \partial \xi)_{T,P}$. Как следует из (24.31), эта величина меняет знак в зависимости от соотношения между K'_P и K_P . Если $K'_P > K_P$, то производная положительна, состояние (неравновесное) системы находится справа от точки минимума G , и реакция продвигается к равновесию в сторону исходных веществ. В противоположном случае — в сторону продуктов. Однако знание стандартного изменения энергии Гиббса $\Delta_r G^\circ$ в реакции, как следует из изложенного, позволяет качественно предсказать положение равновесия. Большое отрицательное значение этой величины означает большой выход продуктов, большое положительное значение говорит о том, что равновесие сильно прижато к исходным реагентам и степень протекания реакции до равновесия очень мала.

Уравнения, аналогичные (24.30)–(24.32) можно написать и с использованием других характеристических функций, тогда оно будет описывать химическое превращения в условиях постоянства естественных переменных выбранной функции:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{S,P} = \sum_{j=1}^c \nu_j \mu_j.$$

Требование минимальности данных функций приводит, естественно, к одному и тому же условию химического равновесия (24.11), выражаемому через химические потенциалы реагентов. Переменные T и P чаще всего бывают самыми удобными.

§ 24.4. СВЯЗ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА РЕАКЦИИ С КОНСТАНТОЙ РАВНОВЕСИЯ

Как и многие другие процессы, химическая реакция может сопровождаться выделением и поглощением теплоты, если она происходит в системе, не изолированной адиабатически. Тепловой эффект реакции зависит от условий, в которых она проводится. Чаще всего имеют дело с тепловым эффектом реакции, протекающей при постоянном давлении или объеме.

Как мы знаем, термодинамическая константа равновесия зависит от температуры и давления. Легко связать термохимическую теплоту реакции с температурной зависимостью константы. Будем сначала рассматривать реакцию между газами. Пользуясь уравнением Гиббса–Гельмгольца и производя дифференцирование соотношения (24.32), переписанного в виде

$$\Delta_r G = -RT \ln K_P(T) + RT \ln \prod_{j=1}^K P_j^{\nu_j}, \quad (24.34)$$

находим для одного пробега реакции (при постоянном давлении)

$$\Delta_r H = Q_P = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_r G}{T} \right) \right]_P = RT^2 \left[\frac{\partial \ln K_P(T)}{\partial T} \right]_P. \quad (24.35)$$

Второе слагаемое в (24.34) после деления на температуру превращается в константу, задаваемую текущими парциальными давлениями, поэтому при дифференцировании дает нуль. Аналогично для реакций в слабых растворах

$$\Delta_r G = -RT \ln K(T, P) + RT \ln \prod_{j=1}^K c_j^{v_j}, \quad (24.36)$$

$$Q_P = RT^2 \left[\frac{\partial \ln K(T, P)}{\partial T} \right]_P. \quad (24.37)$$

Таким образом, тепловой эффект определяется скоростью изменения логарифма константы равновесия при изменении температуры. Эта формула вполне аналогична (23.44) для теплоты растворения, которая показывает, что теплота растворения связана с температурной зависимостью растворимости. Кстати говоря, растворимость можно трактовать как «константу равновесия реакции растворения», так что указанная аналогия вполне предсказуема. Как видно из (24.35) и (24.37), для экзотермической реакции ($Q_P < 0$) константа равновесия уменьшается с ростом температуры, что означает сдвиг равновесия в сторону исходных веществ. То есть повышение температуры смеси вызывает обратную реакцию, которая способствует поглощению теплоты. Наоборот, если реакция эндотермическая, то константа равновесия увеличивается, сдвигая равновесие в сторону образования продуктов, что способствует выделению теплоты. В любом случае система «противодействует» изменению температуры таким образом, чтобы скомпенсировать эффект, вызванный этим изменением, что полностью соответствует принципу Ле-Шателье.

Для произвольной реакции, когда нужно учитывать летучести и активности участников реакции, вычисление теплового эффекта более сложно. Соотношение (24.36) должно быть дополнено еще одним членом, содержащим коэффициенты активности:

$$\Delta_r G = -RT \ln K(T, P) + RT \ln \prod_{j=1}^K c_j^{v_j} + RT \ln \underbrace{\prod_{j=1}^K \gamma_j^{v_j}}_{K_\gamma(T, P, c')}.$$

После применения уравнения Гиббса–Гельмгольца получим

$$Q_P = RT^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{K}{K_\gamma} \right)_{P, c'}.$$

Это уравнение может быть использовано только в том случае, когда известна зависимость коэффициентов активности от температуры.

Представляет также интерес изменение объема системы в результате реакции, протекающей в условиях постоянства давления и температуры. Для газовой реакции этот вопрос решается совсем просто. После одного пробега

$$\Delta_r V = \frac{RT}{P} \Delta \nu.$$

Объем газовой смеси не меняется только для реакций, протекающих без изменения числа молекул. Для реакций в разбавленных растворах пользуемся формулой $\Delta V = (\partial \Delta G / \partial P)_T$, с помощью которой из (24.36) получаем

$$\Delta_r V = -RT \left[\frac{\partial \ln K(T, P)}{\partial P} \right]_T.$$

Так как для жидкостей зависимость константы равновесия от давления слабая, то изменение объема в расчете на один пробег реакции обычно очень невелико.

Формулы (24.35) и (24.37) определяют зависимость энтальпии реакции от температуры и давления. Для идеально-газовой реакции $\Delta_r H$ от давления вообще не зависит, для реакций в растворах эта зависимость может играть роль, если сравниваются тепловые эффекты при обычных и очень больших давлениях. Поэтому в большом числе случаев энтальпия реакции практически не отличается от своего стандартного значения $\Delta_r H^\circ$. Зависимость от температуры гораздо более значима, хотя нередко и ей пренебрегают. В гл. 20 было показано, как нужно пересчитывать энтальпию реакции от одной температуры к другой. Если изменение теплоемкости $\Delta_r C_p$ достаточно мало (чаще всего это случается в изомолекулярных реакциях), а рассматриваемый температурный интервал не слишком велик, то $\Delta_r H$ можно считать постоянной. Запишем для этого важного случая упомянутые формулы в интегральном виде. Поскольку для газов и растворов формулы не отличаются, будем под K понимать константу равновесия реакции, в которой участвуют либо газы, либо вещества в слабом растворе, либо и те и другие одновременно. Полагая $\Delta_r H = \text{const}$ и интегрируя, получаем

$$\ln K = -\frac{\Delta_r H_m}{RT} + \text{const}. \quad (24.38)$$

Константу интегрирования можно определить, сравнив это выражение с аналогичной формулой для логарифма константы, получающейся из соотношения $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$:

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R} = \frac{1}{R} \left(-\frac{\Delta_r H^\circ}{T} + \Delta_r S^\circ \right). \quad (24.39)$$

Как видим, свободный член в функции (24.38) $\ln K$ от $1/T$ связан с изменением энтропии в реакции, которое в данном приближении тоже считается не зависящей от температуры. Этот результат совершенно аналогичен зависимости (21.7) давления насыщенного пара конденсированных веществ от температуры. И в том и в другом случае зависимость представляет собой прямую, наклон которой равен энтальпии реакции (деленной на R , т. е. в единицах температуры), а отрезок, отсекаемый прямой на вертикальной оси численно равен энтропии реакции в единицах R . Однако для химической реакции, в отличие от процесса испарения, наклон прямой может быть как положительным, так и отрицательным, в зависимости от того, является реакция эндотермической или экзотермической.

Формула (24.39) является основой для экспериментального определения теплоты реакции из температурной зависимости ее константы равновесия — метода, альтернативного калориметрии. Это метод можно отнести к категории равновесных, в то время как калориметрия имеет дело с неравновесным протеканием реакции. В отличие от последней, он (метод) позволяет определить не только теплоту, но и изменение энтропии в реакции. Для этого необходимо измерять *абсолютную величину* константы равновесия, тогда как для определения одной лишь энтальпии достаточно величины, пропорциональной константе. Чтобы получить коэффициент наклона прямой, надо иметь измерения этой величины минимум при двух различных температурах. Для нахождения энтропии реакции необходимо экстраполировать прямую линию к нулевому значению абсциссы. Обратим внимание, что при этом экстраполяция прямой, полученной в рабочем интервале температуры, формально производится к бесконечной температуре. Если же термодинамические

функции, в том числе энтропии, участников реакции известны, то для определения наклона достаточно одной экспериментальной точки, так как роль второй точки играет точка пересечения прямой с вертикальной осью при $1/T = 0$, имеющая известную ординату $\Delta_r S^\circ/R$.

Формула (24.39) может быть также использована для вычисления константы равновесия из справочных данных. Для этого должны быть взяты энтальпии образования и энтропии реагентов, из которых найдена стандартная энтальпия реакции и стандартное изменение энтропии (см. § 18.6). Поскольку в справочниках общего пользования эти величины приводятся при стандартных температурах, требуется пересчет к другой температуре, для которой интересуется величина константы равновесия. Это можно сделать, используя данные о теплоемкости участников реакции. Однако для облегчения расчетов в современных справочниках, как правило, имеются специальные функции, введенные для этой цели. Речь идет о так называемом *приведенном потенциале Гиббса* $\Phi^\circ(T)$, который имеет две разновидности:

$$\Phi^\circ(T) = -\frac{G^\circ(T) - H^\circ(0)}{T}, \quad \Phi^\circ(T) = -\frac{G^\circ(T) - H^\circ(298)}{T}.$$

Из данных функций вычисляется энтропия реакции, например

$$S^\circ(T) = \Phi^\circ(T) + \frac{H^\circ(T) - H^\circ(0)}{T} \Rightarrow \Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r \Phi^\circ(T) + \frac{\Delta_r H^\circ(T) - \Delta_r H^\circ(0)}{T}.$$

После подстановки в (24.39) получаем

$$\ln K = \frac{1}{R} \left(-\frac{\Delta_r H_0^\circ}{T} + \Delta_r \Phi_T^\circ \right). \quad (24.40)$$

Преимущество формулы (24.40) перед формулой (24.39) в том, что используется энтальпия реакции только при одной из стандартных температур, в данном случае при $T = 0$, а константа равновесия получается сразу при нужной температуре.

Коротко о главном

1. Равновесие в химической реакции достигается при равенстве суммы химических потенциалов продуктов и реагентов (при этом химическое сродство равно 0).
2. Положение равновесия характеризуется константой равновесия, которая связана со стандартными термодинамическими функциями реакции.
3. Константа равновесия не зависит от исходного состава реагирующей смеси и присутствия катализатора.
4. Зная константы равновесия и исходный состав химической системы, можно рассчитать ее равновесный состав.
5. Зависимость константы равновесия от температуры определяется тепловым эффектом реакции. Константы равновесий в конденсированной фазе зависят также от давления и растворителя.

Основные формулы

1. Зависимость энергии Гиббса системы от химической переменной:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_{j=1}^K \nu_j \mu_j.$$

2. Химическое сродство реакции:

$$A = \sum_{j=1}^K \nu_j \mu_j.$$

3. Условие химического равновесия:

$$A = 0.$$

4. Константа химического равновесия:

$$K(T, P) = \prod_{j=1}^K a_j^{\nu_j}.$$

5. Связь константы равновесия со стандартной энергией Гиббса реакции:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K.$$

6. Связь между константами равновесия различных типов:

$$K_P = K_c (RT)^{\Delta \nu}, \quad K_P = K_x P^{\Delta \nu}.$$

7. Изотерма химической реакции (зависимость энергии Гиббса от состава):

$$(\Delta_r G)_{T,P} = \Delta_r G^\circ + RT \ln \prod_{j=1}^K P_j^{\nu_j}.$$

8. Зависимость константы равновесия от температуры:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}, \quad \ln K = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \text{const}.$$

9. Зависимость константы равновесия от давления:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P} \right)_T = -\frac{\Delta_r V^\circ}{RT}.$$

10. Приведенные потенциалы Гиббса:

$$\Phi^\circ(T) = -\frac{G^\circ(T) - H^\circ(0)}{T}, \quad \Phi'^\circ(T) = -\frac{G^\circ(T) - H^\circ(298)}{T}.$$

11. Связь константы равновесия с приведенным потенциалом Гиббса:

$$\ln K = \frac{1}{R} \left(-\frac{\Delta_r H_0^\circ}{T} + \Delta_r \Phi_T^\circ \right).$$

В этом разделе мы обсудим особый класс растворов, в которых растворяемые вещества присутствуют в виде противоположно заряженных частиц — положительных и отрицательных ионов. Химические соединения, которые в тех или иных растворителях способны образовывать такого рода растворы, называются *электролитами*. Указанной способностью в первую очередь обладают вещества, содержащие в качестве структурных единиц (в молекулах или, чаще всего, кристаллических ячейках) готовые заряженные фрагменты. В этом случае соединения называют *электрофорами*. Группа атомов, соответствующая химической формуле электролита, сама по себе электрически нейтральна, но при взаимодействии с растворителем распадается на ионы противоположного знака. Электролитами могут быть соединения не только с ионными связями, но и с достаточно сильно поляризованной ковалентной связью, например HCl .

Разумеется, не любой растворитель может эффективно образовывать раствор электролита. Разъединение катионов и анионов требует затраты определенной энергии, и эти затраты должны быть скомпенсированы высвобождением энергии при взаимодействии ионов с молекулами растворителя. Молекулы полярных растворителей, таких как вода, образуют вокруг ионов электролита сольватную оболочку за счет взаимодействия дипольного момента с зарядом иона. Известно, что в водных растворах катионы существуют в виде аквакомплексов, например $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, образованных за счет донорно-акцепторного взаимодействия. Молекулы воды в первой координационной сфере особо прочно связаны с центральным катионом. В свою очередь комплексные ионы гидратированы посредством водородных связей, так что число сольватных молекул может быть довольно большим в зависимости от размеров иона. В результате *энергия сольватации* (в данном случае, *гидратации*) может оказаться достаточно большой, чтобы процесс растворения был термодинамически выгодным. Ионы оказывают поляризующее действие на молекулы растворителя, усиливая эффект, или наводят дипольный момент у молекул, изначально неполярных. Чем меньше ионный радиус, тем сильнее поляризующая способность иона. Самый малый размер имеет ион водорода (протон), который эффективно взаимодействует с очень многими растворителями. Следует заметить, что по причине именно этой способности ион H^+ всегда ассоциирован с окружающими молекулами. Так в водном растворе данный катион в основном связан с четырьмя молекулами воды и существует в виде ассоциатов H_3O_4^+ или в форме иона гидроксония H_3O^+ . Типичными электролитами являются ионные соли металлов, кислоты, щелочи.

§ 25.1. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

Процесс распада химического соединения в растворе на ионные составляющие называется *электролитической диссоциацией* и представляет собой пример гетеролитического разрыва химической связи. Степень диссоциации зависит от концентрации раствора, причем большая концентрация подавляет диссоциацию, а разбавление способствует ей. При фиксированной же концентрации степень диссоциации может сильно варьироваться в зависимости от природы электролита и растворителя, поэтому различают *сильные* и *слабые* электролиты. К первым относятся те, которые даже при значительных концентрациях диссоциируют практически полностью, так что наличием в растворе недиссоциированных частиц электролита можно пренебречь. Если говорить о водных растворах, сильными электролитами являются щелочи, многие неорганические кислоты (HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , HMnO_4 , HClO_4 и др.), почти все соли. Слабые электролиты образуют раствор, в котором концентрации ионов и недиссоциированных молекул сопоставимы даже при незначительных концентрациях. Таковыми являются многие органические и другие относительно слабые кислоты, некоторые соли (ZnCl_2 , HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{Fe}(\text{CNS})_3$), большинство оснований. Понятие силы электролита не следует смешивать с понятием слабого и концентрированного раствора. Очевидно, что с помощью сильного электролита всегда можно образовать слабый раствор, взяв большое количество растворителя. Заметим еще, что в очень разбавленных растворах имеет место практически полная диссоциация независимо от того, является ли растворяемый электролит сильным или слабым. Наоборот высокая концентрация может заметно подавлять диссоциацию даже сильного электролита. Отсюда ясно, что деление электролитов на сильные и слабые в известной мере условно.

Электролитическая диссоциация приводит к тому, что химический состав раствора представлен составляющими, набор которых отличается от совокупного набора составляющих растворителя и растворяемого вещества. Это делает процесс растворения сродни химической реакции, хотя таковой и не считается¹. В дальнейшем мы будем писать химическую формулу электролита в виде M_pX_q , в которой катион условного металла M^{z+} несет заряд z_+ , а анион X^{z-} — заряд z_- ². Во избежание громоздкости будем обозначать эти частицы символами M^+ и X^- . Для нейтральной в целом молекулы должно, очевидно, выполняться соотношение

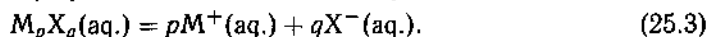
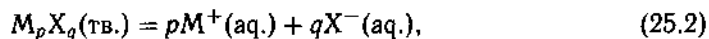
$$pz_+ + qz_- = 0. \quad (25.1)$$

Указанная химическая формула не охватывает всех возможных электролитов, которые могут включать несколько сортов анионов и катионов. Однако бинарного соединения вполне достаточно для обобщения основных термодинамических понятий, связанных с растворами, на растворы электролитов.

¹ Растворы электролитов не являются в этом смысле уникальными. В зависимости от свойств мембраны, разделяющей фазы, частицы могут переходить из одной фазы в другую без изменения или с изменением химического состояния. Известно, например, что молекулярный водород, не будучи электролитом, может растворяться в металлах в атомарном виде.

² Зарядовые числа $z_+ > 0$ и $z_- < 0$ предполагаются безразмерными, выраженными в элементарных зарядах. Элементарный заряд в единицах СИ равен $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Рассмотрим твердый электролит, растворимость которого, как и любого твердого вещества, ограничена. Для процесса растворения и в самом растворе можно записать следующие «химические» равновесия³:



Вторая формула соответствует равновесию между молекулярной и ионными формами электролита в растворе, которое имеет место как для слабых, так и для сильных электролитов, только для последних равновесие сильно сдвинуто в сторону продуктов диссоциации. Будем пока считать раствор слабым, тогда, заменяя активности на концентрации и учитывая, что твердый электролит находится в чистом состоянии ($a = 1$), имеем выражения для констант равновесия написанных реакций:

$$K_{\text{ПР}} = c_+^p c_-^q, \quad (25.4)$$

$$K_D = \frac{c_+^p c_-^q}{c}. \quad (25.5)$$

Эти константы выражены через объемные молярные концентрации. В последней формуле c — концентрация молекул в растворе. Константа (25.4) носит название *произведения растворимости*. По ее величине можно узнать концентрации ионов в *насыщенном* растворе электролита. Другая константа описывает диссоциацию растворенных молекул M_pX_q , и, как и любая подобная величина, называется *константой диссоциации*. Получим формулу, связывающую степень диссоциации электролита с константой диссоциации. По определению степень диссоциации α есть отношение числа продиссоциировавших молекул (c_+/p или c_-/q) к полному числу молекул в отсутствие диссоциации, согласно чему имеем в двух вариантах

$$\alpha = \frac{\frac{c_+}{p}}{c + \frac{c_+}{p}} = \frac{1}{1 + p \frac{c}{c_+}}, \quad \alpha = \frac{\frac{c_-}{q}}{c + \frac{c_-}{q}} = \frac{1}{1 + q \frac{c}{c_-}}. \quad (25.6)$$

Выражая концентрации c_+ и c_- из этих соотношений, получаем

$$c_+ = \frac{\alpha p c}{1 - \alpha}, \quad c_- = \frac{\alpha q c}{1 - \alpha}.$$

Пусть c_0 — общая концентрация электролита в растворе, т. е. число молей электролита (отнесенное к объему раствора), которое было взято для образования раствора, и которая совпадает с концентрацией электролита в отсутствие диссоциации, первоначально стоящей в знаменателе в (25.5). Тогда

$$c_+ = \alpha p c_0, \quad c_- = \alpha q c_0, \quad c = c_0(1 - \alpha).$$

Подставляя в (25.5), получаем окончательно для константы диссоциации выражение

$$K_D = p^p q^q \frac{\alpha^{p+q}}{1 - \alpha} c_0^{p+q-1}.$$

³Использован символ водного раствора, но можно подразумевать любой растворитель.

В частном случае электролита NaCl и ему подобных ($p = q = 1$) формула упрощается и принимает вид

$$K_D = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c_0.$$

При рассмотрении коллигативных свойств сильно разбавленных растворов нелегких веществ (см. гл. 23) было установлено, что эффекты, вызываемые данными явлениями (понижение точки плавления, повышение точки кипения, осмотическое давление), определяются только количеством растворенного вещества и не зависят от его химической природы. Из этого вытекает, что если растворено несколько веществ, то следует принимать во внимание их суммарную концентрацию, чем и обусловлено название данной группы свойств. В случае электролита растворение даже одного вещества приводит к возникновению в растворе частиц сразу нескольких сортов. Так 1 моль соли CaCl_2 (сильный электролит) дает в водном растворе 1 моль катионов Ca^{2+} и 1 моль анионов Cl^- , всего 3 моль частиц. Каждый сорт частиц вносит аддитивный вклад в коллигативные эффекты. Это учитывается введением *изотонического коэффициента* i в соответствующие формулы:

$$\Delta T_{\text{пл}} = -iK_m, \quad \Delta T_{\text{кип}} = iE_m, \quad \pi = iRTc.$$

Пусть степень диссоциации электролита равна α . Тогда при номинальной концентрации раствора c_0 суммарная концентрация частиц в растворе есть $c + c_+ + c_- = [(1 - \alpha) + \alpha(p + q)]c_0 = ic_0$, откуда получаем

$$i = 1 + \alpha(p + q - 1).$$

Для сильного электролита ($\alpha \approx 1$) имеем в частности $i = p + q$.

§ 25.2. ХИМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И АКТИВНОСТИ ИОНОВ

В растворе электролита M_pX_q имеется четыре составляющих: растворитель S, нейтральные частицы M_pX_q и заряженные частицы M^+ и X^- . В обычных условиях раствор электрически нейтральный, так что числа молей составляющих или их концентрации связаны двумя условиями, одно из которых уравнение химической реакции (25.2), а другое — условие электронейтральности

$$z_+c_+ + z_-c_- = 0, \quad qc_+ - pc_- = 0.$$

Число компонентов в системе, следовательно, равно 2.

Электрическая нейтральность раствора не является строго обязательным условием. Можно представить себе, что в раствор извне независимо вводятся ионы, например, в результате обработки ионным пучком. В этом случае раствор как целое мог бы иметь электрический заряд. В дальнейшем мы узнаем, что избыточный заряд имеет тенденцию сосредотачиваться вблизи внешней поверхности раствора. В задачах химической термодинамики и электрохимии условие электронейтральности выполняется с очень высокой точностью.

Даже относительно слабые растворы электролитов отличаются от идеальных (в смысле Генри) из-за наличия дальнедействующих электрических сил (подробнее см. § 25.3). Рассматривая уравнение (25.3) как реакцию, и применяя к ней условие химического равновесия (см. § 24.1)

$$\mu(M_pX_q) = p\mu_+ + q\mu_-, \quad (25.7)$$

можно ввести активности и коэффициенты активности для описания вклада нейтральных и заряженных составляющих в термодинамические функции раствора. С одной стороны, для растворенного электролита

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a. \quad (25.8)$$

С другой стороны, мы вправе записать:

$$\mu_+ = \mu_+^\circ + RT \ln a_+, \quad (25.9)$$

$$\mu_- = \mu_-^\circ + RT \ln a_-. \quad (25.10)$$

Это формальное введение активностей ионов, которые не являются независимыми, так что вклад катионов нельзя отделить от вклада анионов. На основании (25.7) имеем

$$\mu = \underbrace{p\mu_+^\circ + q\mu_-^\circ}_{\mu_{mp}^\circ x_q} + RT \ln \underbrace{a_+^p a_-^q}_{a_{mp} x_q}.$$

Как видно, сравнение с (25.8) дает связь между активностями ионов и общей (обычной) активностью электролита в растворе:

$$a = a_+^p a_-^q.$$

Удобно ввести *средние ионные активности* согласно определению

$$a_{\pm}^{p+q} = a_+^p a_-^q \Rightarrow a_{\pm} = (a_+^p a_-^q)^{\frac{1}{p+q}},$$

чтобы через них выражать химические потенциалы как растворенного электролита в целом, так и отдельных ионных составляющих. Очевидно, что

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a_{\pm}^{p+q}. \quad (25.11)$$

При данном выше определении $a_{\pm}$ химические потенциалы ионов отличаются только начальными (стандартными) значениями и имеют такой же вид, как в формулах (25.9), (25.10), если «индивидуальные» активности заменить средними. Чтобы это показать, проделаем следующие преобразования с (25.11):

$$\mu = p\mu_+^\circ + q\mu_-^\circ + (p+q)RT \ln a_{\pm} = p \underbrace{(\mu_+^\circ + RT \ln a_{\pm})}_{\mu_+} + q \underbrace{(\mu_-^\circ + RT \ln a_{\pm})}_{\mu_-},$$

т. е. получаем искомые формулы

$$\mu_+ = \mu_+^\circ + RT \ln a_{\pm}, \quad (25.12)$$

$$\mu_- = \mu_-^\circ + RT \ln a_{\pm}. \quad (25.13)$$

В термодинамике растворов электролитов и электрохимии концентрации принято выражать в моляльностях m_i (см. гл. 23). Под символом m (без индекса) будем понимать общую моляльность, т. е. число молей электролита, добавленного в 1 кг растворителя. Если электролит *сильный*, то $m_+ = pm$, $m_- = qm$. Как и в обычных растворах, можно ввести коэффициенты активности отдельных ионов и написать $a_+ = \gamma_+ m_+$, $a_- = \gamma_- m_-$. Однако средней активности должен соответствовать *средний ионный коэффициент активности* $\gamma_{\pm}$, являющийся единой величиной,

описывающей отклонение раствора от идеального. Для химического потенциала растворенного вещества имеем

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln(\gamma_+ m_+)^p (\gamma_- m_-)^q = \mu^\circ + RT \ln \underbrace{\gamma_+^p \gamma_-^q}_{\gamma_{\pm}^{p+q}} p^p q^q m^{p+q} = \mu^\circ + RT \ln a_{\pm}^{p+q}.$$

Сравнивая с (25.11), находим

$$a_{\pm} = a_+ = a_- = (p^p q^q)^{\frac{1}{p+q}} \gamma_{\pm} m \Rightarrow a = p^p q^q (\gamma_{\pm} m)^{p+q}.$$

Для химических потенциалов отдельных ионов из (25.12), (25.13) получаем

$$\begin{aligned} \mu_+ &= \mu_+^\circ + RT \ln(p^p q^q)^{\frac{1}{p+q}} + RT \ln m + RT \ln \gamma_{\pm}, \\ \mu_- &= \mu_-^\circ + RT \ln(p^p q^q)^{\frac{1}{p+q}} + RT \ln m + RT \ln \gamma_{\pm}. \end{aligned}$$

Выпишем некоторые из приведенных выше формул для важного частного случая электролита МХ состава 1 : 1 ($p = q = 1$, $m = m_+ = m_-$):

$$\begin{aligned} a_+ &= a_- = a_{\pm} = \sqrt{a_+ a_-} = \gamma_{\pm} m, \quad a = (\gamma_{\pm} m)^2, \quad \gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \gamma_-}, \\ \mu &= \mu^\circ + RT \ln a_{\pm}^2 = \mu^\circ + RT \ln m^2 + RT \ln \gamma_{\pm}^2, \\ \mu_+ &= \mu_+^\circ + RT \ln m + RT \ln \gamma_{\pm}, \\ \mu_- &= \mu_-^\circ + RT \ln m + RT \ln \gamma_{\pm}. \end{aligned}$$

Таким образом, задача изучения термодинамических свойств бинарных растворов электролитов, например, таких как растворимость, константы диссоциации или константы равновесия химических реакций с участием заряженных частиц, сводится к нахождению среднего ионного коэффициента активности $\gamma_{\pm}$ как функции концентрации (m), температуры и давления. Последнее, как мы все время подчеркиваем, не имеет большого значения для конденсированных растворов при обычных условиях.

Коэффициенты активности можно рассчитать на основе измерений различных величин, включая упругость пара, осмотическое давление, понижение точки замерзания и повышение точки кипения раствора, электродвижущие силы (ЭДС).

Существует достаточно общий метод расчета коэффициентов активности электролитов, разработанный Дебаем и Хюккелем (1923 г.). Применимость метода ограничена небольшими концентрациями, но его сильной стороной является универсальность, т. е. независимость от химической природы электролита. С учетом дополнительных поправок метод дает неплохие результаты для первого приближения. Метод Дебая-Хюккеля учитывает отклонения раствора от закона Генри, возникающие благодаря корреляции пространственного распределения зарядов, находящихся в окружении молекул растворителя, но взаимодействующих между собой посредством электрического поля. Метод Дебая-Хюккеля применим также для расчета термодинамических величин классической плазмы. Ниже приведем без вывода результат, даваемый данным методом применительно к сильным электролитам ($\alpha \approx 1$):

$$\ln \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| \cdot \frac{e^2 N_A}{8 \pi \epsilon \epsilon_0 R T \epsilon_D}. \quad (25.14)$$

В этой формуле z_+ и z_- — зарядовые числа ионов, N_A — число Авогадро, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость чистого растворителя, r_D — *дебаевский радиус*

экранирования, называемый также *радиусом ионной атмосферы*, создаваемой вокруг каждого иона избытком заряда ионов противоположного знака. Формула для него имеет вид (ρ — плотность чистого растворителя),

$$r_D = \frac{1}{eN_A} \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 RT}{\rho I}}.$$

Дебаевский радиус зависит от концентрации раствора через *ионную силу*

$$I = \frac{1}{2}(z_+^2 m_+ + z_-^2 m_-), \quad (25.15)$$

где m_+ и m_- — моляльности ионов.

Из того факта, что значение логарифма в (25.14) отрицательно, следует, что коэффициент активности электролита в *разбавленных* растворах всегда меньше единицы. Для расчетов активностей в водных растворах при комнатной температуре удобно иметь практическую формулу:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot |z_+ z_-| \cdot \sqrt{I}. \quad (25.16)$$

Если учесть размер ионов (r_i), то формулу (25.14) можно уточнить:

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{A}{1 + \frac{r_i}{r_D}} \sqrt{I}, \quad (25.17)$$

где за A обозначен множитель, содержащий константы. Безразмерным параметром, определяющим степень отклонения от теории Дебая–Хюккеля, является отношение r_i/r_D .

На рис. 25.1 показан пример зависимости (25.17) в сравнении с теорией Дебая–Хюккеля. Числовые значения взяты для водного раствора состава 1,1-валентного электролита при температуре 300 К. Средний ионный радиус принят равным 6 Å. Как видно из формулы (25.14), простая теория дает линейную зависимость от корня квадратного из ионной силы. Усовершенствованная теория ведет к отклонению от прямой в сторону увеличения коэффициентов активности, но при этом они остаются меньшими единицы. В области больших концентраций обе теории перестают давать качественно правильную зависимость. На рис. 25.2 в тех же

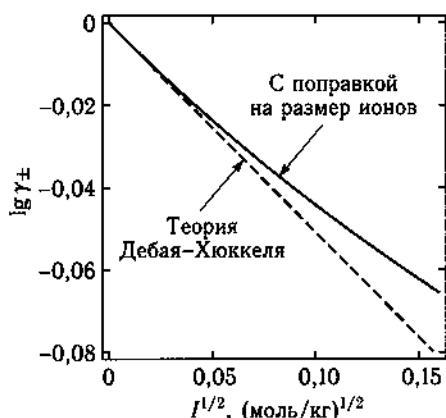


Рис. 25.1. Учет конечных размеров ионов ведет к увеличению коэффициентов активности

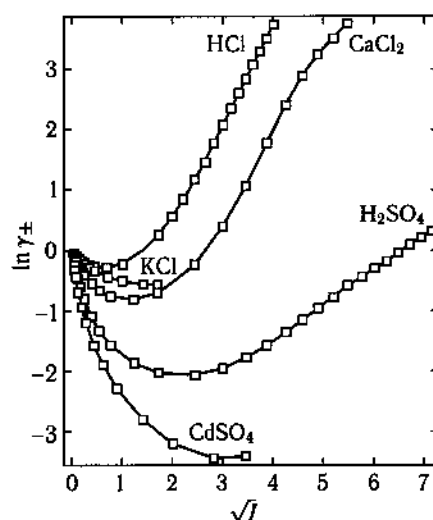
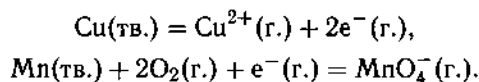


Рис. 25.2. Средние ионные коэффициенты активности ряда сильных электролитов в водных растворах при 25°C. Ионная сила 1,1-электролита равна его моляльности m , 1,2-электролита — $3m$, 2,2-электролита — $4m$

координатах приведены опытные коэффициенты активности во всем диапазоне измерений. Обратим внимание, что диапазон переменной на оси абсцисс рис. 25.1 отвечает лишь самым начальным участкам экспериментальных графиков. Следует отметить также, что при высоких концентрациях электролита коэффициенты активности ионов могут быть значительно больше единицы. Например, для LiCl при $m = 20$ моль $\cdot$ кг $^{-1}$ величина $\gamma_{\pm}$ составляет около 60.

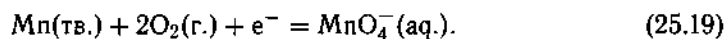
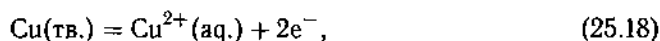
§ 25.3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ИОНОВ В РАСТВОРЕ

Для индивидуальных заряженных соединений стандартные функции образования $\Delta_f Y^\circ$ ($Y = U, H, F, G, S$ и т. п.) определяются по тем же правилам, что и для нейтральных, т. е. как изменение соответствующей величины в реакции образования из чистых простых веществ в своих стандартных состояниях. Однако из-за наличия заряда в записи реакции неизбежно появление электрона. Так для реакции образования газообразного катиона меди Cu^{2+} и перманганат-иона MnO_4^- следует записать

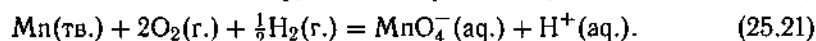
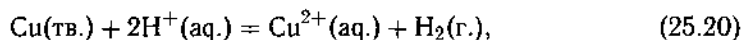


Электрон не является веществом, но в реакциях образования играет роль простого вещества, так что ему приписываются нулевые стандартные функции образования при любой температуре. Стандартное состояние газообразного электрона устанавливается в виде воображаемого идеального газа при давлении 1 атм, как и для всех газов вообще. Вместе с тем, изменение энтальпии электронного газа, отсчитываемое от состояния с выбранной температурой (обычно 0 К или 298,15 К) и выражаемое функциями $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ или $H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$, отнюдь не равно нулю. Также отлична от нуля абсолютная энтропия $S^\circ(T)$. Эти обстоятельства надо учитывать, например, при пересчете энтальпии или энергии Гиббса образования иона от одной температуры к другой.

Для ионов в растворе (для определенности имеем в виду водный раствор), где они гидратированы, термодинамические функции являются по существу парциальными мольными величинами, а реакции образования таких ионов из элементов можно представить уравнениями



При этом возникают две трудности. Во-первых, в растворах всегда присутствуют оба типа ионов (положительные и отрицательные), поэтому экспериментальных методов определения изменений термодинамических величин для отдельных реакций типа (25.18) или (25.19) не существует. Во-вторых, появляется проблема выбора состояния электрона. Обе трудности можно обойти, если сравнивать термодинамические характеристики образования ионов с таковыми для образования гидратированных протонов из газообразного молекулярного водорода. Другими словами, вместо реакций (25.18), (25.19) рассматривают реакции



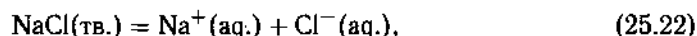
Для таких реакций изменения термодинамических функций можно измерить экспериментально. Стандартное состояние гидратированного иона определяется как состояние в *гипотетическом* идеальном (по Генри) растворе единичной моляльности при давлении 1 атм. В указанном воображаемом состоянии ионы окружены только молекулами воды и не взаимодействуют друг с другом, несмотря на большую концентрацию ($m = 1$). Именно это обстоятельство обеспечивает гипотетическое выполнение закона Генри. В определяемом таким образом состоянии парциальная молярная энтальпия растворенного вещества та же, что и в бесконечно разбавленном реальном растворе.

Применительно к величинам $\Delta_f H^\circ$ для ионов в воде данное выше определение эквивалентно условию, приписывающему нулевые значения энтальпии образования гидратированного протона при всех температурах:

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}^+, \text{aq.}) \equiv 0.$$

В справочниках по термодинамическим свойствам веществ для ионов в водном состоянии приводятся величины энтальпии, полученные именно при данном предположении. Определение, согласно которому $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2, \text{г.}) \equiv 0$, остается при этом в силе. Тем самым вводится новый дополнительный уровень отсчета энергии, чего не требовалось в случае газообразных ионов.

Рассмотрим на примере NaCl, как можно обосновать введение энтропии ионов определенного сорта (т. е. определенного знака) в растворе. При насыщении раствора устанавливается равновесие



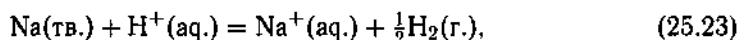
для которого

$$\Delta_{\text{sol}} G^\circ = -RT \ln a_+ a_- = -RT \ln a_{\pm}^2 = -RT \ln m^2 \gamma_{\pm}^2.$$

Символом m обозначена моляльность хлорида натрия. Измеряя растворимость соли и используя данные по средним ионным коэффициентам активности $\gamma_{\pm}$ (опытные или рассчитанные), можно определить энергию Гиббса растворения. Комбинация с калориметрическими измерениями теплоты растворения, дающими величину $\Delta_{\text{sol}} H^\circ$, приведет к стандартной энтропии процесса (25.22). Стандартная энтропия твердого хлорида натрия может быть определена с помощью измерений теплоемкости кристалла NaCl. В результате получим сумму стандартных молярных энтропий ионов Na^+ и Cl^- . Однако разделение этой суммы на две составляющие, характеризующие отдельно катионы и анионы, наталкивается на те же трудности, что и в случае с функциями образования, предопределяя необходимость приписать условную энтропию какому-либо одному иону. Снова в качестве вещества отсчета используют гидратированные ионы водорода, и по определению *при всех температурах* полагают

$$S_m^\circ(\text{H}^+, \text{aq.}) \equiv 0.$$

Тогда для процесса, отвечающего образованию катионов натрия в воде,

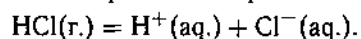


величина $\Delta_r S^\circ$ с учетом абсолютной энтропии газообразного водорода и металлического натрия дает молярную энтропию гидратированного катиона натрия. Для

Таблица 25.1. Термодинамические свойства некоторых гидратированных ионов при 298,15 К

Ион	$\Delta_f H^\circ$, кДж · моль ⁻¹	$\Delta_f G^\circ$, кДж · моль ⁻¹	$\Delta_f S^\circ$, Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹	S_m° , Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹
H ⁺	0	0	0	0
Li ⁺	-278,45	-292,86	+48,33	+11,30
Na ⁺	-240,30	-261,90	+72,40	+58,41
K ⁺	-252,17	-282,62	+102,13	+101,04
Rb ⁺	-251,12	-283,61	+108,97	+120,46
Cs ⁺	-258,04	-291,70	+112,90	+132,80
Ca ²⁺	-542,66	-552,70	+33,67	-55,23
Al ³⁺	-529,69	-489,80	-133,79	-301,25
Fe ²⁺	-87,86	-84,88	-9,99	-113,39
Cr ³⁺	-235,98	-223,06	-43,33	-215,48
[Cu(NH ₃) ₂] ²⁺	-140,21	-30,50	-367,97	+117,74
OH ⁻	-230,02	-157,35	-243,74	-10,71
F ⁻	-333,84	-279,99	-180,61	-14,02
Cl ⁻	-167,07	-131,29	-120,01	+56,74
Br ⁻	-121,50	-104,04	-58,56	+82,84
I ⁻	-56,90	-51,94	-16,64	+106,69
S ²⁻	+32,64	+85,40	-176,96	-14,52
SO ₄ ²⁻	-909,26	-743,99	-554,32	+18,20
CN ⁻	+150,62	+171,58	-70,30	+96,45
CH ₃ COO ⁻	-485,64	-369,37	-389,97	+87,58
HCO ₃ ⁻	-691,28	-586,56	-351,23	+92,57
Cr ₂ O ₇ ²⁻	-1490,93	-1295,62	-665,13	+270,39

аниона Cl⁻(aq.) данную величину можно получить непосредственно, рассматривая процесс растворения в воде газообразного хлорида водорода



Подобные измерения и расчеты позволяют установить согласованную систему термодинамических функций образования сольватированных ионов. Некоторые данные для водных растворов приведены в табл. 25.1. При этом надо помнить, что энтропия образования иона и ее абсолютное значение — разные величины. При расчете одной величины через другую необходимо учитывать абсолютные энтропии простых веществ, в том числе газообразного водорода, входящих в реакции образования вида (25.20) или (25.21). Проиллюстрируем это на примере натрия. Согласно реакции (25.23) записываем при температуре 298,15 К в единицах Дж · моль⁻¹ · К⁻¹:

$$\begin{aligned} \Delta_f S^\circ(\text{Na}^+, \text{aq.}) &= S^\circ(\text{Na}^+, \text{aq.}) + \frac{1}{2}S^\circ(\text{H}_2, \text{г.}) - S^\circ(\text{Na, тв.}) - S^\circ(\text{H}^+, \text{aq.}) = \\ &= 58,41 + 0,5 \cdot 130,57 - 51,30 - 0,00 = 72,40. \end{aligned}$$

При описанных соглашениях для любой реакции с участием ионов в растворе, сбалансированной по заряду, справедливы обычные соотношения между функциями образования соединений и изменением соответствующей величины в реакции:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= (\sum \Delta_f H^\circ)_{\text{продукты}} - (\sum \Delta_f H^\circ)_{\text{реагенты}}, \\ \Delta_r G^\circ &= (\sum \Delta_f G^\circ)_{\text{продукты}} - (\sum \Delta_f G^\circ)_{\text{реагенты}}, \\ \Delta_r S^\circ &= (\sum \Delta_f S^\circ)_{\text{продукты}} - (\sum \Delta_f S^\circ)_{\text{реагенты}} = (\sum S^\circ)_{\text{продукты}} - (\sum S^\circ)_{\text{реагенты}}. \end{aligned}$$

§ 25.4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ

Одним из важнейших факторов, влияющих на процесс растворения любого электролита, в частности на его тепловой эффект, является гидратация ионов, сопровождающаяся высвобождением большого количества энергии. Для ионных кристаллов без этого была бы невозможна компенсация энергетических затрат на неизбежное при растворении разъединение ионов, составляющих ионный кристалл. Эта энергия (энергия кристаллической решетки $L_T = \Delta_L U^\circ$, см. § 18.8) сильно зависит от заряда катиона, но почти никогда не бывает меньше $500 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Типичные же значения лежат в диапазоне $1000\text{--}2000 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Для газообразных электролитов, например HCl , энергия требуется для гетеролитической диссоциации отдельных молекул (на катионы и анионы). Разумеется, при растворении вклад в энергию гидратации вносят ионы обоих знаков. В дальнейшем будет рассмотрена проблема разделения этих вкладов.

Если растворение протекает при постоянстве давления, то вместо энергии удобно говорить об энтальпии процессов. На рис. 25.3 представлен простейший термодинамический цикл для образования раствора твердой ионной соли M_pX_q , из которого следует соотношение

$$\Delta_{\text{sol}} H^\circ = \Delta_L H^\circ + \Delta_{\text{hyd}} H^\circ \quad (25.24)$$

и аналогичные соотношения для изменений энтропии и энергии Гиббса. Энтальпия растворения при $P = \text{const}$ непосредственно дает тепловой эффект процесса. Первое слагаемое в (25.24) представляет собой энтальпию кристаллической решетки, которая связана с энергией уравнением

$$\Delta_L H^\circ = \Delta_L U^\circ + P \Delta_L V^\circ = \Delta_L U^\circ + \Delta_L (PV)^\circ = L_T + (p + q)RT.$$

Величина $\Delta_L H^\circ$ может быть названа также энтальпией сублимации кристалла в виде ионов. Очевидно, что подавляющий вклад в изменение объема системы при сублимации вносит образование газообразных ионов, поэтому молярным объемом кристалла можно пренебречь.

Растворимость соли, определяемая термодинамической константой растворимости K_{sol} , выраженной через активности ионов, зависит не только от энергетического, но и от энтропийного фактора:

$$\Delta_{\text{sol}} G^\circ = \Delta_{\text{sol}} H^\circ - T \Delta_{\text{sol}} S^\circ = -RT \ln K_{\text{sol}} = -RT \ln a_+^p a_-^q. \quad (25.25)$$

В разбавленных растворах в первом приближении $K_{\text{sol}} \approx K_{\text{пр}}$, где произведение растворимости выражено через моляльности. Если продукты растворения, к которым относится K_{sol} , преобладают в растворе, то константу $K_{\text{пр}}$ можно использовать для оценки растворимости соли. Величины $K_{\text{пр}}$ для ряда солей приведены в табл. 25.2 и в табл. П.5 приложения. Более обширные данные можно найти в приложениях (см. табл. П.3). Следует заметить, что в силу логарифмической зависимости в формуле (25.25) растворимость очень чувствительна к изменению энергии Гиббса растворения. Нетрудно подсчитать, что разности $10 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ в величине $\Delta_{\text{sol}} G^\circ$

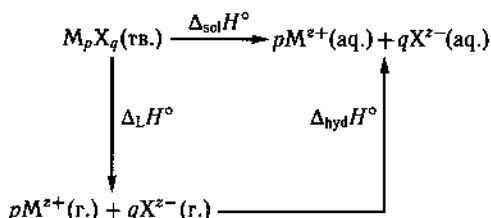


Рис. 25.3. Термодинамический цикл для растворения ионной соли в воде

представляет собой энтальпию кристаллической решетки, которая связана с энергией уравнением

между двумя солями вполне достаточно, чтобы в практическом плане одна соль считалась растворимой, а другая — нерастворимой. Отсюда вытекает, что теоретические оценки энергетических характеристик растворения, всегда делаемые с недостаточно высокой точностью, легко могут привести к ошибочным выводам в отношении растворимости.

Таблица 25.2. Произведения растворимости некоторых твердых солей в воде при 25 °С

Соль	$K_{\text{пр.}}$ (моль/л) ^{у*}	Соль	$K_{\text{пр.}}$ (моль/л) ^{у*}	Соль	$K_{\text{пр.}}$ (моль/л) ^{у*}
AgCl	$1,7 \cdot 10^{-10}$	BaSO ₄	$1,0 \cdot 10^{-10}$	Hg ₂ Cl ₂	$1,2 \cdot 10^{-18}$
AgBr	$4,8 \cdot 10^{-13}$	CaSO ₄	$1,7 \cdot 10^{-5}$	PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$
AgI	$8,1 \cdot 10^{-17}$	CaCO ₃	$3,7 \cdot 10^{-9}$	PbBr ₂	$4,5 \cdot 10^{-6}$
AgBrO ₃	$6,1 \cdot 10^{-5}$	Ca(OH) ₂	$6,1 \cdot 10^{-6}$	PbI ₂	$8,2 \cdot 10^{-9}$
Ag ₂ S	$4,2 \cdot 10^{-50}$	Fe(OH) ₂	$1,6 \cdot 10^{-15}$	ZnS	$1,9 \cdot 10^{-22}$

*у = р + q.

Таблица 25.3. Величины $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$, $\Delta_{\text{sol}}G^\circ$ (кДж·моль⁻¹) и $\Delta_{\text{sol}}S^\circ$ (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) для некоторых солей и оснований щелочных металлов и кальция

	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	OH ⁻	SO ₄ ²⁻
Li ⁺	6,0* 17,4** -38,4***	-37,0 -39,6 8,8	-48,8 -54,8 20,1	-62,2 -71,5 31,3	-23,6 -11,0 -42,1	-30,2 -8,4 -72,0
Na ⁺	2,5 4,5 -6,7	3,9 -8,9 43,0	-0,6 -16,8 54,3	-7,6 -27,4 66,5	-44,4 -39,5 -16,7	-2,0 2,3 -14,4
K ⁺	-16,1 -22,2 20,6	17,3 -5,2 75,2	19,8 -6,5 88,0	20,2 -10,1 101,7	-57,6 -61,1 11,5	24,1 10,7 44,9
Rb ⁺	-25,3 -33,8 28,8	17,0 -7,4 82,0	22,2 -5,6 93,2	25,6 -6,7 108,4	-62,3 -67,7 17,8	42,4 6,0 122,2
Cs ⁺	-34,8 -42,5 25,9	17,2 -9,2 88,5	26,0 -4,6 102,7	33,2 -1,8 117,4	-71,5 -77,5 20,2	17,6 -4,0 72,2
Ca ²⁺	17,7 62,9 -151,7	-81 -66,0 -50,2	-101,9 -96,0 -19,7	-120,1 -123,9 12,9	-16,8 30,9 -160,0	-17,9 25,0 -143,9

*Энтальпия, **энергия Гиббса, ***энтропия.

Для многих химических реакций вклад изменения энтропии в изменение энергии Гиббса незначителен, особенно при комнатной температуре. С увеличением температуры этот вклад, разумеется, растет. Существует даже точка зрения, согласно которой химические процессы с относительно большой величиной $T\Delta_r S$ следует относить к высокотемпературной химии. Растворение ионных солей обычно сопровождается небольшим тепловым эффектом, а значит, небольшим изменением энтальпии, причем $\Delta_{\text{sol}}H$. Следовательно, пренебрежение энтропийным членом в (25.25) недопустимо. Более того, благоприятный энтропийный фактор зачастую

обуславливает способность к растворению, поскольку многие соли, например NaCl, растворяются с поглощением теплоты (табл. 25.3). Благодаря логарифмической зависимости от атомных масс в формуле (19.27) энтропии твердых солей отличаются относительно мало (см. табл. 19.2), в то время как энтропии ионов сильно зависят от размеров и заряда (табл. 25.1). Чем меньше размер иона и больше его заряд, тем сильнее упорядочение молекул растворителя при сольватации вследствие более сильного электрического поля, что является фактором резкого уменьшения энтропии ионов. Следовательно, с уменьшением размера и увеличением заряда ионов, образующихся при растворении, энтропия растворения становится все более отрицательной, и растворимость падает. Таким образом, для теоретического исследования растворения и растворимости должна рассматриваться именно энергия Гиббса процесса.

Энергия Гиббса кристаллической решетки. Для определения энтальпийного вклада в энергию Гиббса кристаллической решетки, который можно называть также энтальпией сублимации кристалла в виде ионов, используем уравнение Капустинского (16.3). Тогда (обозначения см. в § 18.8)

$$\Delta_L G^\circ = L_{298}(M_p X_q) + (p+q)RT - T\Delta_L S^\circ = W(p+q) \frac{z_+ z_-}{r_+ + r_-} + (p+q)RT - T\Delta_L S^\circ. \quad (25.26)$$

Здесь мы пренебрегли различием между L_0 и L_{298} . Энтропия сублимации кристалла при невысоких температурах (при которых обычно имеют дело с растворами) может быть с достаточной точностью оценена на основе эмпирических правил для энтропии твердых тел и газов. Эти вопросы рассмотрены в § 19.6. Согласно формуле (19.27) для стандартной энтропии твердой соли можем записать

$$S_{298}^\circ(M_p X_q, \text{тв.}) = \frac{3}{2} R \ln[A_r(M)^p A_r(X)^q] - 3,9(p+q) \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}, \quad (25.27)$$

где $A_r(M)$ и $A_r(X)$ — относительные атомные массы M и X . Для индивидуальных газообразных ионов хорошим приближением может служить формула Сакура-Тетроде (19.22). Для газа из ионов определенного сорта в стандартном состоянии (идеальный газ при давлении 1 атм) и температуры 298,15 К она имеет вид

$$S^\circ(\text{г.}) = \frac{3}{2} R \ln A_r + 108,7 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}, \quad (25.28)$$

Как известно в этом приближении фактически берется вклад в энтропию только поступательного движения частиц. Для газа, состоящего из p моль катионов и q моль анионов, имеем

$$S_{298}^\circ(M_p X_q, \text{г.}) = \frac{3}{2} R \ln[A_r(M)^p A_r(X)^q] + 108,7(p+q) \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Таким образом, вычитая (25.27) из (25.28), для молярной энтропии сублимации кристалла получаем очень простую оценку

$$\Delta_L S^\circ = 112,6(p+q) \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \quad (25.29)$$

Подставив это выражение и температуру 298,15 К в формулу (25.26), окончательно находим энергию Гиббса кристаллической решетки:

$$\Delta_L G^\circ = W(p+q) \frac{z_+ z_-}{r_+ + r_-} - 31,1(p+q) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \quad (25.30)$$

Напомним, что данный результат получен в предположении, что сублимация кристалла M_pX_q происходит в виде одноатомных ионов.

Энергии Гиббса кристаллических решеток галогенидов щелочных металлов приведены в табл. 25.4. Подчеркнем, что эти значения рассчитаны не по формуле (25.30), и вообще не по ионной модели, а согласно реакции $MX(\text{тв.}) = M^+(\text{г.}) + X^-(\text{г.})$ на основе справочных данных для величин $\Delta_f G^\circ$ твердых соединений и соответствующих газообразных ионов. О степени согласования с ионной моделью можно судить по примеру с NaCl: формула (25.30) дает $703 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ в сравнении со значением $719 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ в таблице.

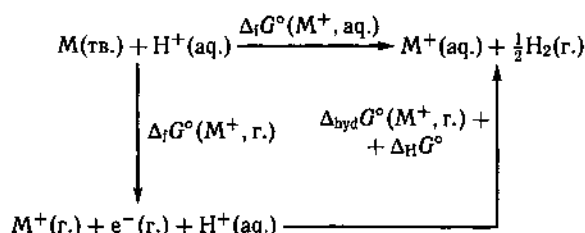
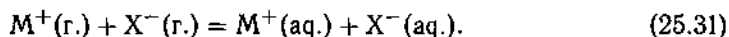


Рис. 25.4. Термодинамический цикл, связывающий энергию Гиббса гидратации с другими величинами

Таблица 25.4. Значения $\Delta_f G^\circ$ для галогенидов щелочных металлов при 298,15 К (кДж · моль⁻¹)

	Li	Na	K	Rb	Cs
F	976,5	858,8	759,2	725,5	694,1
Cl	792,9	718,9	649,7	625,4	600,9
Br	751,6	684,8	622,3	601,0	579,3
I	699,7	639,0	583,4	564,7	546,9

Энергия Гиббса гидратации ионов. В процессе растворения ионных соединений гидратация ионов противоположного знака всегда происходит совместно. При разделении процесса на составляющие согласно термодинамическому циклу на рис. 25.4 гидратация для галогенидов щелочных металлов MX соответствует реакции



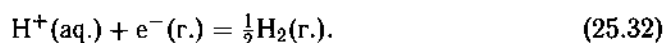
Термодинамические характеристики этой реакции можно определить экспериментально, если известны экспериментальные значения функций образования газообразных ионов. В табл. 25.5 приведены значения $\Delta_{\text{hyd}} G^\circ$ некоторых реакций данного типа, рассчитанные с помощью энергий Гиббса образования гидратированных ионов M^+ и X^- из табл. 25.1.

Таблица 25.5. Стандартные энергии Гиббса гидратации по реакции (25.31) для галогенидов щелочных металлов при 298,15 К (кДж · моль⁻¹)

	Li	Na	K	Rb	Cs
F	-959,1	-854,3	-781,4	-759,4	-736,6
Cl	-832,6	-727,8	-654,9	-632,8	-610,1
Br	-806,4	-701,6	-628,7	-606,7	-583,9
I	-771,2	-666,4	-593,5	-571,5	-548,7

Обратим внимание, что разности в величинах $\Delta_{\text{hyd}}G^\circ$ в рядах $\text{MF} \rightarrow \text{MCl} \rightarrow \text{MBr} \rightarrow \text{MI}$ при изменении M постоянны с очень большой точностью. Для $\text{MF} \rightarrow \text{MCl}$, например, она всюду равна $126,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Аналогичное постоянство имеет место в рядах $\text{LiX} \rightarrow \text{NaX} \rightarrow \text{KX} \rightarrow \text{RbX} \rightarrow \text{CsX}$ при изменении X . Это обстоятельство отражает проверенный на опыте факт, что в разбавленных растворах термодинамические свойства ионов одного сорта почти не зависят от присутствия (и свойств) других ионов, а значит, энергии гидратации аддитивны в отношении катионов и анионов. Ситуация вполне аналогична той, которая складывается при попытках приписать индивидуальные кристаллические радиусы катионам и анионам на основании структурных данных по межъядерным расстояниям в решетке. Проблема состоит в разделении этого расстояния r_0 на сумму двух радиусов. То, что это имеет смысл делать, основывается на примерном постоянстве разностей радиусов в кристаллах различных ионных соединений, например, $r_0(\text{MCl}) - r_0(\text{MF})$ при изменении катиона M^+ . Другими словами, радиус иона представляется величиной, с известной точностью характеризующей сам ион независимо от соединения, в которое он входит.

Таким образом, понятие об изменении энтальпии, энтропии и энергии Гиббса при гидратации индивидуальных ионов, т. е. в процессе $\text{A}^\pm(\text{г.}) \rightarrow \text{A}^\pm(\text{aq.})$, является полезным. При этом не имеет смысла приписывать одному выбранному иону определенному произвольную величину, как это делалось для функций образования ионов в растворах, хотя таким способом всегда можно воспроизвести опытные данные по совместной гидратации ионов противоположного знака. Если мы отказываемся от этого, то выполнение поставленной задачи неизбежно связано с независимым установлением «истинной» величины энергии гидратации какого-нибудь газообразного иона, например протона. Из цикла на рис. 25.4 вытекает, что проблема может быть переформулирована следующим образом: надо теоретически, на основе некоторых модельных представлений найти абсолютное значение $\Delta_{\text{f}}G^\circ$ или $\Delta_{\text{f}}H^\circ$ для процесса



Оператор этой реакции будем обозначать символом Δ_{H} . Согласно циклу

$$\Delta_{\text{hyd}}G^\circ(\text{M}^+) = \Delta_{\text{f}}G^\circ(\text{M}^+, \text{aq.}) - \Delta_{\text{f}}G^\circ(\text{M}^+, \text{г.}) - \Delta_{\text{H}}G^\circ. \quad (25.33)$$

Если $\text{M}^+ = \text{H}^+$, для гидратации протона имеем

$$\Delta_{\text{hyd}}G^\circ(\text{H}^+) = -\Delta_{\text{f}}G^\circ(\text{H}^+, \text{г.}) - \Delta_{\text{H}}G^\circ,$$

поскольку все функции образования гидратированного протона тождественно равны нулю по соглашению. Точно такие же соотношения можно написать и для энтальпии гидратации. Из сказанного видно, что задачи нахождения термодинамических величин для реакции (25.32) и гидратации протона эквивалентны. Стоит обратить внимание, что $\Delta_{\text{hyd}}G^\circ$ и другие аналогичные характеристики процесса гидратации вычисляются согласно (25.33) не привычным образом, как разность функций образования гидратированного (продукта реакции) и газообразного иона (исходного вещества), а с добавлением величины $\Delta_{\text{H}}G^\circ$. Это является нарушением правил, приведенных в конце § 25.3. Дело, однако, в том, что сейчас наше внимание сосредоточено на абсолютных величинах, связанных с гидратацией ионов, в то время как по соглашению о термодинамических стандартных величинах для

простых веществ, гидратированного протона и газообразного электрона все изменения в реакции (25.32) должны быть тождественно равны нулю.

Таблица 25.6. Стандартные термодинамические функции для водорода и электрона в различных состояниях

	$\Delta_f H^\circ$, кДж · моль ⁻¹	$\Delta_f G^\circ$, кДж · моль ⁻¹	S_m° , Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹
H ₂ (г.)	0	0	130,6
H ⁺ (г.)	1536,2	1517,0	108,8
H ⁺ (aq.)	0	0	0
e ⁻ (aq.)	-153,1	-156,9	13,0
e ⁻ (г.)	0	0	20,9

Не существует бесспорного способа получить значения $\Delta_H G^\circ$ или $\Delta_{\text{hyd}} G^\circ(\text{H}^+)$. В настоящее время имеется определенное согласие относительно того, что $\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{H}^+) = -1091$ кДж · моль⁻¹, чему соответствует $\Delta_H G^\circ = -458$ кДж · моль⁻¹. В таблице собраны данные, достаточные для взаимного пересчета величин, связанных с реакцией (25.32) и с процессом гидратации протона. Можно найти, например, что $\Delta_H H^\circ = -445$ кДж · моль⁻¹.

Формулу (25.32) легко обобщить на многозарядные катионы и анионы:

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{hyd}} G^\circ(M^{n+}) &= \Delta_f G^\circ(M^{n+}, \text{aq.}) - \Delta_f G^\circ(M^{n+}, \text{г.}) - n\Delta_H G^\circ, \\ \Delta_{\text{hyd}} G^\circ(X^{n-}) &= \Delta_f G^\circ(X^{n-}, \text{aq.}) - \Delta_f G^\circ(X^{n-}, \text{г.}) + n\Delta_H G^\circ.\end{aligned}$$

Аналогичным образом вычисляются энтальпии гидратации ионов. Некоторые результаты приведены в табл. 25.7. Расчет для многозарядных анионов сложного строения, таких как SO_4^{2-} и CO_3^{2-} , затруднен отсутствием данных по ионам в газовой фазе, часто из-за того, что такие анионы в свободном состоянии неустойчивы. По этой причине в таблицу вошли только одноатомные анионы.

Таблица 25.7. Стандартные энтальпии и энергии Гиббса гидратации некоторых ионов при 298,15 К (кДж · моль⁻¹)

Ион	$\Delta_{\text{hyd}} H^\circ$	$\Delta_{\text{hyd}} G^\circ$	Ион	$\Delta_{\text{hyd}} H^\circ$	$\Delta_{\text{hyd}} G^\circ$	Ион	$\Delta_{\text{hyd}} H^\circ$	$\Delta_{\text{hyd}} G^\circ$	Ион	$\Delta_{\text{hyd}} H^\circ$	$\Delta_{\text{hyd}} G^\circ$
H ⁺	-1091	-1059	Be ²⁺	-2486	-2407	Mn ²⁺	-1850	—	F ⁻	-523	-476
Li ⁺	-519	-483	Mg ²⁺	-1926	-1840	Fe ²⁺	-1951	—	Cl ⁻	-378	-349
Na ⁺	-405	-378	Ca ²⁺	-1579	-1517	Co ²⁺	-2010	—	Br ⁻	-347	-323
K ⁺	-321	-306	Sr ²⁺	-1447	-1389	Ni ²⁺	-2095	—	I ⁻	-307	-288
Rb ⁺	-296	-283	Ba ²⁺	-1309	-1261	Cu ²⁺	-2100	—	OH ⁻	-532	-477
Cs ⁺	-272	-261	Cr ²⁺	-1902	—	Zn ²⁺	-2047	—			

Подчеркнем еще раз, что значения, представленные в табл. 25.7, не могут быть определены экспериментально, в отличие от тех, которые даны в табл. 25.5, но полностью согласованы с последними. Все индивидуальные энтальпии и энергии гидратации являются отрицательными, что означает термодинамическую выгодность процесса. Поскольку $\Delta_{\text{hyd}} H$ совпадает при постоянном давлении с тепловым эффектом, гидратация представляет собой сильно экзотермический процесс. Из данных табл. 25.7 видно также влияние размера и заряда ионов на термодинамические характеристики гидратации: небольшие ионы, особенно с кратным зарядом, более сильно притягивают молекулы воды, что способствует увеличению тепловыделе-

ния и одновременно увеличивают абсолютную величину отрицательной энергии Гиббса. Интересно, что по некоторым модельным расчетам энтальпия гидратации электрона составляет около $-170 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Это говорит о том, что гидратированный электрон занимает в растворе непропорционально большой объем.

Энтропийный фактор при гидратации ионов действует в противоположном направлении. Иными словами, энтропия гидратации отрицательна, в чем легко убедиться простой комбинацией приведенных в таблице величин. Так, гидратация H^+ , Li^+ , Cs^+ , I^- и OH^- сопровождается *понижением* энтропии на 109, 122, 37, 62 и 183 $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ соответственно. Очевидно, что ионы малого размера с большим зарядом эффективнее упорядочивают растворитель вокруг себя, чем крупные однозарядные ионы вроде Cs^+ и I^- .

Модель Борна. Борн в 1920 г. предложил очень простой способ, позволяющий оценивать энергии Гиббса сольватации отдельных ионов. Он исходил из модели,

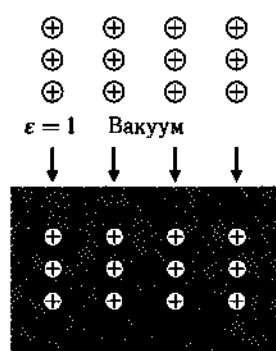


Рис. 25.5. Иллюстрация модели Борна

в которой ион упрощенно представляется в виде проводящего шара радиуса r_1 , а растворитель как сплошная среда с диэлектрической проницаемостью ϵ . Если шар обратимо заряжать в вакууме зарядом ze , то при этом совершается электростатическая работа. Проводя мысленно ту же операцию в среде растворителя, получим другое значение работы, поскольку растворитель ослабляет электрическое поле заряда по сравнению с вакуумом в ϵ раз. Изменение электростатической энергии при переходе совокупности ионов из вакуума в раствор (при неизменном их расположении) можно представить, как разность работ зарядения частиц в этих средах (рис. 25.5). Данная величина вносит основной вклад в энергию Гиббса процесса.

Если шар в среде растворителя имеет текущий заряд q , то электрический потенциал на его поверхности есть $\varphi = q/4\pi\epsilon\epsilon_0 r_1$, а работа, совершаемая при переносе дополнительного заряда dq на поверхность равна φdq . Полная работа зарядения единичного иона равна

$$W_{\text{эл}}^{\text{раствор}} = \int_0^{ze} \varphi dq = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_1} \int_0^{ze} q dq = \frac{z^2 e^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0 r_1}. \quad (25.34)$$

Электрическая константа $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$, элементарный заряд $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$. Работа в вакууме получается подстановкой $\epsilon = 1$ в формулу (25.34). Таким образом, получаем работу переноса 1 моль ($N = N_A$) независимых друг от друга ионов из вакуума в раствор:

$$W_{\text{эл}} = W_{\text{эл}}^{\text{раствор}} - W_{\text{эл}}^{\text{вакуум}} = \frac{z^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon_0 r_1} \left(\frac{1}{\epsilon} - 1 \right).$$

Мы вычислили электростатическую работу, мысленно совершаемую неким внешним источником, и она имеет отрицательный знак. Значит, работа системы является положительной, т. е. система (ионы + растворитель) способна совершать работу над внешним потребителем.

В данных условиях, когда концентрация ионов постоянна, а растворитель не изменяет своих свойств в присутствии зарядов, термодинамический смысл рабо-

ты сводится к изменению внутренней энергии совокупности ионов при сольватации: $W_{эл} = -\Delta_{solv}U$. Действительно, при погружении системы ионов в среду сохраняются объем и энтропия, а при постоянстве S, V совершаемая системой работа равна, как мы знаем, изменению внутренней энергии, взятой с противоположным знаком. Является ли эта величина стандартной или нет, не имеет значения, так как ионы считаются не взаимодействующими. Для перехода к стандартной энергии Гиббса сольватации необходимо учесть члены согласно формуле $\Delta G = \Delta U + \Delta(PV) - \Delta(TS)$. За стандартное состояние газообразных ионов принимается идеальный газ ионов при давлении $P^\circ = 1$ атм, а для ионов в растворе — их состояние при концентрации 1 моль $\cdot$ л $^{-1}$. Мы рассматриваем изотермический процесс при 298,15 К, так что $\Delta(TS) = T\Delta S$. При переходе 1 моль ионов из стандартного газообразного состояния в стандартное состояние в растворе происходит изменение объема от $V_1 = RT/P^\circ = 24,46$ л до $V_2 = 1$ л. Этот переход можно представить как изотермическое сжатие газа, поэтому для него $\Delta(PV) = 0$. Растворитель, вообще говоря, тоже надо мысленно сжать от 1 атм до нового давления 24,46 атм, затем при этом давлении перевести ионы в растворитель, и наконец расширить образовавшийся раствор так чтобы давление вновь стало 1 атм. Но, во-первых, сжимаемость жидкостей очень мала, а во-вторых, в данном приближении присутствие ионов не влияет на растворитель, поэтому изменением величины PV можно вообще пренебречь.

Вычислим теперь изменение энтропийного члена: $T\Delta S = RT \ln(V_2/V_1) = -7,93$ кДж $\cdot$ моль $^{-1}$. Таким образом, с учетом сказанного выше о знаках величин получаем формулу Борна

$$\Delta_{solv}G^\circ = -\frac{z^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon_0 r_1} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) + 7,93 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \quad (25.35)$$

Используя соотношение Гиббса–Гельмгольца $\Delta H = -T^2 \partial(\Delta H/T) \partial T$, можно получить выражение для энтальпии сольватации:

$$\Delta_{solv}H^\circ = -\frac{z^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon_0 r_1} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} - \frac{T}{\epsilon^2} \frac{d\epsilon}{dT}\right).$$

Для воды при 25°C $\epsilon = 78,54$, $d\epsilon/dT \approx -0,36$ К $^{-1}$, т. е. диэлектрическая проницаемость слабо падает с температурой.

В модели Борна результат зависит от заряда и радиуса иона и диэлектрической проницаемости растворителя. Множитель $B = e^2 N_A / (8\pi\epsilon_0)$, не зависящий от сорта иона, составляет $6,93 \cdot 10^4$ кДж $\cdot$ моль $^{-1} \cdot$ пм. Влияние температуры реализуется только через температурную зависимость $\epsilon(T)$. Если пренебречь этой зависимостью, то формула (25.34) без второго слагаемого дает одновременно и энергию и энтальпию сольватации, отличающиеся от энергии Гиббса округленно на 8 кДж $\cdot$ моль $^{-1}$ независимо от вида иона. Для согласованных («правильных») значений (см. табл. 25.7) эта разность гораздо больше, и в типичном случае для однозарядных ионов составляет 30–50 кДж $\cdot$ моль $^{-1}$. По всей видимости, это связано с тем, что модель Борна не учитывает структуризацию растворителя вблизи ионов под действием их электрического поля, ведущую к понижению энтропии сольватированных ионов.

Один из пунктов критики модели заключается в том, что радиус иона r_1 представляется не совсем определенной величиной, так как вряд ли он остается неиз-

менным в вакууме и в растворе. В водном растворе благодаря высокой диэлектрической проницаемости воды этот фактор не играет большой роли, поскольку второе слагаемое в скобках в (25.35) пренебрежимо мало. Если использовать кристаллические радиусы ионов, то можно ожидать получения заведомо неверных результатов. Так, для Na^+ $r_{\text{крст}} = 102$ пм, что в частном случае гидратации при подстановке в (25.34) дает $\Delta_{\text{гид}}G^\circ = -663 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при табличном значении $-378 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Для получения правильного результата следует взять $r_1 = 177$ пм. Разумеется, надлежащим выбором радиуса иона всегда можно добиться согласования, однако дело обстоит так, что зависимость величины $-Bz^2/(\Delta_{\text{гид}}G^\circ - 7,93)$, вычисленной по модели Борна, от кристаллического радиуса иона хорошо ложится на прямую линию с наклоном, близким к единице, по крайней мере, для катионов щелочных и щелочноземельных металлов. Это говорит о том, что для многих катионов для получения радиуса r_1 в водном растворе к кристаллическому радиусу следует прибавить постоянную величину примерно 80 пм. Для анионов добавка составляет около 17 пм.

Как энергия кристаллической решетки, так и энергия сольватации ионов решающим образом влияет на растворимость соединения, конкурируя между собой. Формула (25.30) показывает, что прочность кристаллической решетки бинарного соединения зависит от суммы радиусов ионов, $\Delta_L G^\circ \sim 1/(r_+ + r_-)$. В то же время, согласно формуле (25.35) энергия Гиббса гидратации определяется радиусами катиона и аниона в отдельности, $\Delta_{\text{гид}}G^\circ \sim 1/r_+ + 1/r_-$. Вследствие этого соли с ионами близкого размера, как правило, хуже растворимы в воде, чем те, у которых размеры ионов сильно различаются — факт, хорошо известный в неорганической химии. Так, растворимость солей падает в ряду $\text{MgSO}_4 > \text{CaSO}_4 > \text{SrSO}_4 > \text{BaSO}_4$.

Коротко о главном

1. Растворы электролитов образуются благодаря ион-дипольному взаимодействию с молекулами растворителя. В растворах ионы сольватированы благодаря ион-дипольным или донорно-акцепторным связям с молекулами растворителя.
2. Термодинамические составляющие процесса растворения электролита складываются из термодинамических функций разрушения кристаллической решетки и сольватации ионов.
3. Количественные характеристики силы электролита — константа диссоциации и степень диссоциации. Константа не зависит от концентрации раствора, а степень диссоциации электролита увеличивается с разбавлением.
4. Растворы электролитов проявляют такие же коллигативные свойства, как и растворы неэлектролитов. Увеличение числа частиц при электролитической диссоциации учитывается с помощью изотонического коэффициента.
5. Химический потенциал электролита в растворе складывается из потенциалов катиона и аниона. Активности и коэффициенты активности отдельных ионов не могут быть определены экспериментально, но могут быть рассчитаны, например, в разных приближениях теории Дебая–Хюккеля. Средняя ионная активность и средний ионный коэффициент активности измеримы экспериментально.
6. Термодинамические функции ионов в растворе определены относительно иона H^+ , для которого они приняты равными нулю.

Основные формулы

1. Связь константы диссоциации со степенью диссоциации для электролита (1,1):

$$K_D = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c_0.$$

2. Изотонический коэффициент:

$$i = 1 + \alpha(p + q - 1).$$

3. Средняя ионная активность электролита:

$$a_{\pm} = (a_+^p a_-^q)^{\frac{1}{p+q}}.$$

4. Химический потенциал электролита (1,1):

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a_{\pm}^2 = \mu^\circ + RT \ln m^2 + RT \ln \gamma_{\pm}^2.$$

5. Ионная сила раствора:

$$I = \frac{1}{2} (z_+^2 m_+ + z_-^2 m_-).$$

6. Формула Дебая–Хюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot |z_+ z_-| \cdot \sqrt{I} \quad (\text{первое приближение});$$

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{A}{1 + \frac{r_1}{r_D}} \sqrt{I} \quad (\text{второе приближение}).$$

7. Формула Борна для энергии Гиббса сольватации:

$$\Delta_{\text{solv}} G^\circ = -\frac{z^2 e^2 N_A}{8\pi \epsilon_0 r_1} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) + 7,93 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Электрохимическими реакциями являются процессы с участием заряженных частиц, в которых захват и высвобождение электронов химическими частицами (ионами или молекулами) разделены в пространстве и происходят на поверхности отдельных проводников — *электродов*. Необходимы, по крайней мере, два электрода. Соответствующее устройство, называемое *электрохимической ячейкой* или *элементом*, является частью электрической цепи. В элемент обязательно включены последовательно как проводники 1-го рода с электронной или дырочной проводимостью (чаще всего, металлические), так и проводники 2-го рода с ионной проводимостью. В результате самопроизвольной реакции в цепи возникает *электродвижущая сила* (ЭДС) и электрический ток, который может быть использован для совершения работы над внешним потребителем. В этом случае ячейку называют *гальваническим элементом* (ГЭ). Если с помощью разности потенциалов, приложенной к ячейке извне путем включения в цепь источника напряжения против ЭДС заставить ток протекать в противоположном направлении, затрачивая при этом работу, то и реакция будет идти в обратную сторону. В этом случае ячейка работает в качестве *электролизера*. При балансе внешнего напряжения и ЭДС система находится в состоянии равновесия, и реакцию можно обратить путем бесконечно малого изменения приложенного напряжения. Таким образом, электрохимические реакции выделяются не принадлежностью реагентов и продуктов к определенному классу соединений или присутствием ионов и электронов в качестве промежуточных частиц, а способом их проведения. Роль проводников 2-го рода играют водные и неводные растворы электролитов, высокотемпературные расплавы солей, твердые вещества со значительной ионной проводимостью.

Измерение ЭДС при нулевом токе есть измерение равновесной величины, которая зависит от константы равновесия реакции, протекающей в элементе, активностей реагентов и продуктов, химической природы растворителя. Экспериментальные данные для ЭДС можно использовать для получения термодинамических характеристик ионных реакций, констант равновесия, в частности, произведения растворимости, коэффициентов активности ионов и их транспортных свойств. Обратно, с помощью термодинамических величин, найденных другим путем, можно рассчитать ЭДС. В настоящем разделе обсуждаются только аспекты, относящиеся к равновесию и обратимому проведению электрохимических реакций.

§ 26.1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Энергия заряжения электролита и других проводников должна быть учтена в термодинамических величинах. В фундаментальных уравнениях это следует сделать в форме дополнительного члена φdq , описывающего работу обратимого

мого переноса заряда dq через граничную поверхность. Потенциал φ есть внутренний потенциал фазы, играющий роль термодинамической силы, а заряд проводника q — новая экстенсивная переменная (термодинамическая координата). С учетом сказанного запишем фундаментальное уравнение для внутренней энергии:

$$dU = T dS - P dV + \varphi dq + \sum_{i=1}^{\tilde{K}} \tilde{\mu}_i d\tilde{n}_i. \quad (26.1)$$

Однако перенос заряда происходит посредством некоторого материального носителя, поэтому невозможно изменить заряд тела, не изменяя в нем количества вещества. Поэтому из фундаментального уравнения в таком виде нельзя, как положено, вычислить термодинамическую силу с помощью частной производной по координате

$$\varphi = \left(\frac{\partial U}{\partial q} \right)_{S, V, \tilde{n}}.$$

Для этого пришлось бы выполнить противоречивую операцию дифференцирования при сохранении количества *всех* компонентов. Мы уже знаем, как выйти из этого положения: надо объединить термодинамические силы так, чтобы они стояли перед дифференциалами внешних переменных, являющихся независимыми. Изменение заряда тела связано с изменением чисел молей компонентов соотношением

$$dq = F_0 \sum_{i=1}^{\tilde{K}} z_i d\tilde{n}_i,$$

где $F_0 = eN_A = 96485$ Кл · моль⁻¹ — *число Фарадея*, являющееся суммарным зарядом одного моля элементарных зарядов. Подставляя в (26.1) и объединяя слагаемые с одинаковыми $d\tilde{n}_i$, получим

$$dU = T dS - P dV + \sum_{i=1}^{\tilde{K}} (\tilde{\mu}_i + F_0 z_i \varphi) d\tilde{n}_i.$$

Величины, стоящие в скобках, называются *электрохимическими потенциалами* $\tilde{\chi}_i$ компонентов. Это является еще одним примером полного потенциала (первый пример встретился нам в связи с учетом химических превращений). Чтобы описывать химические реакции с участием заряженных частиц, что является главным в электрохимии, необходимо перейти от компонентов к составляющим веществам раствора. Тогда фундаментальное уравнение будет иметь вид

$$dU = T dS - P dV + \sum_{j=1}^K \chi_j dn_j, \quad (26.2)$$

в котором электрохимические потенциалы относятся уже к составляющим веществам:

$$\chi_i = \mu_i + F_0 z_i \varphi. \quad (26.3)$$

Нейтральные составляющие не переносят заряда, поэтому для них электрохимический потенциал совпадает с обычным химическим потенциалом. Новая термодинамическая сила χ_j , определяемая формулой (26.3), возникла из-за того, что совершение работы по переносу заряда неотделимо от переноса вещества, который вносит вклад в изменение энергии системы, но как мы знаем, работой не является.

Соответственно этому слагаемые под знаком суммы в (26.2) также нельзя интерпретировать как работу.

В том же самом виде электрохимические потенциалы χ_j входят и в другие фундаментальные уравнения, пользоваться которыми можно в зависимости от удобства. Так, дифференциал энергии Гиббса в естественных переменных имеет вид

$$dG = -S dT + V dP + \sum_{j=1}^K \chi_j dn_j.$$

Во всех случаях величины χ_j измеримы, так как могут быть непротиворечивым образом вычислены в виде производных от соответствующих характеристических функций:

$$\chi_j = \mu_j + F_0 z_j \varphi = \left(\frac{\partial U}{\partial n_j} \right)_{S, V, \vec{n}'} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_j} \right)_{S, P, \vec{n}'} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_j} \right)_{T, V, \vec{n}'} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T, P, \vec{n}'}.$$

Аналогично тому, как это делалось в гл. 24, пользуясь свойствами термодинамических потенциалов, можно вывести условие электрохимического равновесия для реакции в пределах какой-либо фазы k :

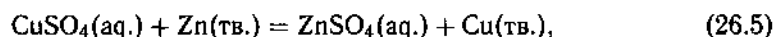
$$\sum_{j=1}^K \nu_j \chi_j^{(k)} = 0. \quad (26.4)$$

Легко видеть, что равенство (26.4) отличается от (24.11) заменой химических потенциалов составляющих веществ соответствующими электрохимическими потенциалами. Впрочем, для реакций, все участники которых находятся в одной проводящей фазе, условие (26.4) не содержит ничего нового, поскольку фаза характеризуется одним электрическим потенциалом φ , и благодаря зарядовому балансу в любой реакции электростатические добавки к химическим потенциалам взаимно уничтожаются. Если же часть заряженных реагентов или продуктов находятся в разных фазах, имеющих неодинаковый потенциал, необходимо пользоваться для заряженных соединений величинами χ вместо μ . Именно такой случай и имеет место в электрохимических ячейках.

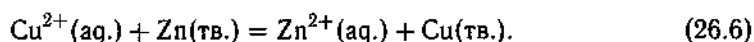
В разбавленных растворах электролитов или в слабо ионизированных газах концентрация ионов и электронов невелика, и внешнее электростатическое поле способно проникать в тело достаточно глубоко. В этом случае постоянство вдоль всей фазы имеет электрохимический потенциал. Поскольку μ_j зависит от концентрации, прежде всего тех частиц, которые относятся к составляющей j , то для выполнения данного условия концентрации заряженных частиц должны быть различны в точках с различными электрическими потенциалами.

§ 26.2. ЭЛЕКТРОДЫ И ПОЛУРЕАКЦИИ

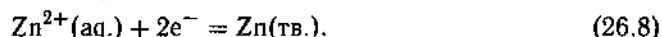
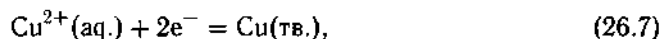
Большое число реакций в электрохимии являются окислительно-восстановительными, например, вытеснение меди цинком из соли



или в краткой ионной форме, т. е. с учетом только изменяющихся ионов,



В последней записи наиболее наглядно видна суть реакции — передача двух электронов от металлического цинка ионам меди в растворе, в результате чего она выпадает из раствора в виде металла. Этот процесс можно рассматривать в виде двух *полуреакций* восстановления с непосредственным участием электронов:

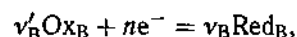


Полная реакция получается вычитанием двух полуреакций. На данном этапе такое представление — не более чем формальность. В электрохимическом элементе реакции (26.7) и (26.8) осуществляются на отдельных электродах, причем один из них работает как приемник, а другой как источник электронов. В таком случае разбиение реакции на две части отражает реальное положение дел.

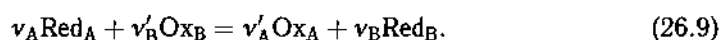
Сказанное можно обобщить на любые электрохимические реакции, а не только окислительно-восстановительные. Каждая такая реакция состоит из двух процессов — окисления на *аноде*, где восстановленная форма Red отдает электроны и переходит в окисленную форму Ox,



(например, $\text{Red}_A = \text{Zn}$, $\text{Ox}_A = \text{Zn}^{2+}$), и восстановления на *катоде*, в котором участвует другая пара восстановленной и окисленной форм



(например, $\text{Ox}_B = \text{Cu}^{2+}$, $\text{Red}_B = \text{Cu}$). Суммарная реакция получается сложением двух полуреакций:



Чтобы лучше понять роль электродов, сравним способы проведения реакции (26.5), изображенные на рис. 26.1. Добавление твердого цинка к раствору сульфата меди приводит к выделению металлической меди. Мы рассматриваем реакцию на той стадии, когда некоторое количество меди уже образовалось, поэтому в системе присутствует и та и другая фаза. Пусть во всех случаях реакция проходит при постоянстве температуры и давления.

В первом случае (а) твердые фазы (металлы), имеющие электронную проводимость, находятся в непосредственном контакте. По мере растворения Zn жидкая фаза насыщается ионами Zn^{2+} , а на металле создается избыток электронов, которые стремятся перейти в фазу Cu, создавая между металлами разность потенциалов, отличающуюся от контактной разности потенциалов в отсутствие окружения раствора. Медь, получая дополнительные электроны, легче передает их находящимся с ней в контакте ионам Cu^{2+} , что приводит к их исчезновению и образованию взамен дополнительных атомов Cu, т. е. к увеличению массы меди. Реакция поддерживается благодаря тому, что электроны свободно перетекают от одного металла к другому. Процесс будет продолжаться до тех пор, пока либо не израсходуется весь цинк, либо концентрация ионов Zn^{2+} достигнет такой большой величины (а ионов Cu^{2+} наоборот станет мало), что наступит равновесие¹. Как

¹ Для этого концентрация должна быть столь высока, что в практическом смысле реакция идет до конца.

можно догадаться, в ходе реакции имеет место перемещение зарядов, но процесс этот носит беспорядочный характер, и направленного тока не возникает. Реакция необратима, а работа процесса сводится к работе изменения (весьма малого) объема системы, т. е. полезная работа отсутствует вовсе. Во втором случае (б) имеет место пространственное разделение электронных проводников. Каждый из них погружен в раствор соли, обеспечивающей существование в нем соответствующих катионов. Растворы разделены перегородкой, препятствующей их перемешиванию, но пропускающей электрический ток. Технические способы для этого будут рассмотрены позднее. Электролит играет роль мембраны, непроницаемой для электронов, поскольку растворы имеют только ионную проводимость. Говоря другим языком, электроны становятся неподвижным компонентом. Между тем подвижность электронов является необходимым условием протекания реакции при разделении металлов, поэтому реакция не идет, или можно сказать, что она является заторможенной. При данных ограничениях не скомпенсированный полностью (обратным потоком) обмен ионами между металлом и соответствующим раствором происходит только в самый начальный (очень короткий) период времени, необходимый для заряжения фаз, а в дальнейшем на границе имеет место динамическое равновесие.

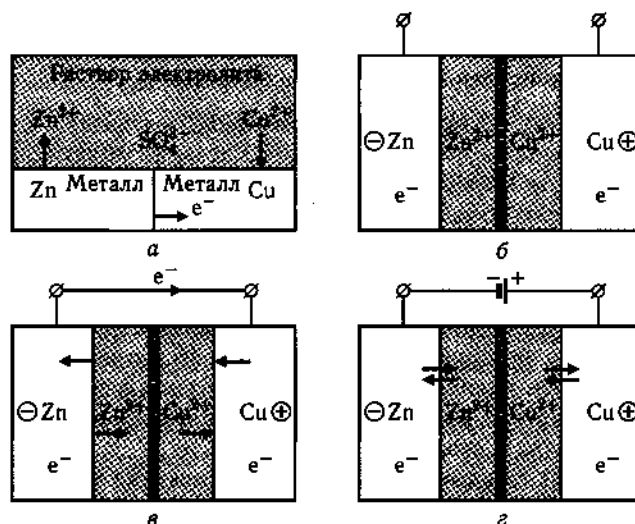


Рис. 26.1. Условия проведения реакции: а) смеси реагентов, полезная работа отсутствует; б) электронные проводники разделены, реакция не идет (заторможена); в) электроны — подвижный компонент, реакция необратима; г) реакция идет в равновесных условиях, производится максимальная работа

Если замкнуть металлические фазы при помощи внешнего электронного проводника (г), то система сразу же становится неравновесной (снимаются указанные выше ограничения), так что реакция, как и в случае а, проходит необратимым образом. Однако теперь образована цепь, в которой течет направленный ток, способный производить макроскопическую работу над потребителем. На рисунке этот объект отсутствует, что и обуславливает необратимость процесса (энергия рассеивается), но при наличии потребителя часть энергии можно использовать для производства работы.

Наконец в случае *г* к металлам подключен внешний источник напряжения, который может частично или полностью компенсировать разность потенциалов, возникающую между данными фазами. Если компенсация полная, точнее, напряжения отличаются на бесконечно малую величину, то процесс переноса заряда через внешнюю цепь квазистатический, и следовательно реакция проводится обратимо. При этом над внешним источником совершается *максимальная* полезная работа, равная изменению энергии Гиббса в системе за счет реакции. В роли потребителя выступает указанный источник, который может быть другим электрохимическим элементом или электромеханическим устройством. При протекании тока в направлении, отвечающем самопроизвольному ходу реакции, это устройство является электромотором, в противном случае — электрогенератором, использующим какой-либо посторонний источник работы.

Рассмотрим отдельно медный проводник, опущенный в раствор какой-нибудь соли данного металла, в которой металл имеет степень окисления +2, например CuCl_2 (рис. 26.2). Это один из простейших электродов «металл — ион металла», его обозначение $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$. Вертикальная черта обозначает наличие границы фаз.

Если концентрация раствора достаточно велика, то химический потенциал ионов в растворе выше, чем в металле, и катионы раствора имеют тенденцию проникать к поверхности металла, где они захватывают два электрона и осаждаются в виде атомов. Это приводит к тому, что на электроде образуется дефицит электронов, и он приобретает положительный заряд, а на внешней стороне поверхности образуется повышенная концентрация анионов Cl^- , т. е. формируется двойной электрический слой. Процесс продолжается пока разность потенциалов между раствором и металлом не достигнет такой величины, что работа выхода электрона меди станет слишком большой, чтобы захват мог происходить. В случае низкой концентрации электролита будет иметь место противоположная тенденция, т. е. переход катионов из металла в раствор, где их химический потенциал меньше. При каждом таком переходе в металле остается два избыточных электрона, так что электрод заряжается отрицательно, а катионы раствора притягиваются к поверхности. Повышение работы выхода катиона Cu^{2+} из металла снова приведет к достижению динамического равновесия в процессе перехода катионов в противоположных направлениях. Таким образом, при равновесии установится определенная разность потенциалов $\Delta\varphi(\text{p}, \text{Cu})$ между фазами, определяемая условием (р. — раствор, м. — металл)

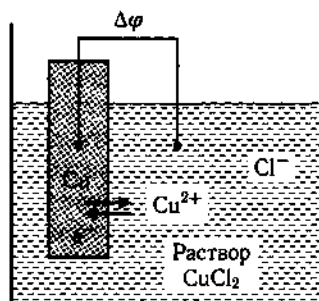
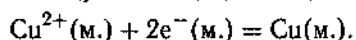
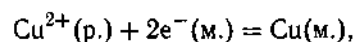


Рис. 26.2. Электрод 1-го рода

$$2F_0[\varphi^{(\text{м.})} - \varphi^{(\text{р.})}] = 2F_0\Delta\varphi = \mu(\text{Cu}^{2+}, \text{р.}) - \mu(\text{Cu}^{2+}, \text{м.}). \quad (26.10)$$

Это же самое соотношение можно получить, пользуясь языком электрохимических потенциалов. Сначала запишем вместе две реакции



Первая из них повторяет в других обозначениях реакцию (26.7), а вторая составлена из частиц, находящихся в одной фазе — металлической. По поводу нее можно

сказать, что она показывает форму существования атома металла в составе твердой фазы. Вычитанием реакций получаем уравнение процесса обмена катионом Cu^{2+} между раствором и металлом, который обсуждался выше, и на основании которого написано равенство (26.10):

$$\text{Cu}^{2+}(\text{p.}) = \text{Cu}^{2+}(\text{м.}). \quad (26.11)$$

Условие электрохимического равновесия (26.10) для нашего частного случая можно написать в двух эквивалентных видах:

$$\begin{aligned} \chi(\text{Cu}^{2+}, \text{p.}) &= \chi(\text{Cu}^{2+}, \text{м.}), \\ \chi(\text{Cu}^{2+}, \text{p.}) + 2\chi(\text{e}^-, \text{м.}) &= \chi(\text{Cu}, \text{м.}). \end{aligned}$$

После введения химических потенциалов и представления их в обычном виде $\mu = \mu^\circ + RT \ln a$, получим

$$\mu^\circ(\text{Cu}^{2+}, \text{p.}) + RT \ln a(\text{Cu}^{2+}, \text{p.}) + 2F_0\varphi^{(\text{p.})} = \mu^\circ(\text{Cu}^{2+}, \text{м.}) + RT \ln a(\text{Cu}^{2+}, \text{м.}) + 2F_0\varphi^{(\text{м.})}, \quad (26.12)$$

$$\begin{aligned} \mu^\circ(\text{Cu}^{2+}, \text{p.}) + RT \ln a(\text{Cu}^{2+}, \text{p.}) + 2F_0\varphi^{(\text{p.})} + \\ + 2\mu^\circ(\text{e}^-, \text{м.}) + 2RT \ln a(\text{e}^-, \text{м.}) - 2F_0\varphi^{(\text{м.})} = \mu^\circ(\text{Cu}, \text{м.}). \end{aligned} \quad (26.13)$$

Знак минус в последней строке возникает вследствие отрицательного заряда электрона. Химический потенциал металла записан как стандартная величина, поскольку медь находится в стандартном состоянии, а электрохимический член отсутствует благодаря нейтральности атомов. В уравнении (26.12) фигурируют стандартный химический потенциал и активность ионов в металле, в уравнении (26.13) — те же величины для электрона в металле. И те и другие не определены, но не зависят от концентрации катионов в растворе, как и для металлической меди. Так как концентрации ионов и электронов в металле при электрохимической реакции не меняются, все перечисленные слагаемые при постоянстве температуры и давления являются константами, и их можно собрать в один член. Из уравнений (26.12) или (26.13) после алгебраических преобразований получается одно и то же выражение для разности потенциалов между электродом и раствором:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^\circ + \frac{RT}{2F_0} \ln a_{\text{Cu}^{2+}, \text{p.}}. \quad (26.14)$$

Все не зависящие от концентрации электролита величины включены в $\Delta\varphi^\circ$. Гальвани-потенциал электрода при такой концентрации раствора, когда $a(\text{Cu}^{2+}) = 1$, равен $\Delta\varphi^\circ$ и может быть назван *стандартным электродным потенциалом*². В электрохимии приняты другое обозначение для потенциала: если рассматриваемый электрод на схеме электрохимического элемента изображен слева, то пишут

$$E_L = E_L^\circ + \frac{RT}{2F_0} \ln a_{\text{Cu}^{2+}, \text{p.}}. \quad (26.15)$$

Соотношения (26.14) и (26.15) являются частным случаем *уравнения Нернста* для гальвани-потенциала электрода. Разность химических потенциалов в правой части уравнения (26.10) представляет собой изменение энергии Гиббса в реакции (26.11), взятое с противоположным знаком, что дает возможность написать для данной

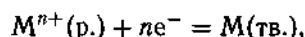
²Определение электродного потенциала будет уточнено в § 26.3.

реакции $\Delta\varphi = E = -\Delta_r G / (2F_0)$. Связь между величинами E и $\Delta_r G$ можно обобщить на электродные реакции с участием n электронов:

$$\Delta_r G = -nF_0 E. \quad (26.16)$$

Позже будет установлено, что то же самое соотношение справедливо и для любой полной реакции в электрохимическом элементе.

Другие типы электродов. Рассмотренная выше система относится к *электродам первого рода*. В данном типе материал электрода — металл непосредственно участвует в полуреакции и играет в ней роль восстановленной формы. Окисленной же формой являются ионы металла. Электрод считается обратимым по катиону в том смысле, что его потенциал зависит от активности ионов согласно уравнению Нернста. В нашем примере активность меди равна единице, так как электрод в электрохимическом процессе остается чистым металлом. В общем случае рабочий металл может входить в электрод сложного химического состава, тогда его активность отлична от единицы и может изменяться. Обобщенная формула для потенциала электрода 1-го рода, на котором происходит реакция

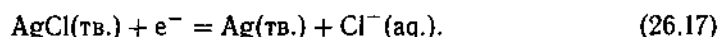


имеет вид

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF_0} \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_M}.$$

Из уравнения (26.10) следует, что всегда можно подобрать такую концентрацию электролита, чтобы химические потенциалы ионов в растворе и металле были одинаковы. Такой раствор называется *нулевым*. Тогда на поверхности металла нет свободных зарядов ($q = 0$), и не возникает двойного электрического слоя. Однако, как в свое время было показано А. Н. Фрумкин, при этом электродный потенциал отнюдь не равен нулю, и получил название *потенциала нулевого заряда*. Если электрохимический элемент составлен из электродов, погруженных в свои нулевые растворы, то разность потенциалов между электродами (вольта-потенциал) определяется разностью работ выхода металлов, из которых они сделаны.

К электродам второго рода относятся системы, в которых металл покрыт слоем его малорастворимой соли, а раствор содержит анионы, желаемая концентрация которых обеспечивается другой, легко растворимой, солью (KCl) или кислотой (HCl) с тем же анионом³. Хорошо известным примером служит хлорсеребряный электрод $\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}$ (рис. 26.3) с реакцией



Как видно, между металлическим серебром и раствором находится еще одна фаза — твердая соль. В правой части уравнения реакции стоит восстановленная фор-

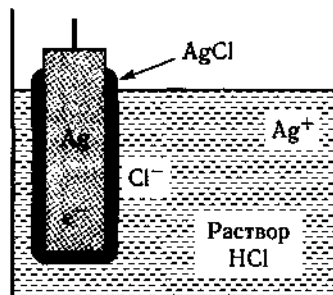


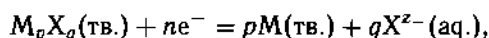
Рис. 26.3. Электрод 2-го рода

³ Вместо соли можно использовать оксид металла, тогда анионами служат гидроксид-ионы OH^- , как например, в реакции $\text{Hg}_2\text{O} + 2e^- + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Hg} + 2\text{OH}^-$ на ртутно-оксидном электроде $\text{OH}^- | \text{Hg}_2\text{O} | \text{Hg}$.

ма (Red), одним из компонентов которой является металл. Раствор насыщен солью AgCl. Катионы серебра Ag^+ из AgCl вступают в реакцию с электронами металла, превращаясь в металлическое серебро. Электродный потенциал определяется активностью ионов Ag^+ в растворе, но переменной величиной, поддающейся регулированию, является концентрация Cl^- , которая через произведение растворимости влияет на $a(\text{Ag}^+)$. Приведем сразу уравнение Нернста для данного электрода, получаемое как частный случай более общего уравнения для электродов 2-го рода, выведенного вслед за этим:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F_0} \ln a_{\text{Cl}^-}. \quad (26.18)$$

Электрод 2-го рода является, следовательно, обратимым по аниону. Реакция восстановления для электрода с труднорастворимой бинарной солью состава M_pX_q с зарядовыми числами катиона и аниона z_+ и z_- имеет вид (добавочное обозначение A введено для дальнейших целей)



где $n = pz_+ = -qz_-$. Из других электродов 2-го рода можно упомянуть каломельный электрод $\text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$ — ртутный электрод, покрытый каломелью Hg_2Cl_2 и помещенный в раствор KCl.

Сформулируем полезное правило, позволяющее записывать уравнения Нернста для любого электрода на основе вида соответствующей полуреакции без громоздких вычислений: под знаком логарифма надо поставить выражение, обратное константе равновесия реакции, записанной через активности, игнорируя при этом электроны (стандартное состояние которых, напоминаем, не определено). Таким образом, для полуреакции $\nu'\text{Ox} + ne^- \rightarrow \nu\text{Red}$ уравнение имеет вид

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF_0} \ln \frac{a'_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}. \quad (26.19)$$

Характерной особенностью электродов 1-го и 2-го рода является то, что материал электрода непосредственно участвует в реакции, и металл входит в состав восстановленной формы. Еще один тип электродов представлен системами, в кото-

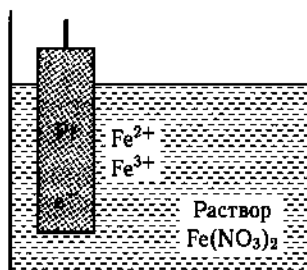
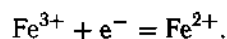


Рис. 26.4. Редокс-электрод

рых металл электрода служит лишь переносчиком электронов между частицами одного и того же химического элемента, находящегося в различных окислительных состояниях. В связи с этим для таких электродов укоренилось название *окислительно-восстановительные* или *редокс-электроды*, несмотря на то, что окисление и восстановление на электродах является неотъемлемой частью любого электрохимического процесса. Частицы с разными степенями окисления элемента сосуществуют в растворе. Пример электрода данного типа $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}$ показан на рис. 26.4. Через запятую перечисляют частицы, находящиеся в одной фазе. Инертный металл (Pt) опущен в раствор, содержащий ионы железа с зарядами +2 и +3. Реакция на электроде состоит в обмене электроном между данными катионами:

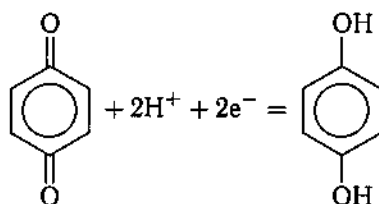


Потенциал электрода зависит от концентраций обоих ионов, и в соответствии со сформулированным выше правилом (26.19) имеет вид

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{F_0} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}.$$

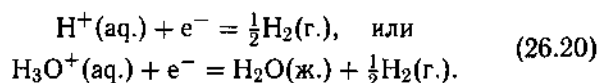
Потенциал принимает стандартное значение при единичных активностях ионов железа, либо при таких их концентрациях, которые обеспечивают равенство активностей.

Рассмотренный выше пример самый простой. В более сложных редокс-системах, особенно с участием органических веществ, окислительно-восстановительный процесс не сводится к обмену электронами, а представляет собой реакцию, сопровождающуюся разрывом и образованием химических связей. В реакции на *хингидронном электроде*, например, принимают участие молекулы и ион водорода:



Хингидрон является соединением хинона и гидрохинона $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ состава 1 : 1. В растворе хингидрон частично диссоциирует на указанные вещества, образуя их эквимольную смесь. Благодаря простоте, воспроизводимости потенциала и участию протона данный электрод удобен в качестве индикатора pH раствора.

Особой категорией окислительно-восстановительных электродов являются *газовые электроды*. Их особенность в том, что одним из участников электрохимического равновесия выступает газ, т. е. помимо раствора и инертного электрода присутствует еще одна фаза — газовая. Рассмотрим *платиноводородный электрод* $\text{H}^+ | \text{H}_2, \text{Pt}$, на котором происходит реакция



Система состоит из платиновой пластинки, опущенной в раствор, содержащий протоны (ионы гидроксония H_3O^+), через который с помощью системы подачи пропускается газообразный водород, так чтобы он вступал в контакт с поверхностью электрода (рис. 26.5). Перенос электронов между газом и металлом никогда не происходит напрямую, а только через стадию адсорбции, при которой связи $\text{H}-\text{H}$ фактически разрываются, и электрохимическая стадия происходит уже при участии хемосорбированных атомов водорода. С целью увеличения удельной поверхности пластинку покрывают платиновой чернью, тогда можно надеяться на установление равновесия и обратимость реакции. Снова пользуясь формулой (26.19), запишем сразу выражение для электродного потенциала, показывающее, что электрод обратим по катиону:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{F_0} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}}. \quad (26.21)$$

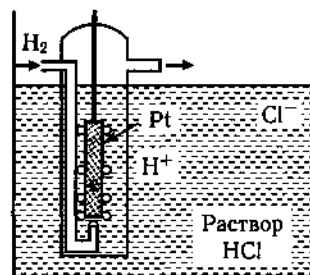


Рис. 26.5. Платиноводородный электрод

Потенциал, стало быть, зависит не только от активности ионов водорода в растворе, но и от летучести газа или его давления. Из газовых электродов с другими электрохимически активными газами упомянем кислородный электрод $\text{OH}^- | \text{O}_2, \text{Pt}$ и хлорный электрод $\text{Cl}^- | \text{Cl}_2, \text{Pt}$, которые обратимы по аниону.

Водородный электрод имеет особое значение, так как он по соглашению играет роль электрода сравнения. Уже говорилось, что абсолютная величина гальванического потенциала не поддается измерению. Единственный выход — определять его относительно потенциала другого электрода, для которого гальванический потенциал условно принимается за нуль. Построение водородной шкалы электродных потенциалов основано на соглашении, что при температуре 298,15 К

$$\text{H}^+(a = 1) | \text{H}_2(f = 1 \text{ атм}) | \text{Pt}, \quad E^\circ(\text{H}^+ | \text{H}_2) \equiv 0.$$

Здесь уместно вспомнить об особой роли иона водорода при выборе уровня отсчета термодинамических величин для заряженных составляющих растворов электролитов (см. гл. 25). В указанных условиях электрод служит *стандартным водородным электродом* (СВЭ). Поскольку на практике давление газа приблизительно равно атмосферному, и коэффициент летучести близок к единице, то в большинстве случаев можно считать, что $P(\text{H}_2) = 1$ атм. При измерении электродного потенциала, отвечающего изучаемой полуреакции, СВЭ включен в электрохимическую цепь в качестве одного из электродов элемента (на схеме он всегда расположен слева). Теперь можно уточнить определение электродного потенциала: это ЭДС электрохимической цепи, составленной из СВЭ и электрода, на котором протекает соответствующая полуреакция.

Как мы видели из приведенных примеров, потенциалы электродов зависят (через активности) от концентраций участников окислительно-восстановительного процесса. Если известно стандартное значение потенциала E° , то для условий, отличных от стандартного, потенциал всегда можно рассчитать по соответствующему уравнению Нернста. В справочниках приводятся стандартные значения потенциалов полуреакций *восстановления* при 298,15 К (см. табл. П4 в приложении).

§ 26.3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЦЕПИ

Схема электрической цепи, в которую последовательно включена электрохимическая ячейка, работающая как гальванический элемент (ГЭ), приведена на рис. 26.6. Помимо элемента в цепи всегда имеется омическое сопротивление (резистор) R , а также может присутствовать устройство, посредством которого совершается работа над потребителем. В данном примере устройством является электромотор, а потребителем (П) — груз в поле тяжести, потенциальная энергия которого увеличивается при функционировании элемента. Электромотор служит лишь передаточным звеном при трансформации электрической энергии в энергию гравитационного поля. Надо сказать, что резистор тоже является внешним объектом работы, если в цепи течет ток конечной величины (элемент работает необратимо). Действительно, электрическое поле во внешней цепи, сообщая электронам

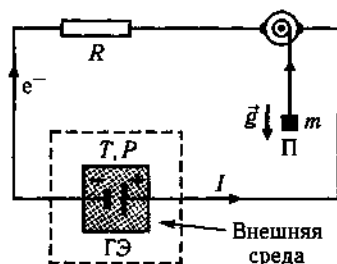


Рис. 26.6. Общая схема электрохимической цепи

работает над потребителем. В данном примере устройством является электромотор, а потребителем (П) — груз в поле тяжести, потенциальная энергия которого увеличивается при функционировании элемента. Электромотор служит лишь передаточным звеном при трансформации электрической энергии в энергию гравитационного поля. Надо сказать, что резистор тоже является внешним объектом работы, если в цепи течет ток конечной величины (элемент работает необратимо). Действительно, электрическое поле во внешней цепи, сообщая электронам

энергию⁴, заставляет их двигаться, однако из-за столкновений с кристаллической решеткой проводника электромагнитная энергия рассеивается в виде теплоты. Элемент погружен во внешнюю среду (например, воздух) с температурой T при давлении P . Полюс, по направлению к которому движутся электроны во внешней цепи, называется положительным. В электротехнике за направление тока традиционно принято считать направление движения положительных зарядов. При изучении электрохимических реакций рассматривается поток отрицательных электронов, движущихся в противоположную сторону.

Электродвижущая сила. Электрохимическая цепь состоит, по крайней мере, из трех проводников, составляющих гальванический элемент, из которых один должен быть второго рода. В силу того, что работа выхода Δw (через одну и ту же поверхность) для частиц разной природы различна, сумма скачков электрического потенциала по всем поверхностям соприкосновения проводников в разомкнутой цепи может оказаться отличной от нуля, даже если на концах цепи находятся одинаковые проводники. Разность внешних потенциалов, которая между ними устанавливается, равна сумме последовательных скачков потенциала на фазовых границах и называется *электродвижущей силой* E возникающей в данной цепи:

$$E = \sum \Delta \varphi_i = \frac{1}{e} \sum \Delta w_i.$$

В соответствии с термодинамическим определением работы выхода ЭДС элемента есть не что иное, как работа, совершаемая над *единичным* электрическим зарядом при его *обратимом* проведении по замкнутому контуру внутри проводников, составляющих цепь. В отличие от работы *электростатических* сил, которая благодаря потенциальному свойству поля равна нулю при обходе по любому замкнутому контуру, ЭДС может быть отлична от нуля, если реакция, являющаяся причиной ее возникновения (*потенциалообразующая реакция*) не достигла равновесия. Работа ЭДС совершается *сторонними* силами, т. е. силами *неэлектростатического* происхождения. Причины возникновения межфазной разности потенциалов на границе раздела проводников 1-го и 2-го рода с термодинамической точки зрения рассмотрены в § 26.2. Если замкнуть цепь, то в ней потечет электрический ток, источником поддержания которого является химическая реакция, протекающая внутри гальванического элемента.

В цепи, изображенной на рис. 26.7, на обоих концах находятся одинаковые проводники 1-го рода. Такая цепь называется *правильно разомкнутой*, поскольку в ней разность потенциалов между конечными проводниками равна ЭДС, создаваемой электрохимическим элементом. Иными словами, исключена добавочная контактная разность потенциалов, которая имела бы место при неодинаковых концевых проводниках, и которая не имеет отношения к электрохимическим процессам. Проводник 2-го рода обозначен цифрой 3, а 2 и 4 — электроды ячейки.

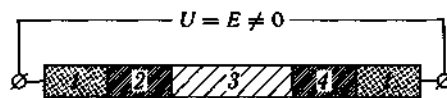


Рис. 26.7. Правильно разомкнутая электрохимическая цепь

⁴Эта энергия в основном запасена в магнитном поле, окружающем проводник с током, и лишь очень небольшая доля содержится в кинетической энергии электронов.

Важно подчеркнуть, что хотя ЭДС может быть выражена в виде суммы контактных разностей потенциалов в цепи, т. е. величин, связанных через работу выхода с *поверхностными* свойствами проводников, в действительности это есть равновесная термодинамическая величина, зависящая исключительно от *объемных* свойств проводников, и совершенно не зависящая от состояния поверхностей их раздела.

В любых мыслимых случаях, имеющих отношение к практике, электрохимическая ячейка работает в условиях, когда она погружена в среду с определенной температурой и давлением, хотя эти параметры, могут, разумеется, изменяться в зависимости от ситуации. Можно полагать, следовательно, что потенциалобразующая реакция протекает при постоянстве T, P . Тогда полезная работа, производимая в цепи над потребителем в обратимом электрохимическом процессе, равна $-\Delta_r G$. Реакция идет самопроизвольно в направлении уменьшения энергии Гиббса. С другой стороны, работа перемещения заряда Δq по замкнутой цепи есть qE . Предположим, что реакция в элементе такова, что при одном полном пробеге в ней принимают участие n моль электронов. Поскольку при этом по цепи протекает заряд $neN_A = nF_0$, то производится работа, равная $nF_0 E$. Таким образом, справедливо равенство

$$\Delta_r G = -nF_0 E. \quad (26.22)$$

Знак минус связан с определенными правилами и соглашениями относительно записи гальванических элементов и электродных реакций, которые будут рассмотрены позже. Это одно из важнейших уравнений электрохимии, устанавливающее по существу эквивалентность ЭДС изменению энергии Гиббса в реакции, что является основой науки об измерении ЭДС как метода физико-химического анализа. Форма уравнения (26.22) не отличается от (26.16), но теперь символом E обозначена ЭДС цепи, а не электродный потенциал. Если оба электрода элемента работают в стандартных условиях, означающих единичные активности ионов, участвующих в каждой полуреакции и единичные летучести газов (если имеется газовый электрод), а также температуру 298,15 K, то уравнение имеет вид $\Delta_r G^\circ = -nF_0 E^\circ$.

Уравнение (26.22) удобно тем, что позволяет по табличным данным о стандартных электродных потенциалах легко и быстро вычислять константу равновесия любой химической реакции, которую удается представить в виде разности двух каких-либо полуреакций на электродах:

$$RT \ln K = -\Delta_r G^\circ = nF_0 E^\circ \Rightarrow \ln K = \frac{nF_0}{RT} E^\circ. \quad (26.23)$$

Этот же расчет можно проводить с использованием справочных данных по энтальпиям образования и абсолютным энтропиям реагентов и продуктов реакции, но он является более громоздким и, как правило, требует больше времени. При известных данных более чем для 500 электродных реакций можно рассчитать около 125 000 констант равновесия. Отметим, что значения электродных потенциалов (по модулю) всегда лежат в пределах нескольких вольт, не достигающих даже пяти. Все они расположены в диапазоне от $-4,1$ В ($\text{Sr}^+ + e^- = \text{Sr}$) до $3,4$ В ($\text{XeF} + e^- = \text{Xe} + \text{F}^-$). Интервал составляет около 7,5 В, что в расчете на один электрон соответствует $\Delta_r G^\circ$ для полной реакции округленно 700 кДж · моль $^{-1}$. Это очень большое изменение энергии Гиббса, при котором константы равновесия реакций могут различаться в 10^{127} раз! Мы знаем, что реакции в растворах и газах с перемешиванием участвующих веществ никогда не идут до конца, но на

практике в пределах точности обычных аналитических методов можно считать, что суммарная реакция идет до конца, если электродные потенциалы отличаются более чем на 0,4 В.

Рассмотрим на примерах основные определения и правила, связанные с электрохимическими цепями. На рис. 26.8 показан электрохимический элемент, составленный из газового водородного и хлорсеребряного электродов, опущенных в один и тот же водный раствор соляной кислоты. Граница между областями раствора, в которых находятся электроды, отсутствует. Это возможно благодаря тому, что на левом электроде электрохимически активной частицей является катион (H^+), а на правом — анион (Cl^-). Цепь, не содержащая указанной границы, называется *цепью без переноса*. Позже будет дан пример *цепи с переносом*. В элементе происходят электродные процессы (26.20) и (26.17), а суммарная *потенциалообразующая* (т. е. дающая ЭДС) реакция имеет вид



Когда электроды соединены через сопротивление, как показано на рис. 26.8, а, в цепи появляется электрический ток. Молекулы водорода отдают электроны платине и превращаются в ионы водорода, а ионы серебра из $AgCl$ вступают в реакцию с электронами, поступающими по серебряной проволоке, и образуют металлическое серебро. Если удалить сопротивление, то цепь будет правильно разомкнутой, так как оба конца серебряные. Между ними установится разность потенциалов, равная ЭДС реакции (26.24), которую можно измерить, поставив вместо сопротивления высокоомный (чтобы не было заметного тока) вольтметр. Прибор будет измерять вольт-потенциал между точками в вакууме, расположенными в непосредственной близости от внешней поверхности соответствующего электрода, но эта величина равна гальвани-потенциалу между фазами Ag и Pt . Электрохимическую цепь можно изобразить следующей схемой:



Буква m символизирует концентрацию электролита в моляльностях. Предположим, что за время работы гальванического элемента через него прошел заряд 1 фарадей (F_0). Тогда по внешней цепи к электроду $Cl^- | AgCl | Ag$ перенесено 1 моль электронов. При этом в реакцию вступило 0,5 моль газообразного водорода и образовалось 1 моль водородных ионов. Наконец, 1 моль соли $AgCl$ превратился в 1 моль серебра и 1 моль анионов хлора. Напишем для данного элемента уравнение Нернста, получающееся вычитанием уравнения (26.21) из (26.18):

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F_0} \ln \frac{a_{H^+} a_{Cl^-}}{f_{H_2}^{1/2}} \approx E^\circ - \frac{RT}{F_0} \ln [H^+][Cl^-]. \quad (26.25)$$

Приближенное равенство справедливо, когда элемент работает при давлении водорода 1 атм и небольших концентрациях электролита.

Согласно установленным правилам левым и правым электродами считаются те, которые стоят в соответствующей стороне на *схематическом* изображении элемента. Для получения ЭДС (как стандартного значения, так и в общем случае) надо из правого электродного потенциала вычесть левый:

$$E = E_R - E_L.$$

При этом реакции на электродах записывают в виде *восстановления*. Именно по такому правилу получена формула (26.25). Для нашей реакции $E^\circ = E_R^\circ - E_L^\circ = 0,2223 - 0 = 0,2223$ В. Положительный знак ЭДС согласно (26.22) соответствует отрицательной энергии Гиббса реакции, поэтому самопроизвольное протекание реакции (26.24) происходит слева направо. Таким образом, критерием самопроизвольности реакции является $E > 0$. При единичных активностях реагирующих веществ реакция самопроизвольна, если $E^\circ > 0$.

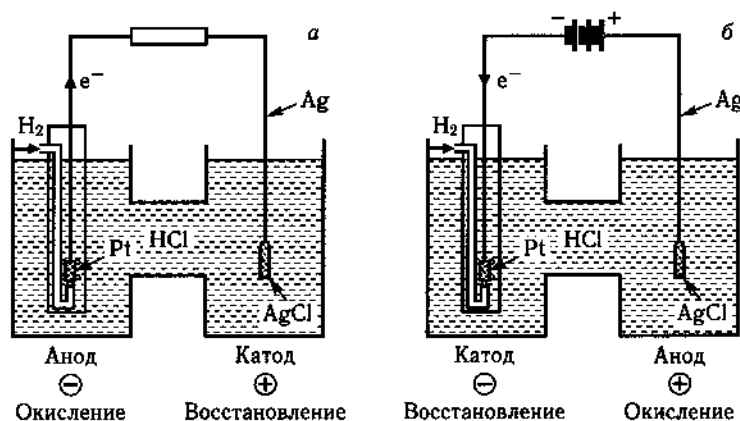


Рис. 26.8. Электрохимическая ячейка, работающая как гальванический элемент (а) и как электролизер (б)

Когда $E > 0$ электрохимическая цепь работает в качестве гальванического элемента, который совершает полезную работу. При этом электрод, по направлению к которому движутся электроны, является положительным полюсом. Однако знак заряда электрода не имеет столь большого значения, как сущность электродного процесса. В нашем примере процесс восстановления протекает на правом электроде, куда подаются электроны. В этом случае электрод называется *катодом*. Тот электрод, на котором идет окисление, и высвобождаются электроны, называется *анодом*.

Направление реакции в элементе можно изменить на противоположное, если против ЭДС приложить напряжение, большее, чем равновесное значение ЭДС элемента (рис. 26.8, б). Тогда элемент будет работать как электролизер, и водород будет не поглощаться, а выделяться. Поскольку электроны будут теперь перемещаться в противоположном направлении, катод и анод поменяются местами, но определение, данное выше, остается в силе. Знаки же полюсов не изменятся, поскольку под действием внешнего источника напряжения электроны текут к отрицательному электроду, т. е. в противополоственном направлении. В этом можно усмотреть аналогию электрической цепи и гидродинамического контура, в котором стоит насос, качающий воду вверх (против тяготения), откуда она может самопроизвольно низвергаться. Роль насоса играет внешний по отношению к элементу источник ЭДС.

Запишем уравнение Нернста ЭДС цепи для реакции общего вида (26.9), частным случаем которого является уравнение (26.25):

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF_0} \ln \frac{a_{\text{Ox}_B}^{\nu_B} a_{\text{Red}_A}^{\nu_A}}{a_{\text{Red}_B}^{\nu_B} a_{\text{Ox}_A}^{\nu_A}}. \quad (26.26)$$

Равновесие в электрохимической реакции достигается тогда, когда ЭДС цепи становится равной нулю. При работе системы в качестве гальванического элемента (а) активности участвующих в реакции веществ изменяются в ходе реакции, что влияет на ЭДС в сторону ее уменьшения. Реакция прекращается в тот момент, когда $E = 0$. Активности в выражении под логарифмом в (26.26) принимают равновесное значение, а само это выражение становится величиной, обратной константе равновесия реакции. Формула (26.23), с помощью которой можно вычислить константу равновесия, получается из уравнения (26.26), если в нем положить $E = 0$. При наличии в цепи постороннего источника напряжения (б) равновесие имеет место, когда напряжение источника полностью компенсирует ЭДС элемента. Здесь нет противоречия с предыдущим утверждением, так как внешний источник, будь то электрогенератор или другой электрохимический элемент, непременно обладает собственной электродвижущей силой, и если напряжения уравновешены, то полная ЭДС в цепи равна нулю.

Когда элемент работает в равновесных условиях, произведения активностей в уравнении (26.26) можно заменить активностями нейтральных веществ или эквивалентными им средними ионными активностями. Для рассмотренного выше элемента в соответствии с формулой (28.21) вместо (26.25) можем записать

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{F_0} \ln a_{\text{HCl}} = E^{\circ} - \frac{2RT}{F_0} \ln a_{\pm}.$$

Перейдем к рассмотрению медно-цинкового элемента Даниэля–Якоби в качестве примера электрохимической цепи с переносом (рис. 26.9). Оба электрода являются электродами 1-го рода, но катионы металлов химически различны, и находятся в растворах различных солей ZnSO_4 и CuSO_4 . Для того чтобы цепь была правильно разомкнута, каждый электрод заканчивается одинаковым металлом, в данном случае платиновой клеммой. Свободное перемешивание растворов или погружение электродов в один и тот же раствор (например, CuSO_4) привело бы к протеканию реакции в существенной степени без переноса электронов во внешней цепи, во всяком случае, к необратимости цепи. Поскольку контакт между растворами электролитов неизбежен, появляется граница, на которой имеется *диффузионный потенциал*, т. е. разность потенциалов по обе стороны границы. Причина возникновения диффузионного потенциала заключается в различии подвижностей ионов. Например, при соприкосновении концентрированного и разбавленного растворов соляной кислоты ионы водорода и хлора начинают диффундировать из первого раствора во второй за счет стремления к выравниванию химических потенциалов однородных ионов. Но ионы H^+ более подвижны, чем анионы Cl^- , и поэтому в разбавленном растворе создается избыток ионов водорода, и он заряжается положительно. Избыток отрицательного заряда остается в концентрированном растворе. Чтобы на схеме элемента показать наличие переноса, т. е. контакта между растворами (или, как еще говорят, *жидкостного соединения*), используют пунктирную вертикальную черту. Так, для элемента Даниэля–Якоби схема следующая:

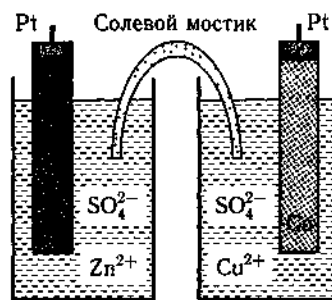
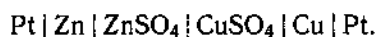
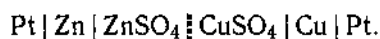


Рис. 26.9. Элемент Даниэля–Якоби

Хотя разделение зарядов очень мало, возникающая при этом разность потенциалов вполне заметна, и может достигать нескольких десятков милливольт. Это является источником ошибок при измерении ЭДС элементов. С учетом того, что погрешность в 1 мВ примерно эквивалентна погрешности в $0,1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при определении $\Delta_r G$ потенциалообразующей реакции, пренебрегать поправкой на диффузионный потенциал в большинстве случаев нельзя. Теоретический расчет поправки далеко не всегда дает удовлетворительную точность. Наиболее удобный путь уменьшения диффузионного потенциала — использование солевого мостика, соединяющего растворы двух электролитов, как показано на схеме. Мостик заполнен концентрированным раствором соли KCl или NH_4NO_3 ⁵, выбор которых обусловлен близким значением подвижностей катиона и аниона. Высокая концентрация соли обеспечивает хорошую проводимость в обоих направлениях, причем она в равной степени обеспечивается ионами обоих знаков. Включение солевого мостика заменяет одну границу между растворами на две. Однако диффузионные потенциалы на каждой новой границе меньше, чем первоначальной, и противоположны по знаку, поэтому считают, что они в большой степени взаимно сокращаются. Для обозначения цепи с переносом при устранении (элиминировании) жидкостного соединения используется двойная вертикальная пунктирная черта:



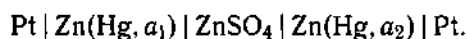
Потенциалообразующей реакцией в элементе Даниэля–Якоби является реакция (26.6), а уравнение Нернста для ЭДС (без учета диффузионного потенциала) имеет вид

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F_0} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}},$$

$$E^\circ = E^\circ(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) = 0,337 - (-0,763) = 1,1 \text{ В}.$$

Положительный знак ЭДС означает, что реакция в гальваническом элементе идет в том направлении, когда цинк растворяется, а металлическая медь осаждается на электроде.

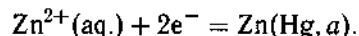
До сих пор мы говорили о цепях, в которых источником полезной работы являлись химические реакции. Работа совершается за счет понижения потенциала Гиббса элемента в ходе реакции, и оно обусловлено именно химическим превращением. Термодинамика устанавливает принципиальную возможность извлекать полезную работу из любого процесса, сопровождающегося уменьшением энергии Гиббса системы⁶. Такая возможность реализуется во многих электрохимических цепях. Мы рассмотрим кратко только *концентрационные цепи*, в которых потенциал Гиббса снижается в результате выравнивания активностей одинаковых химических составляющих, находящихся в различных областях или фазах элемента. Пусть, например, электроды представляют собой цинковую амальгаму с неодинаковым составом. Элемент устроен следующим образом:



⁵ В качестве среды используют водорастворимые желе, например, агар-агар.

⁶ Напомним, что речь идет о процессах при постоянстве T и P .

Электроды отличаются только тем, что они имеют разную концентрацию и соответственно, разную активность цинка. Одинаковы и реакции на электродах:



Полное же уравнение процесса имеет вид

$$\text{Zn}(\text{Hg}, a_1) = \text{Zn}(\text{Hg}, a_2). \quad (26.27)$$

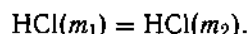
Из него сразу получаем формулу для ЭДС элемента:

$$E = \frac{RT}{2F_0} \ln \frac{a_1}{a_2}. \quad (26.28)$$

Стандартное значение $E^\circ = 0$, так как в этих условиях (и вообще при одинаковых концентрациях амальгам) электроды полностью идентичны. Как можно заметить, данный элемент представляет собой цепь без переноса, поскольку электроды опущены в один раствор. Примером концентрационного элемента с переносом может служить элемент из двух водородно-платиновых электродов с элиминированным с помощью солевого мостика жидкостным соединением:



В данной системе ЭДС вырабатывается за счет выравнивания концентраций соляной кислоты в растворе электролита, в отличие от предыдущего случая, когда происходило выравнивание концентраций в электродах. Потенциалообразующая «реакция» схожа с процессом (26.27):



Уравнение Нернста для ЭДС выписывать не станем, поскольку оно отличается от (26.28) лишь отсутствием двойки в знаменателе. Элемент мог бы работать и при равных концентрациях кислоты, если водород на электроды подавать под разными давлениями P_1 и P_2 . Тогда в соответствии с формулой (26.21), в которой летучесть заменяем давлением,

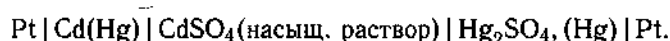
$$E = \frac{RT}{F_0} \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{1/2}.$$

Заметим, что хотя в обоих случаях элемент работает, в сущности, за счет физического процесса, на электродах происходят химические реакции восстановления и окисления с непосредственным участием электронов.

Измерение ЭДС. Очевидно, что опытное определение ЭДС должно осуществляться с высокой точностью, достигающей (в вольтах) до 5-го знака после запятой. Для этого требуется использование вольтметров с очень большим внутренним сопротивлением ($R > 10^{12}$ Ом), но чаще применяют компенсационный метод, при котором ЭДС уравнивается калиброванной внешней разностью потенциалов. Измерение должно происходить как можно ближе к точке равновесия, т. е. при нулевом токе, но этого можно достичь только при обратимой работе элемента. Далеко не каждый элемент обратим, и это связано не только с природой протекающих реакций, но и с конструкцией системы, например, с наличием жидкостного соединения. Причины необратимости носят кинетический, а значит, разнообразный характер, но во многом заключаются в конечной скорости переноса зарядов к фазовым границам и через них. Протекание отличного от нуля тока приводит к

поляризации электродов. Под этим явлением подразумевают изменения электрического состояния электрода — потенциала, мощности двойного электрического слоя и др., которые зависят от многих факторов, но прежде всего от плотности тока. Одним из проявлений поляризации является *перенапряжение*. Если попытаться заставить работать гальванический элемент в противоположном направлении, т. е. в качестве электролизера, то требуемая для этого разность потенциалов может оказаться больше, чем сумма равновесных потенциалов на электродах. Эта разность потенциалов называется *напряжением разложения*, а необходимый избыток и представляет собой перенапряжение. Все эти вопросы и многие другие являются предметом изучения *электрохимической кинетики*, но они выходят за рамки нашего изложения.

Рассмотрим простейшую компенсационную схему для измерения равновесной ЭДС неизвестного гальванического элемента (рис. 26.10). Измерение нужно проводить при практическом отсутствии тока в цепи, что контролируется чувствительным гальванометром. Сначала для калибровки потенциометра в цепь включают элемент с известной ЭДС, в качестве которого часто используют стандартный элемент Вестона



ЭДС этого элемента без переноса при 20°C равна 1,0183 В и отличается большой стабильностью и очень слабой зависимостью от температуры. Затем скользящий контакт на переменном сопротивлении R' устанавливают так, чтобы при кратковременном замыкании ключа гальванометр не показывал наличия тока. После калибровки элемент $\mathcal{E}$ заменяют элементом с неизвестной ЭДС и регулируют сопротивление R' до тех пор, пока гальванометр при замыкании ключа не покажет отсутствие тока.

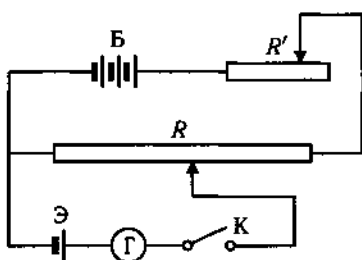
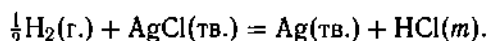


Рис. 26.10. Схема потенциометра: Б — батарея, Э — элемент, К — ключ, Г — гальванометр

Для табулирования электродных потенциалов требуются данные для стандартных значений ЭДС элемента, в котором один из электродов водородный, а другой — изучаемый. Поскольку надежно обеспечить стандартные условия невозможно, используют подход, который проиллюстрируем на примере. Пусть требуется определить E° хлорсеребряного электрода. Для этого надо измерить ЭДС элемента, изображенного на рис. 26.8. В элементе протекает реакция (26.24), которую перепишем более подробно:



ЭДС этого элемента выражается формулой (26.25). Рассматривая водород как идеальный газ при давлении 1 атм и пользуясь уравнением (25.32), можно записать

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F_0} \ln a_{\text{HCl}} = E^\circ - \frac{RT}{F_0} \ln m^2 \gamma_{\pm}^2 = E^\circ - \frac{2RT}{F_0} \ln m - \frac{2RT}{F_0} \ln \gamma_{\pm},$$

где $\gamma_{\pm}$ — средний ионный коэффициент активности соляной кислоты, а m — ее моляльность. Данное уравнение можно представить в виде

$$E + \frac{2RT}{F_0} \ln m = E^\circ - \frac{2RT}{F_0} \ln \gamma_{\pm}. \quad (26.29)$$

Уравнение содержит две неизвестные величины E° и $\gamma_{\pm}$. Их можно определить, измеряя ЭДС в некотором интервале концентраций соляной кислоты, включая область достаточно разбавленных растворов. Поскольку при $m \rightarrow 0$ коэффициент активности стремится к единице $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$, так что $\ln \gamma_{\pm} \rightarrow 0$, экстраполяция зависимости левой части (26.29) от моляльности к $m = 0$ дает значение E° . Для того чтобы экстраполяция была близка к линейной, используют теорию Дебая–Хюккеля, которая дает явную зависимость $\gamma_{\pm}(m)$ в виде формулы (25.15). Для водного раствора применяем формулу $\lg \gamma_{\pm} = -0,509\sqrt{I}$, где в нашем случае ионная сила $I = m$ согласно (25.14). После преобразования натуральных логарифмов в десятичные и подстановки численных значений констант, получаем вместо (26.29) при 298,15 К уравнение

$$\underbrace{E + 0,1183 \lg m}_{E'} = E^\circ + 0,0602\sqrt{m}.$$

Если построить график зависимости E' от $m^{1/2}$, то это будет прямая линия, отсекающая на оси ординат значение E° (рис. 26.11). При малых концентрациях экспериментальные точки (пунктирная линия) обязательно должны лечь на эту прямую, так как теория дает правильные значения коэффициентов $\gamma_{\pm}$ для разбавленных растворов. Для более точных измерений можно использовать улучшенную формулу вида $\lg \gamma_{\pm} = -0,509\sqrt{m} + am$, где a — эмпирическая константа.

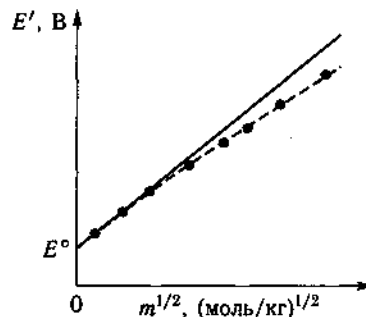


Рис. 26.11. Измерение стандартной ЭДС

Коротко о главном

1. Электрохимический потенциал иона в растворе при наличии электрического потенциала включает работу переноса заряда в электрическом поле.
2. Электрохимические ячейки (элементы) содержат два электрода, на которых происходят полуреакции окисления (анод) и восстановления (катод). Если окислительно-восстановительная реакция, протекающая в ячейке, является самопроизвольной, в цепи появляется ток. Такую ячейку называют гальваническим элементом.
3. Электродные потенциалы в электрохимических ячейках определяют относительно потенциала электрода сравнения, в роли которого выступает стандартный водородный электрод. Большими положительными потенциалами характеризуются сильные окислители, большими отрицательными — сильные восстановители.
4. Равновесие в электрохимических цепях достигается при равенстве электрохимических потенциалов ионов. Источником электрической энергии является энергия Гиббса окислительно-восстановительной реакции. В гальванических элементах ЭДС положительна.
5. Измерения ЭДС цепи позволяют определить термодинамические функции окислительно-восстановительной реакции, а также найти средние активности и коэффициенты активности электролитов.

Основные формулы

1. Электрохимический потенциал заряженной частицы:

$$\chi_i = \mu_i + F_0 z_i \varphi.$$

2. Условие электрохимического равновесия:

$$\sum_{j=1}^K \nu_j \chi_j^{(k)} = 0.$$

3. Уравнение Нернста для электродного потенциала:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF_0} \ln \frac{a_{\text{Ox}}'}{a_{\text{Red}}'}.$$

4. Связь ЭДС цепи с электродными потенциалами:

$$E = E_R - E_L.$$

5. Связь ЭДС цепи с термодинамическими функциями реакции:

$$\Delta_r G = -nF_0 E, \quad \Delta_r G^\circ = -nF_0 E^\circ, \quad \ln K = \frac{nF_0}{RT} E^\circ.$$

6. Уравнение Нернста для ЭДС цепи:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF_0} \ln \frac{a_{\text{Ox}_B}^{\nu_B'} a_{\text{Red}_A}^{\nu_A'}}{a_{\text{Red}_B}^{\nu_B'} a_{\text{Ox}_A}^{\nu_A'}}.$$

Среди поверхностных явлений адсорбция занимает особое место, поскольку имеет огромное прикладное значение. В гл. 14 даны основные определения и начальные сведения по адсорбции. В данной главе будут рассмотрены способы термодинамического описания адсорбции, главным образом с использованием метода Гиббса. Мы также кратко рассмотрим простейшие модели адсорбции.

§ 27.1. РАЗЛИЧНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЛИЧИНЫ АДсорбЦИИ

До сих пор, рассматривая термодинамические свойства объемных тел, мы отвлекались от того, что часть составляющих тело частиц, принадлежащая областям вблизи поверхности раздела фаз, находится в особых условиях. Частицы (атомы, молекулы, ионы), расположенные на граничной поверхности, испытывают действие сил, отличающихся от тех, которые существуют в глубине по обе стороны границы, в то время как в объеме фазы частицы имеют окружение, характерное в среднем для всех частиц данной части системы. Напомним, что указанное выше пренебрежение составляет необходимое условие аддитивности экстенсивных термодинамических величин системы. Интенсивные же величины (по крайней мере, одна из них, например, плотность или концентрация определенного вещества) испытывают скачок при переходе через границу раздела фаз.

В действительности на границе существует определенный переходный слой, в котором интенсивные свойства системы изменяются хотя и очень быстро, но все же непрерывно. Поверхность раздела оказывает возмущающее влияние на прилегающие фазы, но обычно это возмущение становится практически незаметным уже на сравнительно небольших расстояниях. Сказанное относится как к поверхности раздела двух фаз одного и того же вещества, так и к границе соприкосновения разных веществ или смесей веществ. Например, для двух несмешивающихся в объеме жидкостей в приграничном слое должны, тем не менее, присутствовать молекулы как одной, так и другой жидкости. Толщина переходного слоя достаточно условная величина. Она может составлять несколько молекулярных диаметров, но может быть и значительно более протяженной, например, для межфазной границы вещества вблизи критической точки, когда свойства объемных фаз становятся близкими.

На рис. 27.1 в качестве простого примера показана зависимость концентрации c адсорбирующегося вещества¹ C от пространственной координаты z , откладываемой

¹ Для определенности будем считать, что это есть объемная концентрация, выражаемая числом молей вещества в единице объема. Обычная практическая единица измерения — моль · л⁻¹.

мой на оси, перпендикулярной к плоской межфазной границе «жидкость А — жидкость В». Вместо концентрации можно говорить о плотности $\rho(z)$. Объемные фазы

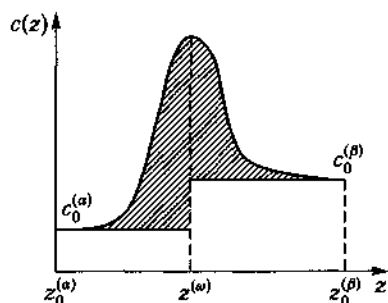


Рис. 27.1. Профиль распределения концентрации адсорбата вблизи границы раздела фаз

математическую интерпретацию получаемых в опыте величин, которая соответствовала бы способу измерения. В настоящее время существуют два основных определения адсорбции. Ниже для простоты мы будем считать систему двухфазной, а границу раздела фаз плоской.

Адсорбция как избыточная величина. Речь идет о способе определения величины адсорбции, использованном Гиббсом, который отказался от рассмотрения адсорбционного слоя в качестве самостоятельного физического объекта, имеющего объем и естественные границы, и содержащего, следовательно, определенное количество вещества. Соответственно этому *нельзя* говорить об абсолютной величине адсорбции, которую следовало бы отождествлять с измеряемой величиной.

Согласно Гиббсу адсорбция, а также связанные с ней термодинамические характеристики, является *избыточной величиной*. Для реализации этой идеи необходимо ввести *систему сравнения*, от которой производится отсчет, как самой адсорбции, так и других, выражаемых количественно, адсорбционных свойств. Подобный подход с привлечением «идеальной» системы отсчета часто используется в химической термодинамике. Система сравнения (рис. 27.2) устроена таким же образом, как реальная система, но в ней физически неоднородная граница раздела фаз, имеющая некоторую протяженность вглубь фаз, заменена *математической поверхностью*. Свойства фаз постоянны по всему объему, а на границе меняются скачком. В методе Гиббса обе системы имеют одинаковый объем и общее давление. Вдали от поверхности концентрации веществ (и плотность) каждой данной фазы также одинаковы.

Для иллюстрации способа определения адсорбции по Гиббсу воспользуемся рис. 27.1, рассматривая координаты $z_0^{(a)}$ и $z_0^{(b)}$ как внешние границы системы. Чис-

обозначены буквами α и β , а положение межфазной границы отмечено символом ω , который мы будем использовать для площади поверхности вместо обычной буквы s , зарезервированной для удельной поверхности (см. гл. 14), а также энтропии. По обе стороны от границы кривая достаточно быстро, но асимптотически, приближается к значениям концентрации c_0 вдали от поверхности раздела.

Существуют различные определения величины адсорбции, которые связаны с многочисленными моделями, используемыми в теории данного явления. В любом случае для построения количественной теории необходимо дать такую

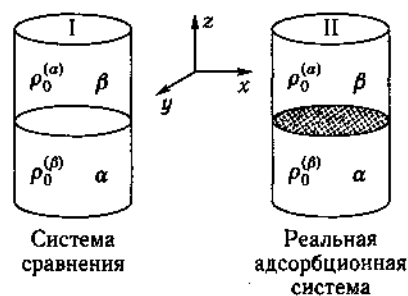


Рис. 27.2. Система сравнения и реальная адсорбционная система. Концентрация адсорбата вдали от поверхности переходит в концентрацию в объемной фазе

ло молей адсорбирующегося вещества S определяется интегрированием по объему $\int c(x, y, z) dV$, но поскольку в направлениях x и y система однородна, то

$$\Gamma = \frac{n_{II} - n_I}{\omega} = \frac{n^{(\omega)}}{\omega} = \int_{z_0^{(\alpha)}}^{z_0^{(\beta)}} c(z) dz - c_0^{(\alpha)} [z^{(\omega)} - z_0^{(\alpha)}] - c_0^{(\beta)} [z_0^{(\beta)} - z^{(\omega)}].$$

Здесь n_I и n_{II} — числа молей компонента S в системах I и II, ω — площадь поверхности раздела. Таким образом, адсорбция Γ определяется как разность между полным количеством адсорбата в реальной системе и системе сравнения, отнесенная к площади поверхности.

Очевидно, что величина Γ является функцией $z_0^{(\omega)}$, и возникает вопрос, где провести граничную поверхность. В методе Гиббса положение поверхности выбирается произвольно, и от этого не зависят никакие термодинамические результаты. Сдвиг границы $z_0^{(\omega)}$ не изменяет профиля распределения вещества; очевидно, что всегда можно выбрать границу таким образом, чтобы адсорбция данного вещества была равна нулю. При этом надо помнить, что если имеется всего одно адсорбирующееся вещество, то система, по крайней мере, двухкомпонентная. Наглядным примером служит адсорбция растворенного вещества на границе жидкости (растворителя) и ее пара. Вблизи границы неоднородность имеет место не только для растворяемого вещества, но и для растворителя. В этом случае удобно выбрать такое положение границы, чтобы адсорбция растворителя была равна нулю. В общем случае, когда имеется несколько адсорбирующихся веществ, то при необходимости всегда можно добиться, чтобы одна из величин Γ_i обратилась в нуль. Остальные величины адсорбции будут иметь вполне определенные отличные от нуля значения.

К сожалению, метод определения адсорбции по Гиббсу можно непосредственно применить только к границе между двумя жидкостями или между жидкостью и газом. Дело в том, что поверхностные явления можно учесть в уравнениях термодинамики введением дополнительного члена $\sigma d\omega$ (где σ — поверхностное натяжение, определение которого дано в гл. 14), описывающего работу по изменению площади поверхности. Связь между величинами σ и Γ устанавливается с помощью адсорбционного уравнения Гиббса, которое будет выведено впоследствии. Для жидкостей хорошо измеримой величиной является σ , в то время как величина Γ плохо поддается опытному определению. Для твердых адсорбентов наоборот, всегда измеряют величину адсорбции; что касается поверхностного натяжения, то это понятие для них не всегда имеет четкий физический смысл. Кроме того, для тонкопористых адсорбентов вроде активированного угля или цеолитов сама поверхность является весьма условным понятием.

Главное достоинство метода Гиббса состоит в том, что он соответствует типичной постановке опытов по измерению адсорбции, что будет вскоре продемонстрировано на примере *объемного метода измерения*. Кроме того, он наиболее пригоден для построения строгой термодинамической теории адсорбции. Еще одно преимущество связано с тем, что метод Гиббса не опирается ни на какие модельные представления о строении переходного слоя. В то же время, именно эти качества делают метод менее наглядным в том смысле, что адсорбирующееся вещество неопределенным образом размазано по всему объему граничащих фаз, и невозможно указать объем, соответствующий определенному его количеству.

Метод слоя конечной толщины. Профиль распределения адсорбата на рис. 27.1 выглядит широким, хотя в действительности он может иметь ширину всего несколько молекулярных диаметров, а при хемосорбции (сильной связи адсорбируемых молекул с поверхностью) и вовсе представлять собой мономолекулярный слой. Для введения конечной толщины граничной поверхности достаточно выбрать $z^{(\alpha)}$ и $z^{(\beta)}$ таким образом, чтобы они проходили в областях, где концентрация c практически равна концентрации в объемах фаз α и β . В соответствии со сказанным выше эти положения могут быть очень близки, а обозначенный слой толщины $\tau = z^{(\beta)} - z^{(\alpha)}$ содержать практически все адсорбированное вещество. Такой реальный адсорбционный слой представляет собой по существу макроскопическую фазу, неоднородную в направлении, перпендикулярном поверхности. Количество вещества в этом слое будем обозначать буквой a , чтобы отличать от адсорбции, определяемой как избыточная величина. Величину a часто можно приравнять измеряемой величине адсорбции, особенно когда все вещество находится у границы раздела, но следует особо подчеркнуть, что она не соответствует процедуре измерения.

Можно ввести концентрацию c_a адсорбируемого вещества на поверхности, выражаемую, например, числом молей в единице объема слоя. Тогда полное количество a адсорбата, приходящееся на единицу массы (1 г) адсорбента равно

$$a = s\tau c_a, \quad (27.1)$$

где s — удельная поверхность. Поверхностная же концентрация адсорбата

$$\alpha = \frac{a}{s} = \tau c_a.$$

Она обычно выражается числом микромолей на 1 м^2 поверхности. В отличие от величины адсорбции, зависящей от удельной поверхности адсорбента, концентрации c_a и α определяются химической природой веществ и являются физико-химическими константами. Часто вместо концентрации удобнее пользоваться *степенью заполнения* θ поверхности адсорбатом

$$\theta = \frac{a}{a_m} = \frac{c_a}{c_{am}} = \frac{\alpha}{\alpha_m}. \quad (27.2)$$

Величины, стоящие в знаменателе, представляют собой характеристики, соответствующие *плотному заполнению* поверхности мономолекулярным слоем (толщиной в одну молекулу), т. е. *емкости* такого слоя.

Определение адсорбции как количества вещества в мономолекулярном слое является разновидностью метода слоя конечной толщины. Оно базируется на предположении о короткодействии межмолекулярных сил и является хорошим приближением при сильной хемосорбции, а также при сгущении нерастворимого малолетучего вещества на границе жидкость–газ. Нетрудно видеть, что в данной модели действительное распределение концентрации вещества заменяется *прямоугольным* распределением.

Кривые равновесия при адсорбции. Как уже говорилось, в рамках представления о слое конечной толщины адсорбированное вещество является макроскопической системой. Но и в качестве избыточной величины адсорбция представляет собой макроскопическую характеристику термодинамической системы, которой можно приписать также температуру и другие параметры. По аналогии с обычными

трехмерными телами (имеем в виду простейший случай однокомпонентной системы), для которых имеется термическое уравнение состояния $P = P(T, V, n)$, должно существовать соотношение, связывающее температуру с ограниченным набором других переменных, в том числе абсолютную величину адсорбции, т. е. число молей адсорбированного вещества. Роль давления играет его двумерный аналог — поверхностное натяжение σ , роль объема — площадь поверхности ω , а роль n — величина $n^{(\omega)}$. Однако надо иметь в виду, что вещества адсорбируются на границе раздела фаз, следовательно, мы всегда имеем дело, по крайней мере, с двухфазной системой. Иными словами, термодинамические переменные системы всегда принадлежат кривой равновесия объемных фаз, а в этом случае (для объемных тел) давление P и температура T (или объем V) уже не являются независимыми переменными (см. гл. 21). К примеру, в чистой жидкости, находящейся в равновесии со своим паром, $\sigma = \sigma(T)$, т. е. является функцией одной только температуры. Если на поверхности раздела фаз адсорбируется какое-нибудь одно растворенное вещество², то система становится двухкомпонентной и $\sigma = \sigma[T, n^{(\omega)}]$. Такого рода зависимости можно назвать уравнением состояния двумерной фазы.

В то же время нельзя забывать, что вещество в адсорбированном состоянии не существует отдельно от адсорбента, т. е. принадлежит обычной объемной системе, которая имеет определенную температуру и общее давление. Поэтому можно написать общую зависимость вида

$$f[T, P, n^{(\omega)}] = 0.$$

Это неявное уравнение часто называют термическим уравнением адсорбции. Введение в него величины адсорбции Γ при известной удельной поверхности адсорбента s дает другую форму уравнения состояния:

$$f(T, P, \Gamma) = 0. \quad (27.3)$$

В этом уравнении характеристика адсорбента в скрытом виде содержится в величине Γ , а само уравнение определяет некоторую поверхность в пространстве переменных T, P, Γ .

При фиксировании одной из переменных, т. е. при сечении указанной поверхности соответствующими плоскостями, уравнение (27.3) определяет кривую определенного процесса. Изучение этих кривых является целью многих адсорбционных экспериментов. Важнейшими зависимостями являются *изотермы адсорбции*, которые мы рассмотрим на примере адсорбции из газа. Типичные изотермы адсорбции из однокомпонентных газов приведены на рис. 27.3. Для этих случаев изотермы обычно выходят на насыщение. При адсорбции из раствора типичные изотермы имеют максимум при некоторой

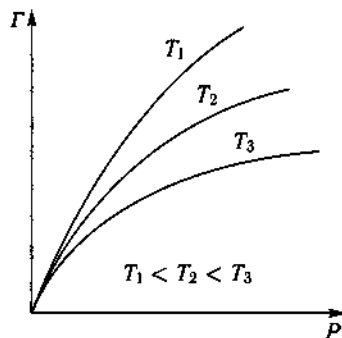


Рис. 27.3. Типичные изотермы адсорбции газа

² На границе жидкости и пара тоже существует переходный слой, и можно рассматривать адсорбцию жидкости на этой поверхности (*автоадсорбция*). Как мы знаем, при гиббсовом подходе в этом случае величину адсорбции всегда можно сделать нулевой подходящим выбором математической границы.

концентрации адсорбата, что связано с конкуренцией компонентов раствора. Заметим, что адсорбция — процесс экзотермический, т. е. сопровождается выделением теплоты, поэтому при фиксированном давлении повышение температуры равновесие смещается в сторону уменьшения количества адсорбированного вещества. Следовательно, изотермы с низкой температурой лежат выше изотерм с более высокой температурой.

Экспериментально определяют также зависимость $\Gamma(T)$ при $P = \text{const}$, которая называется *изобарой адсорбции*. Наконец, из серии изотерм, снятых при разных температурах, или в результате специальных измерений, можно найти *изостеры адсорбции*, т. е. зависимости вида $P(T)$ при $\Gamma = \text{const}$ (рис. 27.4). Эти функции так-

же очень важны, поскольку непосредственно связаны с тепловым эффектом адсорбции посредством соотношения

$$Q_{st} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{\Gamma}. \quad (27.4)$$

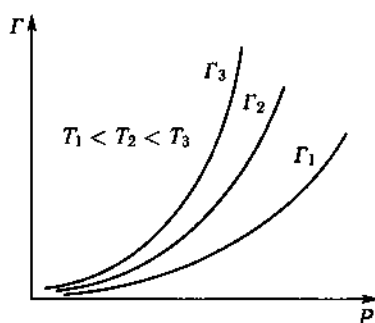


Рис. 27.4. Типичные изостеры адсорбции газа

Величина Q_{st} называется *изостерической теплотой*. Форма уравнения (27.4) совершенно аналогична уравнению, описывающему температурную зависимость давления насыщенного пара жидкости или твердого вещества. Не случайно изостеры имеют вид, напоминающий кривые равновесия жидкость–пар, которые описываются экспонентами вида $\exp(-\alpha/T)$. Действительно,

температурная зависимость равновесного давления адсорбирующегося газа описывается уравнением (27.4) при постоянной концентрации этого газа в адсорбционном слое. Испарение чистой жидкости тоже, очевидно, происходит при постоянной поверхностной (и конечно объемной) концентрации ее молекул³. Таким образом, изостерическая теплота (которая, заметим, положительна и поэтому является теплотой десорбции) аналогична теплоте испарения жидкости или теплоте сублимации твердого вещества.

§ 27.2. ИЗОТЕРМА МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДсорбЦИИ ЛЕНГМЮРА

В методе слоя конечной толщины для количественного описания адсорбции можно рассмотреть химическое равновесие между газом А и веществом этого газа, находящимся в адсорбционном слое:



Символ $A(адс.)$ обозначает молекулу на адсорбенте, которая может быть связана с адсорбентом химической связью или вандерваальсовыми силами, и составляет с поверхностью некоторый ансамбль, называемый *адсорбционным комплексом*.

³ Для жидкости это соблюдается автоматически, а в адсорбционном эксперименте поддержание постоянной величины адсорбции при повышении температуры требует специальных усилий.

Поверхность твердого адсорбента обычно неоднородна, что сильно усложняет трактовку явления адсорбции. При однородной поверхности, которую мы будем предполагать, концентрация вещества в адсорбционном слое везде (вдоль поверхности) одинакова. Пусть объемная концентрация вещества А в газе равна c , а в адсорбционном слое — c_a . Запишем константу равновесия K реакции (27.5):

$$K = \frac{c_a \gamma_a}{c \gamma} \Rightarrow c_a = K \frac{\gamma_a}{\gamma} c. \quad (27.6)$$

В этих формулах γ_a и γ — коэффициенты активности вещества А на поверхности и в газе соответственно. Константа K не зависит от концентраций и является функцией температуры, поэтому при постоянной температуре второе уравнение в (27.6) представляет собой изотерму адсорбции. Если давление газа не очень высокое (~ 1 атм) то в хорошем приближении можно считать $\gamma \approx 1$. Концентрация вещества в адсорбционном слое, особенно при сильной адсорбции, может быть весьма высока даже при низком давлении адсорбирующегося газа, поэтому коэффициент активности γ_a , вообще говоря, сильно отличается от единицы. Только при достаточно малых c_a можно положить $\gamma_a \approx 1$. Если все же это приближение допустимо, то давление газа должно быть очень низким, и его заведомо можно считать идеальным. Используя уравнение состояния идеального газа $P = cRT$ с учетом формулы (27.1), получим линейную связь между давлением газа и величиной адсорбции:

$$a = s \tau \frac{K}{RT} P = kP. \quad (27.7)$$

Сомножители, стоящие перед давлением, являются или постоянными или зависят только от температуры, поэтому в изотермических условиях весь коэффициент k при P представляет собой константу.

Таким образом, при малых давлениях газа изотерма адсорбции описывается прямой линией. Соотношение (27.7) называется *уравнением Генри*; оно вполне аналогично закону Генри (см. § 23.4) для растворимости газов.

Рассмотрим теперь простую адсорбционную модель, относящуюся к классу *решеточных* моделей, которая с успехом используется для описания явлений во многих средах, таких как растворы, сплавы, смешанные кристаллы.

В простейшем варианте поверхность адсорбента представляется в виде решетки, состоящей из центров, которые могут быть свободны или заняты молекулой адсорбата. Задача может решаться методами статистики (что выходит за рамки данной книги); в этом случае вакантному центру приписывается нулевая энергия, а занятому — одинаковая для всех центров энергия ϵ . Если число занятых центров совпадает с числом адсорбированных молекул, то имеет место мономолекулярная адсорбция. Если, кроме того, взаимодействие между занятыми центрами не учитывается, то получается *модель Ленгмюра*.

Основные допущения модели Ленгмюра можно сформулировать следующим образом:

- 1) поверхность адсорбента однородна, все центры энергетически эквивалентны;
- 2) в результате адсорбции образуется мономолекулярный слой;
- 3) отсутствует взаимодействие между соседними адсорбированными частицами;
- 4) адсорбированные частицы не могут перемещаться по поверхности.

Один из способов расположения частиц на поверхности адсорбента в модели Ленгмюра наглядно показан на рис. 27.5.

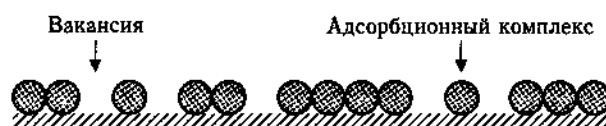
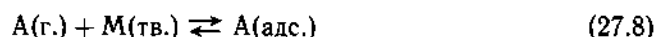


Рис. 27.5. Схематическое изображение заполнения мономолекулярного слоя адсорбирующимися частицами

Для вывода уравнения изотермы локализованной адсорбции запишем адсорбционное равновесие в следующем виде:

молекулы в газе + вакансии на поверхности $\rightleftharpoons$ адсорбционный комплекс,
или в краткой форме



Буква M символизирует свободную часть поверхности, например металла. Эту условную реакцию следует рассматривать как взаимодействие молекул из газовой фазы с вакантными реакционными центрами на поверхности. Пусть степень заполнения мономолекулярного слоя равна θ , тогда доля вакансий составляет $\theta_0 = 1 - \theta$. Эти величины можно рассматривать как молярные доли «продукта» $A(адс.)$ «реагента» $M(тв.)$ в реакции (27.8). Тогда константа равновесия, выраженная через активности всех участников реакции⁴

$$K = \frac{a_A}{f_{AAM}} = \frac{\theta}{P_A(1 - \theta)}. \quad (27.9)$$

Здесь мы воспользовались тем, что при невысоком давлении газа летучесть f можно заменить парциальным давлением P_A , а также пунктом 3, предполагающим пренебрежение взаимодействием между адсорбированными молекулами. Последнее условие позволяет считать активности равными концентрациям. Разрешая уравнение (27.9) относительно θ и опуская индекс A в давлении газа, получаем уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра:

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP} \quad \text{или} \quad a = \frac{a_m KP}{1 + KP}. \quad (27.10)$$

Рис. 27.6. Изотермы Ленгмюра при различных K

Второй вариант уравнения записан с учетом (27.2). Из данных зависимостей видно, что при достаточно высоких давлениях, таких, что $KP \gg 1$, изотерма выходит на насыщение, т. е. степень заполнения поверхности стремится к единице. На рис. 27.6 показаны несколько кривых для изотерм при различных значениях константы равновесия K . Большие значения K соответствуют сильной связи молекул с адсорбентом и смещению равновесия в сторону большей адсорбции (при определенном давлении). В противоположном случае низких давлений ($KP \ll 1$) зависимость адсорбции от давления становится линейной, т. е. изотерма Ленгмюра переходит в изотерму Генри (27.7).

⁴ К сожалению, для обозначения активности и абсолютной величины адсорбции в слое конечной толщины используется одна и та же буква a ; это надо иметь в виду во избежание недоразумений.

При обработке экспериментальных данных удобно пользоваться линеаризованными формами уравнений (27.10), одна из которых приведена ниже:

$$\frac{P}{a} = \frac{1}{Ka_m} + \frac{1}{a_m}P.$$

Если адсорбция в реальной системе соответствует модели Ленгмюра, то результаты опыта, представленные графиком в соответствующих координатах, должны хорошо ложиться на прямую линию. На рис. 27.7 приведен пример такого графика для адсорбции угарного газа на древесном угле. В данном случае мерой адсорбции является объем поглощенного газа. Наклон прямой (тангенс угла наклона) и отрезок, отсекаемый на оси ординат, позволяют определить параметры изотермы a_m и K .

Упомянем, что в рамках данной модели можно рассматривать случай, когда происходит адсорбция из газовой смеси веществ. Тогда надо записать несколько параллельных реакций вида (27.8) для газов А, В, С, ... и ввести соответствующее число констант равновесия K_i и мольных долей θ_i . Величины заполнения поверхности компонентами газа получатся в виде функций от парциальных давлений P_i .

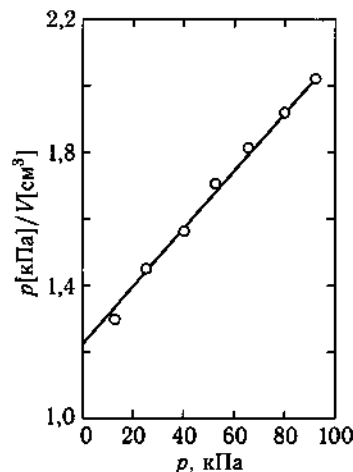


Рис. 27.7. Изотерма адсорбции СО на древесном угле

§ 27.3. ТЕОРИЯ КАПИЛЛЯРНОСТИ ГИББСА

Воздействие граничных поверхностей на термодинамические свойства гетерогенной системы нельзя приписать какой-либо одной фазе, входящей в систему: каждая поверхность является общей, по крайней мере, для пары фаз. Учет данного эффекта производится посредством введения в фундаментальное уравнение

Таблица 27.1. Поверхностное натяжение некоторых жидкостей на границе с воздухом или собственным паром при 20 °С

Вещество	$\sigma \cdot 10^2$ Н · м ⁻¹
Гексан	1,84
Этиловый спирт	2,28
Ацетон	2,37
Уксусная кислота	2,78
Бензол	2,89
Глицерин	6,34
Вода	7,28
Ртуть	47,16

Гиббса, относящееся ко всей гетерогенной системе, дополнительных членов, выражающих собой работу процесса обратимого изменения площади ω_k поверхностей раздела фаз. Ограничимся случаем двухфазной K -компонентной системы, для которой среди видов работы, связанных с присутствием внешних силовых полей, возможна только работа изменения объема. Тогда для внутренней энергии системы в целом как функции своих естественных переменных можно записать:

$$dU = TdS - PdV + \sigma d\omega + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i. \quad (27.11)$$

Элементарная работа изменения площади поверхности записывается по общим правилам как произведение приращения внешнего экстенсивного параметра на сопряженную ему термодинамическую силу. Сила σ , сопряженная поверхности ω , носит название *коэффициента поверхностного натяжения*. Эта величина

является поверхностным (двумерным) аналогом давления и представляет собой механическую силу, действующую на единицу длины контура, ограничивающего рассматриваемый элемент поверхности, касательно к поверхности по внутренней нормали к контуру (см. рис. 14.9). В табл. 27.1 приведены значения коэффициентов поверхностного натяжения для некоторых жидкостей.

Таким образом, термодинамические свойства (одной) поверхности раздела описываются всего одной дополнительной величиной. В уравнении (27.11) предполагается, что изменение объема системы и поверхности раздела фаз может производиться независимо.

В правую часть соотношения (27.11) входят дифференциалы только экстенсивных величин. Это позволяет выразить энергию согласно теореме Эйлера в виде билинейной формы:

$$U = TS - PV + \sigma\omega + \sum_{i=1}^K \mu_i n_i. \quad (27.12)$$

Выражение (27.12) представляет собой интегральную форму выражения (27.11). Все величины в этих соотношениях относятся ко всей открытой гетерогенной системе в целом.

Как мы знаем из § 27.1, адсорбция рассматривается по методу Гиббса как избыточная величина, определяемая сравнением реальной (*адсорбционной*) и воображаемой системы, последняя из которых является по существу совокупностью отдельных фаз, находящихся в равновесии между собой. На границе раздела фаз в системе сравнения концентрации веществ испытывают скачки, а в адсорбционной системе изменяются резко, но без разрыва. В обеих системах все *интенсивные* величины (такие как температура, давление, концентрации веществ, химические потенциалы) в объемах соответствующих фаз одинаковы. Помимо адсорбции — основной изучаемой величины также и все остальные *экстенсивные* величины (энергия U и родственные ей функции H , F , G , Ω , энтропия S , количества веществ n_i), приписываемые поверхности, носят избыточный характер. Избыточные величины $Y^{(\omega)}$ характеризуют отклонения адсорбционной системы от *аддитивности*, свойственной однородным макроскопическим телам без учета поверхностных эффектов. Обозначая фазы буквами α и β , можем записать

$$Y^{(\omega)} = Y - Y^{(\alpha)} - Y^{(\beta)}. \quad (27.13)$$

Здесь Y — некоторая экстенсивная функция, характеризующая адсорбционную систему как целое, а $Y^{(\alpha)}$ и $Y^{(\beta)}$ — та же функция, относящаяся к отдельным фазам. Согласно формуле (22.15) последние две величины можно выразить через парциальные молярные величины каждой фазы, тогда соотношение (27.13) приобретает вид⁵

$$Y^{(\omega)} = Y - \sum_{i=1}^K n_i^{(\alpha)} \bar{Y}_i^{(\alpha)} - \sum_{i=1}^K n_i^{(\beta)} \bar{Y}_i^{(\beta)}. \quad (27.14)$$

⁵Чтобы не усложнять рассмотрение, полагаем, что число компонентов в каждой фазе одинаково (все компоненты подвижные), хотя это и не является обязательным. Напротив, часто принимают, что адсорбент непроницаем для адсорбата (т.е. он отсутствует в фазе адсорбента) и нелетуч (в газовой фазе отсутствует вещество адсорбента).

Исключение составляет избыточный объем, который по определению равен нулю. Это обусловлено тем, что поверхность является геометрическим объектом, не имеющим объема. Таким образом,

$$V - V^{(\alpha)} - V^{(\beta)} = 0, \quad (27.15)$$

т.е. объем реальной системы равен объему системы сравнения. Что касается поверхности, то она не относится к какой-либо одной фазе, и величина площади ω приписывается ей как таковой. Мы будем предполагать поверхность *плоской*,⁶ за исключением тех случаев, которые оговорены особо, а фазы α и β *однородными*.

Условие (27.15) определяет полный объем системы сравнения, являющийся одним из заданных экстенсивных параметров, но не объем каждой фазы α и β в отдельности, т.е. не позволяет фиксировать положение разделяющей поверхности. Для того чтобы это было возможно, необходимо задать второй экстенсивный параметр. Гиббс помещал граничную поверхность таким образом, чтобы адсорбция первого компонента была равна нулю:

$$n_1 - n_1^{(\alpha)} - n_1^{(\beta)} = 0. \quad (27.16)$$

Мы знаем (см. § 27.1), что для *одного из компонентов* данное условие всегда можно соблюсти.

Для каждой однородной фазы можно написать уравнения Гиббса–Дюгема (22.8), из которых видно, что фазы при сделанных выше предположениях можно характеризовать $(K + 1)$ интенсивными переменными. Но фаза по Гиббсу не имеет протяженности (в частности, объема), поэтому для полного определения системы сравнения необходимо задать два каких-нибудь экстенсивных параметра (по одному на каждую фазу). Эту роль выполняют условия (27.15) и (27.16). После этого величины $n_i^{(\alpha)}$ и $n_i^{(\beta)}$, которые до сих пор выступали в качестве неопределенных коэффициентов в линейной комбинации (27.14), будут определены. Тем самым система сравнения уже будет задана полностью.

Для получения фундаментального уравнения Гиббса, описывающего поверхностные (избыточные) свойства, запишем в дополнение к уравнению (27.11) фундаментальные уравнения для каждой фазы:

$$\begin{aligned} dU^{(\alpha)} &= T dS^{(\alpha)} - P dV^{(\alpha)} + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i^{(\alpha)}, \\ dU^{(\beta)} &= T dS^{(\beta)} - P dV^{(\beta)} + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i^{(\beta)}. \end{aligned}$$

Напомним, что интенсивные величины T , P и μ_i одинаковы в двух фазах. Вычитая эти уравнения из уравнения (27.11), получаем

$$dU^{(\omega)} = T dS^{(\omega)} + \sigma d\omega + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i^{(\omega)}. \quad (27.17)$$

⁶ Тем самым мы заранее считаем, что $P^{(\alpha)} = P^{(\beta)}$. В дальнейшем мы убедимся, что при искривленной границе данное равенство не соблюдается.

Это выражение можно проинтегрировать с помощью теоремы Эйлера аналогично переходу от (27.11) к (27.12):

$$U^{(\omega)} = TS^{(\omega)} + \sigma\omega + \sum_{i=1}^K \mu_i n_i^{(\omega)}. \quad (27.18)$$

Энергия $U^{(\omega)}$, энтропия $S^{(\omega)}$ и числа молей веществ $n_i^{(\omega)}$ представляют собой поверхностные экстенсивные величины. Их можно отнести к единице площади поверхности согласно общему определению

$$Y_\omega = \frac{Y^{(\omega)}}{\omega} \quad \text{и} \quad \Gamma_i = \frac{n_i^{(\omega)}}{\omega}.$$

Получающиеся интенсивные величины (будем отмечать их нижним индексом ω) имеют смысл поверхностной плотности, причем Γ_i является адсорбцией по Гиббсу. Вместо (27.18) получим

$$U_\omega \equiv H_\omega = TS_\omega + \sigma + \sum_{i=1}^K \mu_i \Gamma_i. \quad (27.19)$$

Поверхностная энтальпия (общая формула для нее $H = U + PV$) оказывается тождественной поверхностной энергии в связи с отсутствием объема в качестве переменной. Из соотношения (27.19) можно непосредственно найти плотность энергии Гиббса и Гельмгольца ($G = H - TS$, $F = U + TS$), которые тоже не различаются между собой:

$$G_\omega \equiv F_\omega = \sigma + \sum_{i=1}^K \mu_i \Gamma_i.$$

Наконец, большой термодинамический потенциал Ω (см. табл. 22.1) получается просто равным поверхностному натяжению:

$$\Omega_\omega = \sigma.$$

Поверхностные термодинамические функции, выраженные в своих естественных переменных, также как обычные объемные величины, можно использовать для вычисления других свойств (таких как поверхностная энтропия S_ω или адсорбция) с помощью общего термодинамического аппарата. Чтобы выявить естественные переменные получим для примера фундаментальное уравнение в дифференциальном виде для плотности поверхностной энергии, т. е. дифференциал dU_ω . От уравнения (27.17) можно обычным путем, перейти к уравнению Гиббса–Дюгема с помощью преобразований Лежандра (см. § 20.2). Напомним, что при этом во всех членах уравнения меняются местами термодинамические координаты и силы, а также знаки перед всеми слагаемыми, а дифференциал становится равным нулю:

$$S^{(\omega)} dT + \omega d\sigma + \sum_{i=1}^K n_i^{(\omega)} d\mu_i = 0.$$

Это уравнение Гиббса–Дюгема для полной поверхности. Разделив обе его части на площадь, получим аналогичное уравнение для поверхностных плотностей

$$S_\omega dT + d\sigma + \sum_{i=1}^K \Gamma_i d\mu_i = 0. \quad (27.20)$$

С другой стороны, взяв полный дифференциал с обеих сторон выражения (27.19), найдем

$$dU_\omega = T dS_\omega + S_\omega dT + d\sigma + \sum_{i=1}^K \mu_i d\Gamma_i + \sum_{i=1}^K \Gamma_i d\mu_i.$$

Сравнение с (27.20) дает

$$dU_\omega = T dS_\omega + \sum_{i=1}^K \mu_i d\Gamma_i. \quad (27.21)$$

Из полученного фундаментального уравнения (27.21) видно, что естественными переменными плотности поверхностной внутренней энергии являются энтропия и величины адсорбции компонентов системы. Аналогичным образом выводятся дифференциальные выражения для других термодинамических функций. Важнейшие из них приведены в табл. 27.2.

Таблица 27.2. Фундаментальные уравнения для избыточных поверхностных величин, производных от энергии

Поверхностные величины	Поверхностные плотности
$U^{(\omega)} = TS^{(\omega)} + \sigma\omega + \sum_{i=1}^K \mu_i n_i^{(\omega)}$	$U_\omega = TS_\omega + \sigma + \sum_{i=1}^K \mu_i \Gamma_i$
$dU^{(\omega)} = T dS^{(\omega)} + \sigma d\omega + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i^{(\omega)}$	$dU_\omega = T dS_\omega + \sum_{i=1}^K \mu_i d\Gamma_i$
$F^{(\omega)} = \sigma\omega + \sum_{i=1}^K \mu_i n_i^{(\omega)}$	$F_\omega = \sigma + \sum_{i=1}^K \mu_i \Gamma_i$
$dF^{(\omega)} = -S^{(\omega)} dT + \sigma d\omega + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i^{(\omega)}$	$dF_\omega = -S_\omega dT + \sum_{i=1}^K \mu_i d\Gamma_i$
$\Omega^{(\omega)} = \sigma\omega$	$\Omega_\omega = \sigma$
$d\Omega^{(\omega)} = -S^{(\omega)} dT + \sigma d\omega - \sum_{i=1}^K n_i^{(\omega)} d\mu_i$	$d\Omega_\omega = -S_\omega dT - \sum_{i=1}^K \Gamma_i d\mu_i$

Обратим внимание, что число переменных для плотностей на единицу меньше, чем для полных поверхностных величин.

Уравнение (27.20), записанное в виде (27.22), называется *адсорбционным уравнением Гиббса*:

$$-d\sigma = S_\omega dT + \sum_{i=1}^K \Gamma_i d\mu_i. \quad (27.22)$$

Поверхностное натяжение рассматривается как функция температуры и химических потенциалов, которые являются естественными переменными для данной величины. Из уравнения (27.22), идентичного фундаментальному уравнению для Ω_ω (справа внизу таблицы), вытекают следующие соотношения:

$$S_\omega = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{\Gamma_i}, \quad \Gamma_i = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_i}\right)_{T, \mu_{j \neq i}}. \quad (27.23)$$

Вторую из формул (27.23) можно использовать для вычисления адсорбции из данных по зависимости σ от концентрации адсорбированных веществ, так как химические потенциалы в виде функций от концентраций часто известны. Подчеркнем, что для этого требуются дополнительное условие (27.16), фиксирующее положение разделяющей поверхности. В опытах по адсорбции на границе двух жидкостей или жидкости и пара как раз измеряют поверхностное натяжение в зависимости от температуры и концентрации.

Изложенный выше математический аппарат составляет основу термодинамики избыточных величин. Однако непосредственное практическое его применение возможно только к системам флюид–флюид (под флюидом понимают жидкость или газ), так как только для таких систем величина σ может быть измерена с достаточной точностью. Для систем, включающих твердый адсорбент, требуется построение несколько иного набора соотношений (но также базирующегося на понятии избыточных величин), более приспособленного к особенностям экспериментов по адсорбции на твердых поверхностях⁷.

Адсорбция на границе жидкость–пар. В качестве второго примера рассмотрим двухкомпонентную систему, состоящую из жидкости (растворитель) и ее пара.

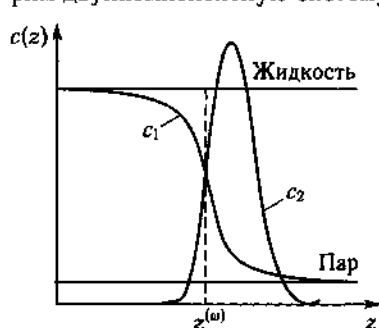


Рис. 27.8. Распределение плотности веществ 1 и 2 при сильной адсорбции

Второе вещество (адсорбат) будем считать мало-летучим и малорастворимым, так что его давление P_2 в газовой фазе и концентрация c_2 в объеме жидкости малы. Вещество в основном концентрируется на границе раздела. Как и везде ранее, растворителю приписываем индекс 1, а растворенному веществу — 2. Вариантность системы равна двум, поэтому в адсорбционном уравнении Гиббса, которое для данного случая записывается в виде

$$-d\sigma = S_w dT + \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2, \quad (27.24)$$

будут две независимые переменные. В частности, можно рассматривать поверхностное натяжение как функцию температуры и концентрации раствора, $\sigma = \sigma(T, c_2)$. Если выбрана эквимольная поверхность по отношению к компоненту 1, то $\Gamma_1 = 0$, то при $T = \text{const}$ уравнение (27.24) дает

$$-d\sigma = \Gamma_2 d\mu_2. \quad (27.25)$$

При сильной адсорбции, когда кривая распределения вещества 2 (рис. 27.8) имеет вид узкого пика, выбор положения разделяющей поверхности очень мало влияет на величину адсорбции Γ_2 .

Для разреженного газа и слабого раствора химические потенциалы адсорбирующегося вещества 2 можно записать в виде

$$\mu_2^{(n)}(P_2, T) = \mu_2^\circ(T) + RT \ln P_2, \quad \mu_2^{(p)}(c_2, T) = \mu_2^\circ(T) + RT \ln c_2.$$

⁷О построении термодинамики адсорбции на твердых адсорбентах можно прочесть в замечательной книге Лопаткина А. А. Теоретические основы физической адсорбции. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1983.

Разные значки у первых членов символизируют различные способы выбора стандартного состояния вещества в газе и растворе (см. гл. 23). В равновесии данные химические потенциалы равны, поэтому $d\mu_2 = RT d \ln P_2 = RT d \ln c_2$. Из (27.25) получаем

$$\Gamma_2 = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_2} \right)_T = - \frac{P_2}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial P_2} \right)_T = - \frac{c_2}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c_2} \right)_T. \quad (27.26)$$

Как говорилось в § 14.3, поверхностно активные вещества (ПАВ) снижают поверхностное натяжение растворителя, поэтому для них $d\sigma/dc_2 < 0$ и, следовательно, $\Gamma_2 > 0$, т. е. имеет место *положительная адсорбция*, означающая сгущение адсорбента вблизи поверхности по сравнению с объемными фазами. Наоборот, для поверхностно неактивных веществ производная может быть положительна, так что величина адсорбции может в принципе иметь отрицательный знак.

Предположим теперь, что слабым является не только раствор, но и адсорбция из него. Зависимость $\sigma = \sigma(c_2)$ можно разложить в степенной ряд и ограничиться линейным членом разложения. Пусть σ_0 поверхностное натяжение чистой жидкости, тогда

$$\sigma = \sigma_0 + \alpha c_2, \quad (27.27)$$

где α — некоторая константа. Для ПАВ $\alpha < 0$. Из (27.27) находим производную $d\sigma/dc_2 = \alpha$ и, подставляя ее в (27.26), получаем

$$\Gamma_2 = - \frac{c_2}{RT} \alpha \Rightarrow \alpha = - \frac{RT}{c_2} \Gamma_2. \quad (27.28)$$

Заменив в формуле (27.27) константу α при помощи (27.28), находим окончательно

$$\sigma_0 - \sigma = \varphi = RT \Gamma_2. \quad (27.29)$$

Получилось, что разность между поверхностным натяжением чистого растворителя и в присутствии адсорбата пропорциональна величине адсорбции. Обратим внимание на сходство уравнения (27.29) с формулой Вант-Гоффа (см. § 23.6) для осмотического давления, $\pi = RTc$.

Поверхностное давление. В § 22.5 были выведены условия равновесия фаз (22.34), включающие в себя равенство давлений $P^{(\alpha)} = P^{(\beta)}$ в соприкасающихся фазах. Предполагалось, что поверхность раздела плоская. Наличие искривленной поверхности приводит к появлению дополнительных сил, в результате чего равновесные давления в обеих фазах уже не будут одинаковыми; их разность $\Delta P = P^{(\alpha)} - P^{(\beta)}$ называют *поверхностным давлением*, *капиллярным давлением* или *давлением Лапласа*.

Для учета кривизны поверхности можно воспроизвести указанный вывод, в котором все условия, наложенные на систему при использовании вариационного метода, остаются в силе, за исключением первого условия, которое следует теперь записывать в виде

$$U^{(\alpha)} + U^{(\beta)} + U^{(\omega)} = U = \text{const}.$$

Мы, однако, воспользуемся на этот раз большим термодинамическим потенциалом Ω , который удобен тем, что имеет естественные переменные T, V, μ . Потенциал Ω системы достигает в равновесии минимума, если процесс идет при постоянстве указанных параметров. Для нахождения равновесного состояния надо использовать условие $(\delta\Omega)_{T,V,\mu} = 0$, где V — постоянный объем всей системы,

т. е. равенство нулю вариации потенциала при варьировании желаемых независимых переменных. В качестве последних будут выступать объемы отдельных фаз $V^{(\alpha)}$, $V^{(\beta)}$ и площадь поверхности ω .

Рассмотрим однокомпонентную систему, состоящую из двух фаз — каплю жидкости, помещенной в собственный пар (рис. 27.9). Реальной системой такого типа является туман, жидкая фаза которого состоит из мельчайших капелек, так что поверхностными эффектами пренебрегать нельзя (дисперсная система, см. гл. 14). В свободных условиях капля примет, конечно, сферическую форму, но мы пока будем считать форму поверхности произвольной. Большой потенциал Ω системы складывается, так же как и энергия U , из трех частей. Для каждой из них запишем вариацию:



Рис. 27.9. Капля жидкости, погруженная в собственный пар

$$\begin{aligned}\delta\Omega^{(\alpha)} &= -S^{(\alpha)}\delta T^{(\alpha)} - P^{(\alpha)}\delta V^{(\alpha)} - n^{(\alpha)}\delta\mu^{(\alpha)}, \\ \delta\Omega^{(\beta)} &= -S^{(\beta)}\delta T^{(\beta)} - P^{(\beta)}\delta V^{(\beta)} - n^{(\beta)}\delta\mu^{(\beta)}, \\ \delta\Omega^{(\sigma)} &= \sigma\delta\omega.\end{aligned}$$

Температуры и химические потенциалы в фазах одинаковы (как в случае плоской поверхности), поэтому эти переменные не варьируются. Складывая написанные выше равенства и используя условие $\delta\Omega = 0$, получим

$$-(P^{(\alpha)} - P^{(\beta)})\delta V^{(\alpha)} + \sigma\delta\omega = 0. \quad (27.30)$$

Здесь учтено внешнее условие $V^{(\alpha)} + V^{(\beta)} = V = \text{const}$, откуда $\delta V^{(\beta)} = -\delta V^{(\alpha)}$, т. е. независимо можно варьировать объем только какой-нибудь одной фазы. Так как термическое и диффузионное равновесия были нами учтены как реализованные, уравнение (27.30) можно было получить из простых механических соображений. Именно, сумма сил, действующих при равновесии на каждую фазу на границе раздела, должна быть равна нулю. Поэтому виртуальная работа при бесконечно малом обратимом смещении поверхности с сохранением полного объема также надо приравнять нулю. Выражение в левой части (27.30) как раз представляет собой указанную работу.

При заданной форме капли площадь поверхности и объем зависят друг от друга. Это значит, что в уравнении (27.30) фактически имеется только одна переменная; решая его относительно разности давлений, находим

$$P^{(\alpha)} - P^{(\beta)} = \sigma \left(\frac{\delta\omega}{\delta V^{(\alpha)}} \right).$$

Из дифференциальной геометрии известно, что производная от площади поверхности по объему, взятая в некоторой точке поверхности, равна сумме обратных величин главных радиусов кривизны r_1 и r_2 , т. е.

$$P^{(\alpha)} - P^{(\beta)} = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right). \quad (27.31)$$

Из результата (27.31) следует, что поверхностное давление различно в разных точках поверхности. Кроме того, если центры кривизны находятся в фазе α (жид-

кость), то $P^{(\alpha)} > P^{(\beta)}$. В противоположном случае кривизна будет отрицательной (фаза α — пузырьки пара в жидкости), и $P^{(\alpha)} < P^{(\beta)}$. Уравнения (27.30) и (27.31) определяют также равновесную форму граничной поверхности, если отсутствует связь между площадью и объемом. Если поверхность (мембрана) гибкая, то поверхностное давление должно быть одинаковым в любой ее точке, поскольку давления в фазах изотропны, т. е. одинаковы в пределах каждой фазы. Следовательно, кривизна поверхности должна быть везде постоянной. Это возможно только для сферической формы капли, когда $r_1 = r_2 = r$. Для шара $V = (4/3)\pi r^3$, $\omega = 4\pi r^2$, так что $\delta\omega/\delta V = 2/r$. Таким образом, для сферической капли получаем *уравнение Лапласа*

$$P^{(\alpha)} - P^{(\beta)} = \frac{2\sigma}{r}. \quad (27.32)$$

В случае плоской поверхности раздела ($r \rightarrow \infty$) оба давления, как и следовало ожидать, совпадают.

Для очень маленьких капель ($r \sim 10^{-6}$ см) поверхностное давление может иметь весьма большую величину, достигающую десятков и даже сотен атмосфер. Так для капли воды ($\sigma = 0,073 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$) размером $r = 10^{-5}$ см в фазе пара $\Delta P \approx 15$ атм, а при радиусе 10^{-6} см разность давлений составляет около 150 атм. Надо, однако, иметь в виду, что применимость уравнения Лапласа ограничена снизу по параметру r . Предполагается, размер капли должен быть достаточно велик, чтобы толщина переходного слоя (от жидкости к пару) была все еще значительно меньше диаметра. В противном случае такие физические величины, как σ или P теряют свой первоначальный смысл, и модель, из которой выводятся уравнения (27.30) и (27.31) может оказаться неправильной.

Формула Лапласа определяет лишь разность давлений в обеих фазах. Однако можно вычислить каждое из них в отдельности. Для этого поступим аналогично тому, как делалось при выводе осмотического давления (см. гл. 23). Сначала запишем условие равновесия фаз в виде равенства химических потенциалов вещества в каждой фазе:

$$\mu^{(ж)}(T, P^{(ж)}) = \mu^{(п)}(T, P^{(п)}). \quad (27.33)$$

Если поверхностное давление невелико (радиус капли не слишком мал), можно разложить химические потенциалы в ряд по малому параметру $P_0 - P$, т. е. разности давлений насыщенного пара при плоской поверхности и в фазах, оставив линейный член:

$$\mu^{(ж)}(T, P_0) + \left(\frac{\partial \mu^{(ж)}}{\partial P}\right)_T (P_0 - P^{(ж)}) = \mu^{(п)}(T, P_0) + \left(\frac{\partial \mu^{(п)}}{\partial P}\right)_T (P_0 - P^{(п)}). \quad (27.34)$$

Производные представляют собой соответственно мольные объемы жидкости и пара при давлении P_0 . Учитывая, что при плоской поверхности должно соблюдаться равенство

$$\mu^{(ж)}(T, P_0) = \mu^{(п)}(T, P_0),$$

аналогичное (27.33), из (27.34) имеем

$$V_{m0}^{(ж)}(P_0 - P^{(ж)}) = V_{m0}^{(п)}(P_0 - P^{(п)}).$$

Данное уравнение совместно с уравнением Лапласа (27.32) составляет линейную систему относительно абсолютных давлений в фазах:

$$\begin{cases} V_{m0}^{(ж)} P^{(ж)} - V_{m0}^{(п)} P^{(п)} = [V_{m0}^{(ж)} - V_{m0}^{(п)}] P_0, \\ P^{(ж)} - P^{(п)} = \frac{2\sigma}{r}. \end{cases}$$

Решение этой системы имеет вид

$$\begin{cases} P^{(ж)} = P_0 + \frac{2\sigma}{r} \frac{V_{m0}^{(п)}}{V_{m0}^{(п)} - V_{m0}^{(ж)}}, \\ P^{(п)} = P_0 + \frac{2\sigma}{r} \frac{V_{m0}^{(ж)}}{V_{m0}^{(п)} - V_{m0}^{(ж)}}. \end{cases}$$

Воспользуемся теперь тем, что вдали от критической точки всегда $V_{m0}^{(ж)} \ll V_{m0}^{(п)}$, а $V_{m0}^{(п)} = RT/P_0$; тогда получим следующий окончательный результат:

$$\begin{cases} P^{(ж)} \approx P_0 + \frac{2\sigma}{r}, \\ P^{(п)} \approx \left(1 + \frac{2\sigma}{r} \frac{V_{m0}^{(ж)}}{RT}\right) P_0. \end{cases} \quad (27.35)$$

Мы видим, что давление пара над каплей превышает давление насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости, увеличиваясь с уменьшением радиуса капли. При этом $\Delta P^{(ж)} \gg \Delta P^{(п)}$, т.е. повышение давления внутри капли за счет искривления поверхности на много превосходит рост упругости насыщенного пара. Можно оценить, что для капли воды ($\sigma = 0,073 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$, $V_{m0}^{(ж)} = 18 \text{ см}^3$) радиусом 10^{-5} см $P^{(ж)}/P_0 \approx 1,01$, т.е. увеличивается на 1%, а для капли с $r = 10^{-6} \text{ см}$ это отношение равно 1,11. Полученные результаты объясняют наблюдаемое явление *изотермической перегонки*, заключающееся в испарении наиболее мелких капель и конденсации пара на более крупных каплях и плоской поверхности. Высокодисперсные капли воды, составляющие туман и облака в атмосфере, укрупняются в процессе изотермической перегонки, образуя капли дождя. Это же явление затрудняет образование новой фазы в виде капелек жидкости в фазе пара, так как вновь образовавшиеся зародыши жидкой фазы оказываются неустойчивыми и испаряются.

Когда радиус капли достаточно мал, разложение в ряд, использованное при выводе (27.35), может оказаться недопустимым, так как ввиду сильной зависимости объема пара от давления изменение давления в паре уже сравнимо с самим давлением P_0 . Жидкость же плохо сжимаема, и для нее это изменение оказывает незначительное влияние, поэтому в левой стороне уравнения (27.34) можно все оставить по-прежнему, а в правой части надо использовать точное выражение для химического потенциала пара:

$$\mu^{(ж)}(T, P_0) + V_{m0}^{(ж)}(P_0 - P^{(ж)}) = \mu^{(п)}(T, P_0) + RT \ln \frac{P^{(п)}}{P_0}.$$

Первые слагаемые в обеих частях, как и ранее, взаимно уничтожаются. Пользуясь тем, что $P^{(ж)} \gg P^{(п)}$, можно разность $P_0 - P^{(ж)}$ слева заменить разностью $P^{(п)} - P^{(ж)}$

и применить к последней формулу (27.32), после чего получим окончательное выражение, называемое *уравнением Томсона–Кельвина*:

$$P^{(n)} \approx P_0 \exp\left(\frac{2\sigma}{r} \frac{V_{m0}^{(ж)}}{RT}\right). \quad (27.36)$$

Для пузырька пара, погруженного в жидкость можно получить формулы, аналогичные (27.35) и (27.36), но с противоположными знаками.

Изменение давлений в фазах благодаря искривлению поверхности раздела может приводить к заметному сдвигу температуры фазового перехода. Рассмотрим дисперсную фазу твердого вещества (α) в виде сферических частиц в жидкой дисперсионной среде (β) того же вещества, и пусть T_0 и P_0 — температура и давление обратимого плавления твердой фазы при плоской границе. Запишем условие равновесия фаз при сферической поверхности, аналогичное (27.33), но с учетом изменения температуры перехода:

$$\mu^{(тв)}(T_0 + \Delta T, P_0 + \Delta P^{(тв)}) = \mu^{(ж)}(T_0 + \Delta T, P_0 + \Delta P^{(ж)}). \quad (27.37)$$

После разложения в ряд по малым разностям в обеих сторонах (27.37), получим

$$\mu^{(тв)}(T_0, P_0) - S_{m0}^{(тв)} \Delta T + V_{m0}^{(тв)} \Delta P^{(тв)} = \mu^{(ж)}(T_0, P_0) - S_{m0}^{(ж)} \Delta T + V_{m0}^{(ж)} \Delta P^{(ж)}.$$

Учтем теперь, что для разностей давлений справедливо уравнение (27.32), т. е. $\Delta P^{(тв)} - \Delta P^{(ж)} = 2\sigma/r$, и что $\mu^{(тв)}(T_0, P_0) = \mu^{(ж)}(T_0, P_0)$, а $\Delta_{пл} S_{m0} = \Delta_{пл} H_{m0}/T_0$; тогда после перегруппировки и исключения $\Delta P^{(ж)}$ будем иметь

$$\Delta T = \frac{T_0}{\Delta_{пл} H_{m0}} \left[(V_{m0}^{(ж)} - V_{m0}^{(тв)}) \Delta P^{(тв)} - \frac{2\sigma}{r} V_{m0}^{(ж)} \right]. \quad (27.38)$$

Если разностью между молярными объемами жидкой и твердой фаз в (27.38) можно пренебречь, то для температуры плавления при наличии поверхностного давления получаем приближенную формулу

$$T_{пл} = T_0 + \Delta T = T_0 \left(1 - \frac{2\sigma}{r} \frac{V_{m0}^{(ж)}}{\Delta_{пл} H_{m0}} \right).$$

Понижение температуры плавления может быть весьма значительно при достаточно малых размерах твердых частиц. Так, для обычного золота $T_{пл} = 1336$ К, в то время как коллоидное золото с частицами размером 5 нм плавится уже при 1150 К.

Коротко о главном

1. Адсорбция — процесс поглощения вещества межфазной границей. Физическая адсорбция вызвана ван-дер-ваальсовым взаимодействием с поверхностью, а химическая — образованием ковалентных связей между адсорбатом и адсорбентом. Адсорбция — самопроизвольный процесс ($\Delta G < 0$).
2. Важнейшая величина, характеризующая состояние поверхности — коэффициент поверхностного натяжения (σ); он тем выше, чем сильнее взаимодействие между молекулами. Для чистых веществ σ зависит только от температуры, а для смесей — дополнительно от концентраций. ПАВ понижают величину σ .

3. Наличие поверхностного натяжения приводит к тому, что при искривленной межфазной поверхности давления в фазах различны. Поверхностное давление жидкости увеличивает ее энергию Гиббса и влияет на давление пара над ней, а также на температуры фазовых переходов.
4. Для описания адсорбции на поверхности жидкости используют метод избытков Гиббса, а адсорбцию на твердых адсорбентах характеризуют полным содержанием (степенью заполнения). Зависимость степени заполнения от давления газа или концентрации раствора описывается изотермой адсорбции.
5. Простейшая изотерма адсорбции Ленгмюра описывает мономолекулярную адсорбцию на идеальной однородной поверхности.
6. Поверхностное давление приводит к зависимости термодинамических свойств коллоидных систем от размера составляющих их частиц (размерный эффект).

Важнейшие формулы

1. Изотерма адсорбции Ленгмюра:

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP}.$$

2. Адсорбционное уравнение Гиббса:

$$-d\sigma = S_w dT + \sum_{i=1}^K \Gamma_i d\mu_i.$$

3. Адсорбция на поверхности раздела «жидкость–пар»:

$$\Gamma_2 = -\frac{c_2}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c_2} \right)_T.$$

4. Уравнение Лапласа для сферической поверхности:

$$p^{(\alpha)} - p^{(\beta)} = \frac{2\sigma}{r}.$$

5. Уравнение Томсона–Кельвина для давления пара:

$$P^{(n)} \approx P_0 \exp \left(\frac{2\sigma}{r} \frac{V_{m0}^{(ж)}}{RT} \right).$$

6. Зависимость температуры плавления твердой фазы от размера частиц:

$$T_{пл} = T_0 \left(1 - \frac{2\sigma}{r} \frac{V_{m0}^{(ж)}}{\Delta_{пл} H_{m0}} \right).$$

ЧАСТЬ IV | ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Химическая кинетика — неотъемлемая часть теоретической химии. Она изучает скорости химических реакций и тем самым вводит в химию понятие времени. Предмет ее исследования — неравновесные, изменяющиеся во времени (динамические) химические системы. Большое преимущество химической кинетики состоит в том, что она характеризует протекание химических реакций в реальном времени и тем самым позволяет установить связь между скоростью реакции и условиями процесса, а это необходимо для управления химическими системами. Изучая механизмы реакций, кинетика позволяет заглянуть в самую суть химических превращений и определить, как именно происходит разрыв и образование химических связей, то есть установить структуру и энергию переходных состояний между реагентами и продуктами.

Теоретическую основу химической кинетики составляют закон действующих масс и несколько принципов, базирующихся на здравом физическом смысле, — в первую очередь, принцип независимости химических реакций и принцип лимитирующей стадии. Математический аппарат химической кинетики включает системы дифференциальных уравнений, на параметры которых наложены некоторые химические ограничения.

§ 28.1. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

С помощью химической термодинамики можно определить направление любого химического процесса и его результат при заданных температуре и давлении. Термодинамика, однако, ничего не может сказать о том, будет ли на самом деле происходить данный процесс и за какое время он закончится. Например, термодинамика предсказывает, что бензин (состоящий главным образом из изооктана C_8H_{18}) должен самопроизвольно разлагаться на графит и водород при обычных условиях, алмаз — превращаться в более устойчивый графит, а этилен при пропускании через воду будет давать этиловый спирт. Однако, из опыта мы знаем, что эти реакции, как и многие другие, предсказанные термодинамикой, в реальной жизни не происходят. Это говорит о том, что термодинамика дает неполное описание химической действительности — в этой теории не хватает времени, которое является одной из важнейших величин, определяющих химические свойства веществ.

При изучении химических процессов неизбежно встает вопрос о времени протекания реакций. Термодинамика здесь бессильна: эта теория рассматривает только исходное и конечное состояния вещества, но ничего не говорит о пути реакции. Не зная промежуточных состояний веществ, нельзя сказать, рано или поздно завершится реакция. Для ответа на этот вопрос создан специальный раздел химии — химическая кинетика, предметом изучения которой служат изменяющиеся во времени химические системы. Именно химическая кинетика говорит о том, как быстро идет реакция и какие надо создать условия для того, чтобы она пошла быстрее, если реакция хорошая, или медленнее, если реакция нежелательна. Если химическая термодинамика говорит о том, ПОЧЕМУ идут химические реакции, то химическая кинетика отвечает на вопрос о том, КАК они идут — с какой скоростью или за какое время и по какому пути. Путь реакции называют *механизмом*.

Время протекания химических реакций изменяется в очень широких пределах — от 10^{-14} с (реакция $H + H \rightarrow H_2$ в газовой фазе) до миллионов лет (образование каменного угля из растительных остатков). Одни реакции могут протекать годами, например, коррозия железа или ферментация (брожение) виноградного сока, в результате которой получается вино. Другие завершаются за несколько дней, например, реакция этилового спирта с соляной кислотой. Третьи заканчиваются очень быстро, за миллионные доли секунды, например, обменные реакции между ионами в растворах или взрывные реакции. Все эти реакции протекают с разными скоростями.

Химическая кинетика — раздел физической химии, изучающий скорости и механизмы химических реакций.

Химическая кинетика использует теоретические и экспериментальные методы для решения следующих основных задач:

1) измерение скорости реакции и выявление ее зависимости от условий эксперимента — температуры, концентраций веществ, давления; это — так называемая *прямая задача*;

2) установление механизма химической реакции по экспериментальным данным и определение характеристик отдельных элементарных стадий реакций; это — *обратная задача* химической кинетики;

3) установление связи между строением вещества и его реакционной способностью.

Главная задача химической кинетики, как и химической термодинамики — *построение модели химического процесса* на основе экспериментальных данных. Однако для этого кинетика пользуется совсем другим языком. Основные различия между химической термодинамикой и кинетикой заключаются в следующем.

1. В химической термодинамике нет переменной времени, она предсказывает только конечный результат процесса. А химическая кинетика изучает изменяющиеся во времени (динамические) системы.

2. Равновесные свойства определяются состоянием как исходных веществ, так и продуктов реакции. Для термодинамики важны левая и правая части химического уравнения. Скорость элементарной реакции определяется только состоянием исходных веществ и условиями эксперимента. Для кинетики важна только левая часть уравнения реакции¹.

3. При термодинамическом описании процесса оперируют активностями веществ, при кинетическом — их концентрациями.

Проще всего понять связь и различие между химической термодинамикой и кинетикой, используя *энергетическую кривую химической реакции*. Что это такое? С физической точки зрения химическая система представляет собой набор атомных ядер, находящихся на определенных расстояниях между собой. Потенциальная энергия системы зависит от координат всех ядер (химики говорят — «ядерной конфигурации») и, следовательно, является функцией многих переменных. Эту функцию называют *поверхностью потенциальной энергии*. Устойчивым, равновесным конфигурациям ядер, например реагентам или продуктам химической реакции, соответствуют минимумы на этой поверхности (рис. 28.1). Кратчайшие пути между локальными минимумами проходят через седловые точки, соответствующие переходным состояниям и играющие роль энергетических барьеров между реагентами и продуктами.

Одномерное сечение полной поверхности потенциальной энергии вдоль пути наименьшей энергии называют энергетической кривой химической реакции (рис. 28.2). Она представляет собой зависимость потенциальной энергии ядер от координаты реакции — параметра, характеризующего путь наименьшей энергии. В простых случаях координата реакции может иметь наглядное представление — так, для реакции изомеризации, представленной на рис. 28.2, координатой является угол $\angle \text{CNC}$, который в ходе реакции меняется от 180° до 0 .

¹ Исключение составляют автокаталитические реакции, скорость которых зависит и от концентрации продукта.

Все энергетические кривые имеют один и тот же вид — между реагентами и продуктами всегда имеется один или несколько максимумов — энергетических барьеров. С химической точки зрения это очевидно: химическая реакция состоит в разрыве одних химических связей и образовании других. Разрыв связей в молекулах реагентов требует затраты энергии, т. е. преодоления энергетического барьера (или нескольких барьеров). Конфигурацию ядер вблизи этого барьера называют *переходным состоянием* между реагентами и продуктами (синонимы — *переходный комплекс*, *активированный комплекс*).

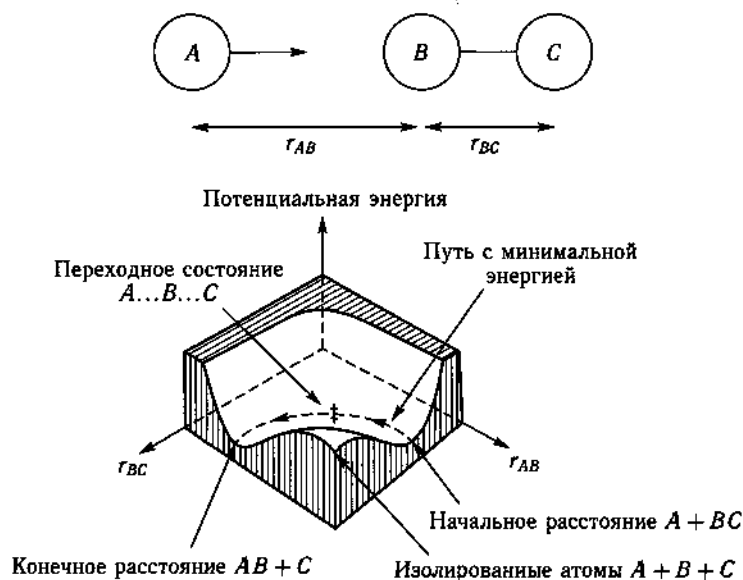


Рис. 28.1. Поверхность потенциальной энергии для линейной системы из трех атомов

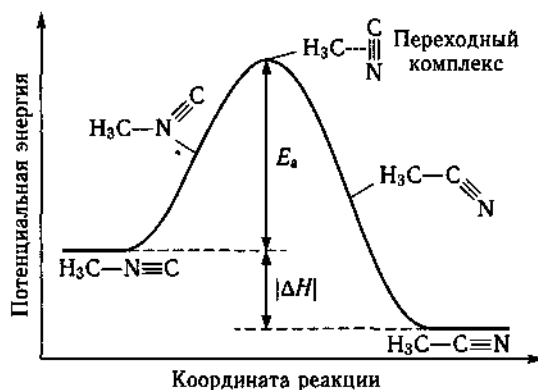


Рис. 28.2. Энергетическая кривая реакции изомеризации метилизоцианида (E_a — энергия активации, ΔH — тепловой эффект реакции)

Движение по энергетической кривой слева направо описывает прямую реакцию, а обратное движение справа налево, от продуктов к реагентам — обратную

реакцию. Интересно, что обе противоположные реакции — как прямая, так и обратная — проходят через одно и то же переходное состояние.

Все термодинамические характеристики химической реакции — изменение энтальпии $\Delta_r H$, энтропии $\Delta_r S$, энергии Гиббса $\Delta_r G$, константа равновесия K_a — определяются состоянием реагентов и продуктов, т. е. только начальным и конечным участками энергетической кривой. Ни одна из термодинамических функций не зависит от пути реакции (рис. 28.3). Путь реакции определяет кинетические характеристики — энергию активации и константу скорости. Причем для кинетики прямой реакции важен не весь путь, а только его левая половина — от реагентов до переходного состояния. Скорость реакции зависит только от состояния реагентов, но не продуктов (рис. 28.3).



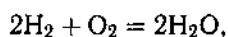
Рис. 28.3. Связь различных участков энергетической кривой с термодинамическими и кинетическими характеристиками химической реакции

Между кинетическими и термодинамическими характеристиками любой реакции существует неразрывная связь, которую можно установить, если включить в кинетическое описание не только прямую, но и обратную реакцию. Правая половина энергетической кривой определяет кинетические характеристики обратной реакции, ведущей от продуктов к реагентам (рис. 28.3).

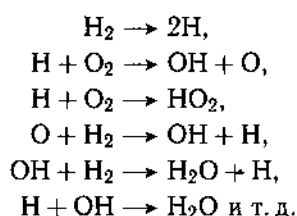
§ 28.2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ: СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ, МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ, ЭЛЕМЕНТАРНАЯ СТАДИЯ

Основные понятия химической кинетики — «скорость реакции» и «механизм реакции». Для того, чтобы строго их определить, требуется еще одно важнейшее понятие — «элементарная реакция».

Химические реакции редко протекают именно так, как их описывает химическое уравнение, которое отражает лишь суммарный результат реакции и характеризует количественное соотношение между реагентами и продуктами. Почти все реакции включают сложную последовательность отдельных стадий. Как правило, кроме продуктов и реагентов в реакции участвуют также промежуточные вещества (*интермедиаты*), которые образуются из реагентов. Так, реакция водорода с кислородом в газовой фазе описывается очень простым суммарным уравнением



но при детальном изучении оказывается очень сложной — она включает довольно много (несколько десятков) отдельных стадий:



Все эти реакции протекают с разными скоростями и вносят разный вклад в суммарный результат, однако для полного кинетического описания надо стараться учитывать их все.

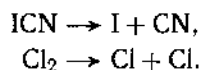
Элементарная реакция — это реакция, протекающая в одну стадию, без образования интермедиатов. Реакции, включающие две или более элементарных стадий, считают *сложными*. По стехиометрическому уравнению реакции невозможно определить, является она элементарной или сложной. Для этого требуется тщательный экспериментальный анализ с использованием физических методов измерения концентраций. При этом временное разрешение метода должно быть значительно меньше характерного времени жизни вещества, концентрация которого измеряется. Так, для изучения самых быстрых реакций требуются лазерные импульсы фемтосекундной длительности.

Существует другое определение элементарной реакции, основанное на рассмотрении энергетической кривой химической реакции.

Элементарная реакция — это единичный акт образования и (или) разрыва химической связи, протекающий через образование переходного комплекса. Ей соответствует единственный максимум на энергетической кривой.

Например, реакция изомеризации метилизоцианида в ацетонитрил $\text{CH}_3\text{NC} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}$ и обратная ей реакция $\text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{CH}_3\text{NC}$ — элементарные.

К элементарным реакциям относятся многие реакции разложения, например:



Эти реакции происходят с разрывом химических связей и поэтому требуют нагревания или освещения. Элементарными также являются некоторые реакции, в которых разрывается одна связь и наряду с этим образуется другая связь, например щелочной гидролиз метилбромида (рис. 28.4):



В этой реакции гидроксид-ион OH^- приближается к молекуле CH_3Br и взаимодействует с ней, в результате чего возникает переходное состояние $[\text{HO} \cdots \text{CH}_3 \cdots \text{Br}]$, в котором связь $\text{C}-\text{Br}$ ослаблена по сравнению с исходной молекулой, но взамен появляется новая связь $\text{C}-\text{O}$. Затем связь $\text{C}-\text{Br}$ окончательно разрывается, связь $\text{C}-\text{O}$ становится более прочной, и образуются продукты реакции — молекула CH_3OH и ион Br^- .

Сложные реакции имеют несколько максимумов на энергетической кривой (рис. 28.5). Число максимумов характеризует число стадий.

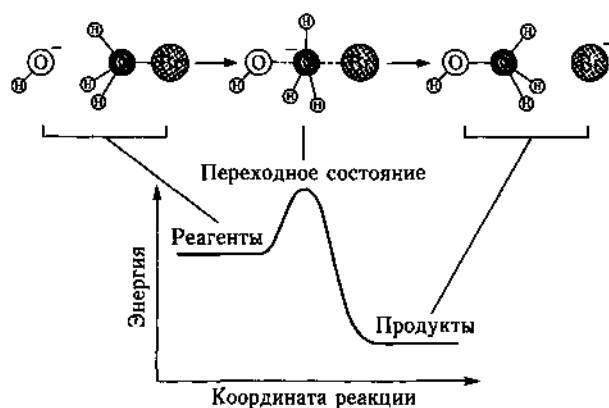


Рис. 28.4. Энергетическая кривая реакции щелочного гидролиза CH_3Br

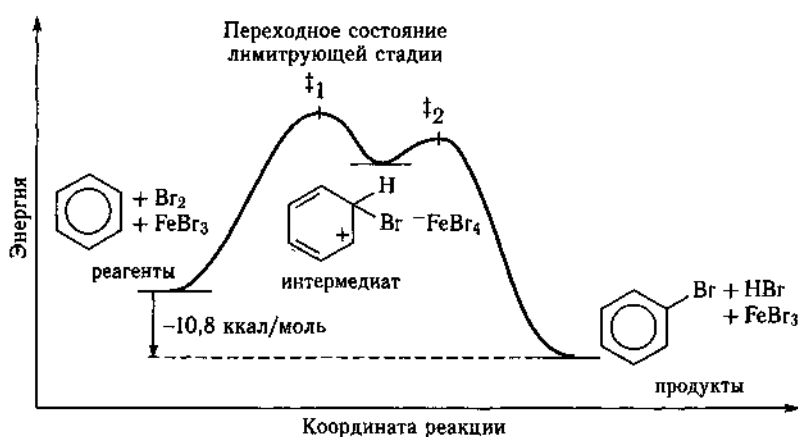


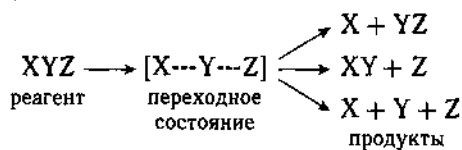
Рис. 28.5. Бромирование бензола протекает в две стадии, поэтому на энергетической кривой имеются два максимума. Промежуточный локальный минимум соответствует интермедиату

Механизм реакции — это совокупность элементарных реакций, которые реализуют стехиометрическое превращение реагентов в продукты.

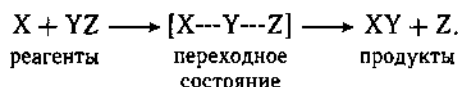
Большинство реакций в растворе или в газовой фазе включают всего 2–3 элементарные стадии, хотя существуют реакции, состоящие из нескольких десятков элементарных химических превращений.

Общее число частиц реагентов, участвующих в элементарной реакции, называют *молекулярностью* реакции. Элементарные реакции бывают только трех типов.

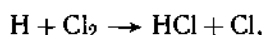
1. *Мономолекулярные реакции* — элементарные реакции распада и изомеризации, в которых участвует только одна частица:



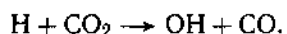
2. В бимолекулярных реакциях происходит столкновение двух частиц:



при этом разрываются одни связи, и одновременно образуются другие, например:

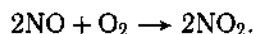


или



Бимолекулярные реакции — самый распространенный тип элементарных реакций.

3. В тримолекулярных реакциях одновременно сталкиваются три молекулы, например:



Скорость элементарной химической реакции r (от англ. *rate* — скорость) определяют как число превращений, происходящих в единицу времени в единице реакционного пространства (объема V или поверхности S). Для реакций, протекающих в растворе или в газовой фазе

$$r = \frac{1}{V} \frac{dN}{dt}, \quad (28.1a)$$

для реакций на поверхности

$$r = \frac{1}{S} \frac{dN}{dt}. \quad (28.1b)$$

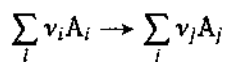
Скорость реакции, по определению, всегда положительна. Это — размерная величина; ее типичные размерности — моль $\cdot$ л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$, моль $\cdot$ см $^{-3} \cdot$ с $^{-1}$, Па $\cdot$ с $^{-1}$ и др.

Так как в любой реакции участвует несколько веществ и их количество в ходе реакции меняется, то наряду с общей скоростью реакции можно определить скорость реакции по любому из ее участников. Скорость по i -му веществу равна изменению числа молекул (или числа молей n) этого вещества в единицу времени в единице объема:

$$r_i = \pm \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} \stackrel{V=\text{const}}{=} \pm \frac{dc_i}{dt}. \quad (28.1b)$$

Знак плюс используют, если скорость определяют по продукту, а минус — по исходному веществу. Если реакция протекает при постоянном объеме, то скорость по веществу выражают через молярную концентрацию²: $c = n/V$. В данной книге мы будем рассматривать только такие реакции. Для реакций, протекающих в газовой фазе, концентрация вещества прямо пропорциональна парциальному давлению, поэтому скорость можно выражать также через давление.

Общую скорость реакции можно выразить через скорость по любому веществу, используя стехиометрические коэффициенты, которые связывают между собой количества реагентов и продуктов. Так, для реакции



² Молярную концентрацию часто обозначают также квадратными скобками: $c_A \equiv [A]$.

эта связь имеет вид

$$r = \frac{1}{\nu_i} r_{A_i} = \frac{1}{\nu_j} r_{A_j} \quad (28.2)$$

при любом i и j . Стехиометрические соотношения между веществами дают возможность описать протекание реакции с помощью одной-единственной величины — химической переменной ξ : поэтому общую скорость реакции можно выразить через производную этой величины по времени:

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}, \quad (28.1r)$$

Строго говоря, понятие «общая скорость реакции» определено только для элементарных процессов. Для сложной реакции, включающей ряд побочных процессов, можно говорить только о скорости по конкретному веществу.

На практике часто оперируют понятием средней скорости за время Δt , которую определяют через конечные разности, например (рис. 28.6):

$$\bar{r}_i = \pm \frac{\Delta c_i}{\Delta t}. \quad (28.3)$$

Обратите внимание, что скорость реакции не остается постоянной в течение реакции: обычно она наибольшая в начале реакции и асимптотически приближается 0 по мере ее завершения, когда реагентов уже почти не осталось.

Скорость реакции — экспериментально измеримая величина. Молярные концентрации веществ, участвующих в реакции, измеряют по их физическим свойствам: объему, давлению, электропроводности, электродному потенциалу, оптической плотности, сигналам ЯМР или ЭПР. Если в реакции участвуют оптически активные вещества, то их концентрацию можно определить по углу оптического вращения. Именно так немецкий химик Л. Вильгельми в 1850 г. впервые в истории химии измерил скорость реакции. Он изучал скорость реакции гидролиза сахарозы и нашел зависимость концентрации сахарозы от времени.

Измеряя зависимость концентрации от времени, $c = f(t)$, получают *кинетические кривые*. Несмотря на большое разнообразие химических реакций, число принципиально различных кинетических кривых невелико — их основные типы приведены на рис. 28.7. В закрытой системе, которая не обменивается веществом с окружающей средой, концентрации реагентов обычно монотонно уменьшаются от начального значения c_0 до 0 или до равновесного значения c_∞ . Концентрации продуктов, напротив, монотонно растут, обычно от 0 до конечных значений. Концентрации интермедиатов равны 0 в начале и в конце реакции и проходят через максимум в течение реакции.

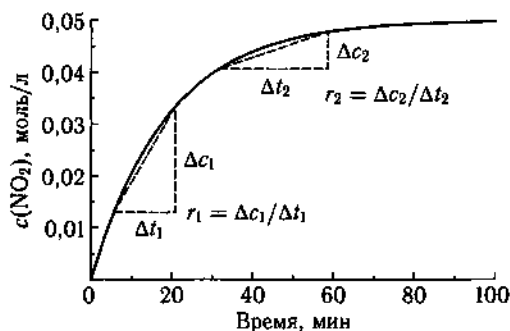


Рис. 28.6. Определение средней скорости образования NO_2 при распаде N_2O_5 . В начале реакции скорость больше, чем в середине или конце процесса

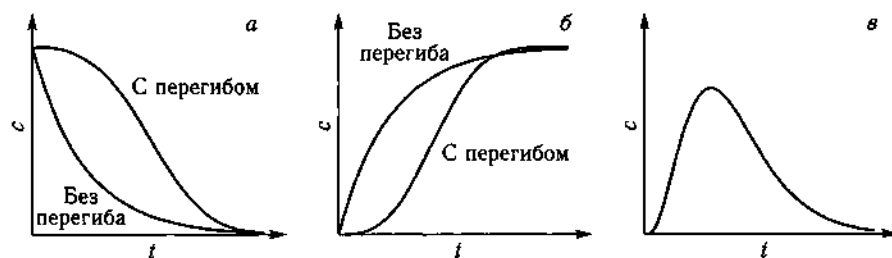


Рис. 28.7. Типичные кинетические кривые для реагентов (а), продуктов (б) и интермедиатов (в)

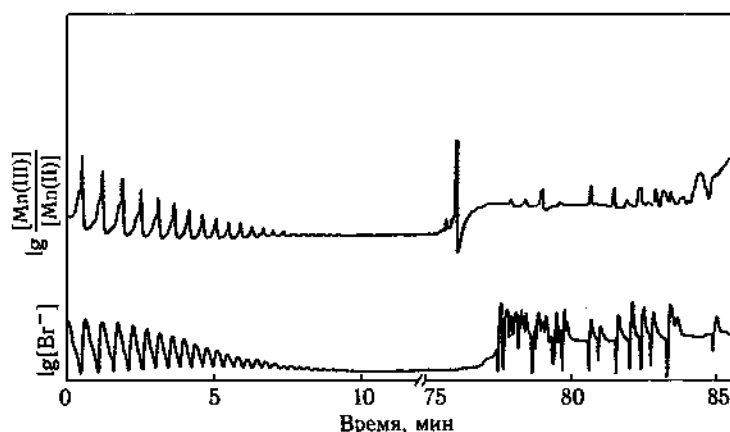


Рис. 28.8. Изменение концентраций ионов в колебательной реакции окисления пентандиона-2,4 $CH_3COCH_2COCH_3$ броматом калия $KBrO_3$, катализируемой сульфатом марганца $MnSO_4$. Концентрации определены путем измерения электрического напряжения. На графике четко виден переход от регулярного колебательного режима к хаотическому (Филд Р. Колебания и бегущие волны в химических системах: Сб. — М.: Мир, 1988)

В открытых системах, в сильно неравновесных условиях возможны значительно более сложные зависимости концентрации от времени, например периодические или хаотические (рис. 28.8).

§ 28.3. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

Определив основные понятия кинетики, обратимся к ее теоретическим положениям — законам и принципам. Важнейшими из них считаются *закон действующих масс* и *принцип независимости химических реакций*.

Скорость реакции в общем случае зависит от многих факторов — природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, наличия катализатора. Зависимость скорости реакции от концентрации описывается основным законом химической кинетики — *законом действующих масс*:

Скорость элементарной реакции пропорциональна произведению текущих концентраций каждого из реагентов в степенях, равных молекулярности по данному веществу.

Для элементарной реакции $\sum_i \nu_i A_i \rightarrow \sum_j \nu_j A_j$

$$r = k \cdot c_{A_1}^{\nu_1} \cdot \dots \cdot c_{A_n}^{\nu_n}, \quad (28.4a)$$

Коэффициент пропорциональности k называют *константой скорости*. Эта величина не зависит от концентраций (отсюда название — константа), но зависит от температуры и природы реагирующих веществ. Константа скорости численно равна скорости реакции в случае, если концентрации всех реагирующих веществ равны 1 моль/л.

Показатель степени ν_i называют *порядком реакции* по i -му веществу, а сумму $\sum_i \nu_i$ — *общим порядком реакции*. Для элементарной реакции порядок по веществу совпадает со стехиометрическим коэффициентом, а общий порядок равен молекулярности. Мономолекулярные реакции имеют первый порядок ($r \sim c$), бимолекулярные — второй ($r \sim c \cdot c = c^2$), тримолекулярные — третий ($r \sim c \cdot c \cdot c = c^3$). Размерность константы скорости зависит от общего порядка реакции: для первого порядка она равна обратному времени: $[k_1] = t^{-1}$, для остальных порядков выражается еще и через концентрации, например: $[k_{II}] = t^{-1}c^{-1}$, $[k_{III}] = t^{-1}c^{-2}$.

Еще раз подчеркнем, что скорость элементарной реакции зависит только от состояния исходных веществ (реагентов), т. е. определяется только левой частью уравнения химической реакции.

Закон действующих масс сформулировали в 1860-х гг. на основании экспериментальных исследований норвежские ученые — математик К. Гульдберг и химик П. Вааге. Его можно обосновать теоретически с помощью молекулярно-кинетической теории, связав скорость реакции с числом столкновений реагирующих частиц.

Уравнения вида (28.4a), выражающие зависимость скорости от концентраций, называют *кинетическими уравнениями*. Решая системы таких уравнений, численно или аналитически, находят теоретические кинетические кривые. Если учесть определение скорости реакции (28.1) как производной от концентрации, то можно сказать, что основу математического аппарата химической кинетики составляют системы дифференциальных уравнений 1-го порядка.

В зависимости от молекулярности элементарной реакции, закон действующих масс может иметь следующий вид:

$$r = k \cdot c(X) \text{ (мономолекулярные реакции);}$$

$$r = k \cdot c(X) \cdot c(Y) \text{ или } r = k \cdot c(X)^2 \text{ (бимолекулярные реакции);}$$

$$r = k \cdot c(X) \cdot c(Y) \cdot c(Z) \text{ или } r = k \cdot c(X)^2 \cdot c(Y), \text{ } r = k \cdot c(X) \cdot c(Y)^2,$$

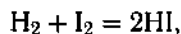
$$\text{или } r = k \cdot c(X)^3 \text{ (тримолекулярные реакции).}$$

У сложных реакций четко можно определить только скорость реакции по веществу. Для этого используют *принцип независимости химических реакций*:

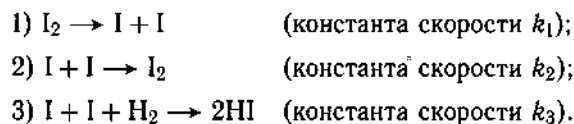
Если в системе протекает несколько реакций, то каждая из них подчиняется основному постулату химической кинетики (28.4a) независимо от других реакций.

При этом константа скорости каждой реакции *не зависит* от наличия остальных реакций, но текущая концентрация вещества рассчитывается с учетом всех реакций.

Рассмотрим в качестве примера реакцию образования иодоводорода из простых веществ



которая включает три элементарные стадии:



Интермедиа́том здесь служит атомарный иод, который участвует во всех трех реакциях. Согласно принципу независимости, скорость по атомарному иоду равна:

$$r_1 = \frac{dc_1}{dt} = 2r_1 - 2r_2 - 2r_3 = 2k_1c_{\text{I}_2} - 2k_2c_1^2 - 2k_3c_1^2c_{\text{H}_2}.$$

Коэффициент 2 перед скоростями отдельных стадий возникает из-за того, что во всех этих реакциях участвуют по два атома I. Сравним теперь скорости реакции по реагентам и по продукту:

$$r_{\text{H}_2} = -\frac{dc_{\text{H}_2}}{dt} = r_3,$$

$$r_{\text{I}_2} = -\frac{dc_{\text{I}_2}}{dt} = r_1 - r_2,$$

$$r_{\text{HI}} = \frac{dc_{\text{HI}}}{dt} = 2r_3.$$

Мы видим, что скорость реакции, определенная по иодоводороду и водороду, одна и та же (с учетом коэффициента 2), но отличается от скорости по молекулярному иоду. Все три величины совпадают друг с другом только в том случае, когда $r_1 - r_2 = r_3$, т. е. $r_1 = 0$ и концентрация интермедиата постоянна. Это возможно, если интермедиа́т обладает высокой реакционной способностью и не успевает накопиться в реакционной системе. Если же в сложной реакции образуются устойчивые интермедиаты или побочные продукты, скорость расходования реагента не будет совпадать со скоростью образования продукта, и однозначно определить общую скорость реакции нельзя.

Тем не менее, кинетические уравнения для сложных реакций часто записывают в виде степенной функции от концентраций, как и для элементарных реакций:

$$r = k_{\text{эксп}} \cdot c_{\text{A}_1}^{x_1} \cdot \dots \cdot c_{\text{A}_n}^{x_n}, \quad (28.46)$$

В этом случае экспериментально измеряемая константа скорости является комбинацией констант скорости отдельных стадий и, кроме того, может зависеть не только от температуры, но и от концентрации некоторых веществ. Порядок сложной реакции по веществу, x_i , в общем случае, никак не связан с коэффициентом в уравнении реакции, а представляет собой чисто эмпирический параметр. Общий порядок сложной реакции, как и порядок по любому веществу может быть положительным или отрицательным, целым или дробным. Размерность константы скорости зависит от общего порядка реакции.

Если реакция проводится в условиях, когда концентрация одного из реагирующих веществ поддерживается постоянной, то эта концентрация включается в наблюдаемую константу скорости. В таком случае вместо общего порядка говорят о *псевдопорядке* реакции.

§ 28.4. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ЦЕЛОГО ПОРЯДКА

Рассмотрим закон действующих масс на примере реакций целого порядка. Для простоты будем считать, что все реакции протекают в закрытых системах при постоянном объеме.

Реакции 1-го порядка. В реакциях типа $A \rightarrow P$ скорость в любой момент времени прямо пропорциональна текущей концентрации реагента:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]. \quad (28.5)$$

Решение этого уравнения с начальным условием $[A](0) = [A]_0$ имеет вид

$$[A] = [A]_0 \exp(-kt), \quad (28.6a)$$

или

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt. \quad (28.6b)$$

Из условия материального баланса следует, что сумма концентраций реагента и продукта постоянна: $[A] + [P] = [A]_0$. Отсюда находим зависимость концентрации продукта от времени:

$$[P] = [A]_0 \cdot [1 - \exp(-kt)]. \quad (28.6в)$$

Концентрация реагента экспоненциально падает со временем, а продукта — растет (рис. 28.9), причем скорость роста по мере протекания реакции падает до 0.

Решение кинетического уравнения (28.5) иногда записывают и в другом виде, удобном для оценки порядка реакции:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]}. \quad (28.6r)$$

Все реакции первого порядка обладают рядом общих свойств. Самое интересное из них состоит в том, что за равные промежутки времени распадается одна и та же доля вещества. Другими словами, время, за которое достигается определенная степень превращения, например 20% или 50%, не меняется в течение всей реакции, т. е. не зависит от концентрации. Докажем это. Пусть степень превращения в момент времени t_α равна α , тогда концентрация продукта составляет $[P] = \alpha[A]_0$, а текущая концентрация реагента $[A] = (1 - \alpha)[A]_0$. Подставив это значение в решение кинетического уравнения (28.6a), находим время, за которое достигается степень превращения α :

$$t_\alpha = -\frac{1}{k} \ln(1 - \alpha). \quad (28.7a)$$

Это время не зависит от $[A]_0$, оно определяется только константой скорости и значением α . Время, соответствующее $\alpha = 1/2$, называют *периодом полураспада* вещества А. Оно определяется уравнением $[A](\tau_{1/2}) = [A]_0/2$ и равно

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}. \quad (28.7b)$$

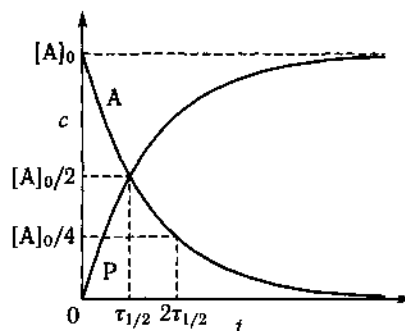


Рис. 28.9. Кинетические кривые для реакции первого порядка

Для характеристики кинетики реакций первого порядка используют и другой параметр — *время релаксации* τ , которое определяют как время, за которое концентрация реагирующего вещества уменьшается в e раз. С помощью этого параметра кинетику реакции первого порядка записывают в виде

$$[A] = [A]_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (28.8)$$

Время релаксации равно обратной константе скорости, оно также не зависит от начальной концентрации:

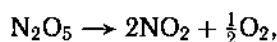
$$\tau = \frac{1}{k}. \quad (28.9)$$

Интересно, что время релаксации совпадает со средним временем жизни реагента, которое определяют, рассматривая время как функцию концентрации ($c \equiv [A]$):

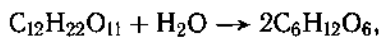
$$\langle t \rangle = \frac{\int_0^{c_0} t(c) dc}{c_0 - c_{\infty}} = \frac{\int_0^a t d(ae^{-kt})}{a} = \int_0^{\infty} kte^{-kt} dt = \frac{1}{k}. \quad (28.10)$$

Для того, чтобы найти константу скорости по экспериментальным данным, т. е. решить обратную задачу, кинетические данные представляют в полулогарифмических координатах: $\ln c - t$, где c — концентрация реагента (см. (28.66)). Отрезок, отсекаемый прямой линией на оси ординат, позволяет определить начальную концентрацию (она известна не всегда, так как наблюдения могут вестись не с самого начала реакции), а тангенс угла наклона — константу скорости (рис. 28.10).

Известно довольно много реакций первого порядка, например разложение оксида азота (V) в газовой фазе



гидролиз сахарозы



гидрирование этилена на никелевом катализаторе

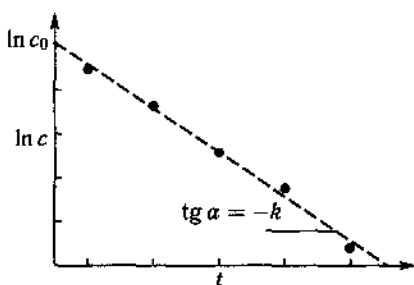
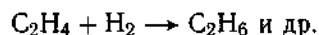


Рис. 28.10. Решение обратной задачи для реакции первого порядка

Самопроизвольный радиоактивный распад также описывается кинетикой первого порядка, однако ядерные реакции формально не относят к числу химических превращений.

Реакции 2-го порядка. В реакциях типа $A + B \rightarrow P + \dots$ скорость прямо пропорциональна произведению концентраций:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B]. \quad (28.11)$$

Начальные концентрации веществ: $[A]_0 = a$, $[B]_0 = b$. При решении этого уравнения различают два случая.

1. Одинаковые начальные концентрации веществ А и В: $a = b$. К такому кинетическому типу относятся многие реакции димеризации $2A \rightarrow P$. Кинетическое уравнение имеет вид

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2. \quad (28.12)$$

Решение этого уравнения записывают в различных формах:

$$kt = \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}, \quad (28.13)$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 kt}.$$

Период полупревращения веществ А и В одинаков и равен:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}. \quad (28.14)$$

В отличие от реакций первого порядка, период полураспада зависит от начальной концентрации $[A]_0$: он не остается постоянным в течение реакции, а увеличивается по мере ее протекания (рис. 28.11).

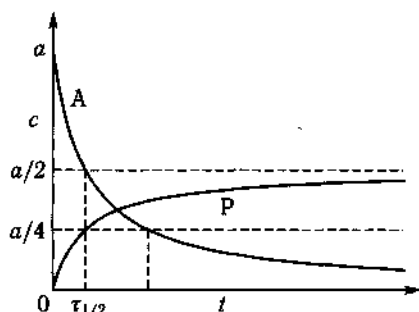


Рис. 28.11. Кинетические кривые для реакции 2-го порядка $2A \rightarrow P$

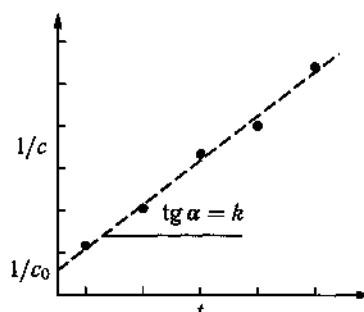


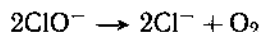
Рис. 28.12. Решение обратной задачи для реакции $2A \rightarrow P$

Для решения обратной задачи используют первое из уравнений (28.13) и представляют кинетические данные в координатах $1/c-t$, где c — концентрация реагента. Отрезок, отсекаемый прямой линией на оси ординат, равен $1/c_0$, а тангенс угла наклона — это константа скорости (рис. 28.12).

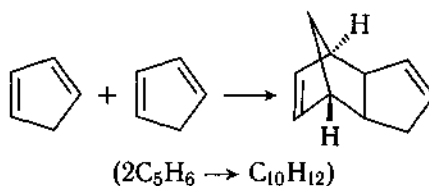
К реакциям данного типа относятся газофазное разложение иодоводорода:



разложение гипохлорит-иона в растворе:



и димеризация цикlopentadiена как в жидкой, так и в газовой фазе:



2. Если начальные концентрации веществ А и В различны: $a \neq b$, то кинетическое уравнение имеет вид

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] = k[A]([A] - a + b). \quad (28.15)$$

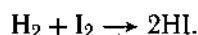
В последнем равенстве мы учли закон сохранения массы: $a - [A] = b - [B]$. Уравнение (28.15) решается методом разделения переменных. Результат имеет вид

$$\begin{aligned} [A] &= (a - b) \left(1 - \frac{b}{b - a \exp[(a - b)kt]} \right), \\ [B] &= \frac{b(b - a)}{b - a \exp[(a - b)kt]}, \\ [P] &= b \left(1 - \frac{b - a}{b - a \exp[(a - b)kt]} \right). \end{aligned} \quad (28.16)$$

Это решение после простых преобразований можно представить в виде

$$kt = \frac{1}{a - b} \left(\ln \frac{[A]}{[B]} - \ln \frac{a}{b} \right). \quad (28.17)$$

В этом случае периоды полураспада веществ А и В уже не равны друг другу: $\tau_{1/2}(A) \neq \tau_{1/2}(B)$. Такой механизм реализуется, например, в реакции синтеза йодоводорода из простых веществ:



Реакции n -го порядка $nA \rightarrow P + \dots$. В общем случае, для произвольного n запишем кинетическое уравнение в виде

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n. \quad (28.18)$$

Его решение при начальном условии $[A](0) = [A]_0$ выглядит следующим образом:

$$kt = \frac{1}{n - 1} \left(\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right). \quad (28.19)$$

Период полураспада вещества А обратно пропорционален $(n - 1)$ -й степени начальной концентрации:

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n - 1)k[A]_0^{n-1}}. \quad (28.20)$$

Это выражение лежит в основе одного из методов определения порядка реакции. Уравнения (28.18)–(28.20) справедливы для любых n (в том числе, нецелых!). Даже при $n = 1$ раскрытие неопределенностей в (28.19) и (28.20) приведет к правильным выражениям для реакций 1-го порядка.

§ 28.5. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Скорость огромного большинства химических реакций увеличивается с ростом температуры, так как при этом возрастает средняя энергия сталкивающихся частиц и повышается вероятность того, что при их столкновении про-

изоидет химическое превращение. Для количественного описания температурных эффектов в химической кинетике используют два основных соотношения — эмпирическое правило Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса, которое имеет надежное теоретическое обоснование.

Правило Вант-Гоффа утверждает, что при нагревании на 10°C скорость большинства химических реакций увеличивается в 2–4 раза. Математически это означает, что скорость реакции зависит от температуры степенным образом:

$$\frac{r(T_2)}{r(T_1)} = \gamma^{\frac{(T_2 - T_1)}{10}}, \quad (28.21)$$

где γ — температурный коэффициент скорости ($\gamma = 2-4$). Правило Вант-Гоффа очень приблизительно описывает экспериментальные данные и применимо только в очень ограниченном интервале температур. При комнатной температуре оно качественно правильно описывает многие реакции в растворах.

Гораздо более точным является **уравнение Аррениуса**, описывающее температурную зависимость константы скорости:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right), \quad (28.22)$$

где R — универсальная газовая постоянная. Это уравнение содержит два параметра, характеризующих химическую реакцию: A — предэкспоненциальный множитель, который не зависит от температуры, а определяется только видом реакции; E_A — энергия активации, которую можно охарактеризовать как пороговую энергию, характеризующую высоту энергетического барьера на пути реакции (см. рис. 28.2). Энергия активации элементарных реакций также не зависит от температуры. Для большинства реакций в растворе энергия активации составляет $50-100 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ($0,5-1 \text{ эВ}$), реакции между устойчивыми молекулами в газовой фазе характеризуются энергиями активации $100-200 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ($1-2 \text{ эВ}$).

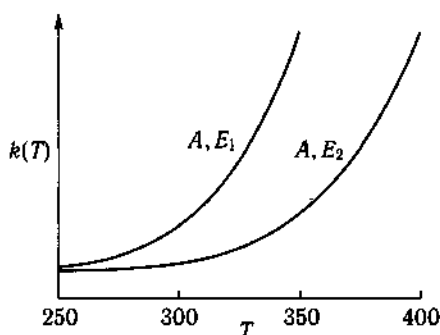


Рис. 28.14. Типичные зависимости константы скорости от температуры при реальных условиях. Рядом с кривыми указаны параметры уравнения Аррениуса ($E_1 < E_2$)

перегиба — в этой области константа скорости представляет собой быстро растущую функцию температуры (рис. 28.14).

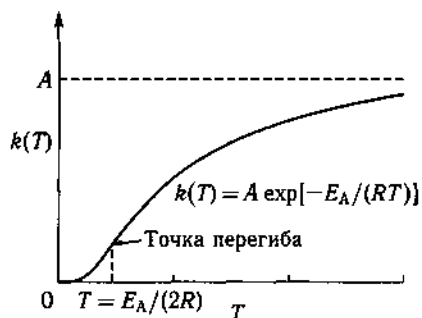


Рис. 28.13. График уравнения (28.22)

График, соответствующий уравнению (28.22), представляет собой монотонно возрастающую кривую с перегибом, стремящуюся при больших температурах к предельному значению, равному A (рис. 28.13). Точка перегиба на кривой соответствует температуре $E_A/(2R)$, что при обычных энергиях активации составляет несколько тысяч градусов, поэтому реальный физический смысл имеет только область температур до точки перегиба — в этой области константа скорости представляет собой быстро растущую функцию температуры (рис. 28.14).

Уравнение Аррениуса (28.22) часто записывают в эквивалентной логарифмической форме:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}. \quad (28.23)$$

В таком виде оно используется для экспериментального определения энергии активации. Дифференцируя (28.23) по температуре и учитывая, что A и E_A не зависят от температуры, находим дифференциальную форму этого уравнения:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}. \quad (28.24)$$

Чем больше энергия активации реакции, тем быстрее растет константа скорости с увеличением температуры.

Физический смысл уравнения Аррениуса можно представить следующим образом. Большинство химических реакций происходит при столкновении частиц. Для того, чтобы столкновение было результативным (химики используют термин «активным»), энергия частиц должна превышать пороговое значение — энергию активации. При очень высокой температуре все столкновения будут активными и константа скорости достигнет предельного значения, которое равно A . При более низких температурах константа скорости равна предельному значению, умноженному на долю активных молекул. Рассчитаем последнюю величину, воспользовавшись распределением Больцмана.

Равновесное распределение частиц по энергии при температуре T характеризуется функцией распределения $\rho(E) = \text{const} \cdot \exp[-E/(RT)]$. Доля молекул, у которых энергия превышает энергию активации E_A , дается выражением:

$$\frac{N(E \geq E_A)}{N_{\text{общ}}} = \frac{\int_{E_A}^{\infty} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dE}{\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dE} = \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right). \quad (28.25)$$

Таким образом, экспонента в уравнении Аррениуса (28.22) описывает долю активных молекул, а предэкспонента — предельное значение константы скорости при высоких температурах (которое никогда не достигается).

Другой вывод уравнения (28.22) основан на представлении о равновесии между реагентами и активированным комплексом. Рассмотрим его на примере реакции первого порядка: $A \rightarrow P$. Будем считать, что в реакцию вступают не все молекулы, а только активные (A^*), причем между активными и обычными молекулами существует равновесие, а продукты образуются из активных молекул необратимо:



Активные молекулы образуются из обычных при поглощении энергии E_A . Константа скорости превращения активных молекул в продукты (обозначим ее k_2) предполагается не зависящей от температуры. Это соответствует безбарьерному превращению. Роль температуры, таким образом, сводится только к сдвигу равновесия $A \rightleftharpoons A^*$ в ту или иную сторону.

Скорость реакции (28.26) определяется только концентрацией активных молекул:

$$r = k_2[A^*]. \quad (28.27)$$

В условиях равновесия между A и A^* эту концентрацию можно выразить через константу равновесия:

$$[A^*] = K_c[A]. \quad (28.28)$$

Подставляя (28.28) в (28.27), получаем, что эффективная константа скорости k в кинетическом уравнении $r = k[A]$ равна:

$$k = K_c k_2. \quad (28.29)$$

С учетом того, что k_2 — величина постоянная, температурная зависимость константы скорости определяется уравнением изохоры Вант-Гоффа для константы равновесия:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}, \quad (28.30)$$

где ΔU — тепловой эффект реакции активации $A \rightarrow A^*$ при постоянном объеме, который и называют энергией активации. Таким образом, энергия активации реакции — это разность внутренних энергий переходного комплекса и реагентов. Фактически мы вывели дифференциальную форму уравнения Аррениуса. Интегрируя (28.30) и обозначая $\Delta U = E_A$, получаем уравнение Аррениуса в экспоненциальной форме (28.22).

Данный вывод и интерпретация энергии активации как теплоты образования переходного комплекса справедливы только для элементарной реакции, с одним энергетическим барьером. Для сложных реакций энергия активации, определяемая экспериментально, представляет собой комбинацию энергий активации отдельных стадий и служит просто кинетическим параметром суммарной реакции, не всегда имеющим четкий физический смысл.

Уравнение Аррениуса содержит, кроме газовой постоянной, еще два индивидуальных параметра — A и E_A . Это — важнейшие кинетические параметры, именно их приводят в справочниках для описания скорости элементарных реакций. Для того, чтобы их найти, необходимо измерить константу скорости хотя бы при двух температурах. Из уравнения (28.22) следует:

$$E_A = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}. \quad (28.31)$$

Более точно энергию активации определяют по значениям константы скорости при нескольких температурах. Для этого используют логарифмическую форму уравнения Аррениуса (28.23) и представляют зависимость константы скорости от температуры в координатах $\ln k - 1/T$. Тангенс угла наклона полученной прямой равен $-E_A/R$ (рис. 28.15), а отрезок, отсекаемый прямой от оси ординат, равен $\ln A$.

Вместо константы скорости для определения энергии активации можно измерить другие, связанные с ней величины, например начальную скорость реакции или

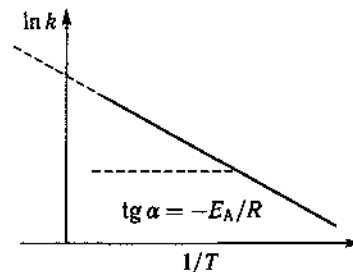


Рис. 28.15. Экспериментальное определение энергии активации

время, за которое выход реакции составит заданную величину. Рассмотрим подробнее последний метод, который называют методом равных выходов. Пусть имеется кинетическое уравнение:

$$\frac{dc}{dt} = k(T)f(c), \quad (28.32)$$

где c — текущая концентрация, а $f(c)$ — неизвестная функция. Время, за которое концентрация достигнет заданного значения c_1 , находится интегрированием (28.32) по времени от 0 до t и по концентрации от c_0 до c_1 :

$$t = \frac{1}{k(T)} \int_{c_0}^{c_1} \frac{dc}{f(c)}. \quad (28.33)$$

Интеграл в (28.33) не зависит от температуры, поэтому зависимость времени реакции t от T имеет аррениусовский вид, но с положительным знаком в экспоненте:

$$t(T) = \text{const} \cdot \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right), \quad (28.34)$$

с помощью которого можно найти E_A так же, как это делается для константы скорости.

Существуют химические реакции, которые проявляют аномальную зависимость константы скорости от температуры — это некоторые реакции третьего порядка, а также цепные и ферментативные реакции. В реакциях третьего порядка константа скорости убывает с ростом температуры (рис. 28.16, а). Течение ферментативных реакций может осложняться денатурацией фермента, поэтому эффективная константа скорости при нагревании сначала возрастает, а затем убывает (рис. 28.16, б). В цепных экзотермических реакциях возможно явление «теплого взрыва», при котором константа скорости резко возрастает при температуре выше некоторого предела (рис. 28.16, в).

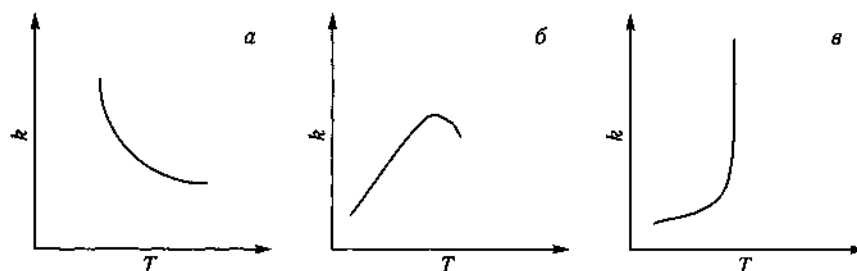


Рис. 28.16. Аномальные зависимости константы скорости от температуры

В заключение используем уравнение Аррениуса для того, чтобы выявить связь между термодинамическими и кинетическими параметрами обратимых реакций. Рассмотрим элементарную реакцию, которая может протекать как в прямом, так и в обратном направлении: $A \rightleftharpoons P$. (Теоретически все химические реакции являются обратимыми.) При равновесии скорости прямой и обратной реакций равны:

$$k_1[A] = k_{-1}[P], \quad (28.35)$$

где k_1 и k_{-1} — соответствующие константы скорости, $[A]$ и $[P]$ — равновесные концентрации. Из этого равенства следует соотношение между константой равновесия и константами скорости:

$$K = \frac{[P]}{[A]} = \frac{k_1}{k_{-1}}. \quad (28.36)$$

Возьмем логарифм тождества (28.36), продифференцируем его по температуре и умножим на RT^2 :

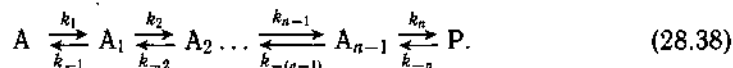
$$RT^2 \frac{d \ln K}{dT} = RT^2 \frac{d \ln k_1}{dT} - RT^2 \frac{d \ln k_{-1}}{dT}.$$

Левая часть полученного уравнения, согласно уравнению изохоры Вант-Гоффа, представляет собой изменение внутренней энергии в прямой реакции, которое для реакций в растворе практически совпадает с изменением энтальпии, а правая, по (28.24), — разность энергий активации прямой и обратной реакций:

$$\Delta H = E_1 - E_{-1}. \quad (28.37)$$

Полученное соотношение выглядит вполне тривиальным в графическом представлении на энергетической кривой элементарной реакции (рис. 28.3).

Для сложной реакции оказывается возможным обобщить этот результат. Представим, что обратимая реакция $A \rightleftharpoons P$ представляет собой последовательность из n обратимых элементарных реакций:



При равновесии между реагентом A и продуктом P равновесие существует на каждой элементарной стадии. Это утверждение составляет суть принципа детального равновесия в приложении к химической кинетике. Из него следует, что константу равновесия суммарной реакции можно представить в виде произведения констант равновесия элементарных стадий и выразить ее через константы скорости всех элементарных стадий:

$$K = \frac{[P]}{[A]} = \frac{[A_1]}{[A]} \cdot \frac{[A_2]}{[A_1]} \cdot \dots \cdot \frac{[P]}{[A_{n-1}]} = K_1 K_2 \dots K_n = \frac{k_1 k_2 \dots k_n}{k_{-1} k_{-2} \dots k_{-n}}. \quad (28.39)$$

Берем логарифм от (28.39), дифференцируем по температуре и умножаем на RT^2 , получаем

$$\Delta H = \sum_{i=1}^n E_i - \sum_{i=1}^n E_{-i}. \quad (28.40)$$

Тепловой эффект сложной обратимой реакции равен сумме энергий активации всех прямых реакций за вычетом энергий активации всех обратных реакций. Этот результат подтверждает неразрывную связь кинетики и термодинамики в описании химических процессов.

Коротко о главном

1. Химическая кинетика изучает скорости и механизмы химических реакций.
2. Скорость элементарной реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов в степенях, равных молекулярности по данному веществу (кинетический закон действующих масс).

3. Скорость сложной реакции определяется через скорости элементарных стадий на основе принципа независимости химических реакций.
4. В реакциях 1-го порядка концентрация реагента экспоненциально убывает со временем. Среднее время жизни реагента и период полураспада не зависят от начальной концентрации.
5. Зависимость константы скорости от температуры описывается уравнением Аррениуса, в котором экспоненциальный множитель характеризует долю активных частиц.

Основные формулы

1. Скорость химической реакции:

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}.$$

2. Закон действующих масс для элементарной реакции:

$$r = k \prod_i c_i^{\gamma_i}.$$

3. Реакции 1-го порядка:

$$c(t) = c_0 e^{-kt}; \quad kt = \ln \frac{c_0}{c(t)}; \quad \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}.$$

4. Уравнение Аррениуса для константы скорости:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right), \quad \ln k(T) = \ln A - \frac{E_A}{RT}.$$

5. Энергия активации:

$$E_A = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}.$$

6. Связь кинетики и термодинамики:

$$\Delta H = \sum_{i=1}^n E_i - \sum_{i=1}^n E_{-i}.$$

**§ 29.1. ОБЩИЕ СПОСОБЫ РЕШЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ
ПЕРВОГО ПОРЯДКА**

При анализе кинетики сложных реакций основным является принцип независимости химических реакций, с помощью которого для любого механизма составляется система кинетических дифференциальных уравнений и решаются прямая и обратная задачи — рассчитываются зависимости концентраций от времени и предлагаются способы нахождения констант скорости по экспериментальным данным. Способ решения — численный или аналитический, точный или приближенный определяется сложностью рассматриваемого механизма, а также качеством доступных экспериментальных данных, которое задает требуемую точность расчета.

Практически все, сколь угодно сложные механизмы реакций можно представить комбинацией трех базовых, качественно различных типов реакций:

- 1) обратимые;
- 2) параллельные;
- 3) последовательные.

Каждая из элементарных реакций в этих базовых механизмах может иметь первый, второй или третий порядок. Для разных порядков вид функций, описывающих зависимость концентраций от времени, будет сильно различаться, однако их качественное поведение не зависит от порядка и определяется только типом механизма. Например, в необратимых реакциях концентрация реагента в реакциях разного порядка может описываться экспоненциальной, гиперболической или линейной функцией времени, но независимо от порядка всегда монотонно убывает от начального значения до 0.

Мы рассмотрим качественные особенности базовых механизмов и способы решения прямой и обратной задач на примере реакций первого порядка. Это связано, в первую очередь, с тем, что кинетические уравнения первого порядка описывают не только химические, но также физические и биологические процессы, такие как изменение биологических популяций, перенос энергии и электронов в биологических системах, случайные блуждания частицы по сетке, радиоактивный распад, превращение лекарственных средств в организме. Благодаря этому применимость полученных в этом параграфе результатов выходит далеко за рамки химической кинетики. Кроме того, система кинетических уравнений для любой последовательности реакций первого порядка имеет точное решение, выраженное через набор экспонент, поэтому все результаты будут получены в аналитическом виде.

Рассмотрим общие способы решения кинетических уравнений 1-го порядка. С математической точки зрения они представляют собой однородные дифференциальные уравнения с постоянными положительными коэффициентами — константами скорости. Решения этих уравнений — концентрации — могут принимать только неотрицательные значения.

Запишем общую систему кинетических уравнений

$$\begin{pmatrix} \frac{dc_1(t)}{dt} \\ \frac{dc_2(t)}{dt} \\ \vdots \\ \frac{dc_n(t)}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_{11} & k_{12} & \cdots & k_{1n} \\ k_{21} & k_{22} & \cdots & k_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ k_{n1} & k_{n2} & \cdots & k_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \\ \vdots \\ c_n(t) \end{pmatrix} \quad (29.1a)$$

в матричном виде:

$$\frac{d}{dt} \mathbf{C}(t) = \mathbf{K} \mathbf{C}(t), \quad (29.1б)$$

где $\mathbf{C}(t)$ — вектор, составленный из функций $c_i(t)$.

Самый простой подход к решению этой системы состоит в том, чтобы диагонализировать матрицу $\mathbf{K}$ и тем самым разбить систему на n независимых дифференциальных уравнений, каждое из которых имеет одноэкспоненциальное решение. Введем матрицу $\mathbf{P}$ с постоянными коэффициентами, такую что матрица $\mathbf{P}^{-1}\mathbf{K}\mathbf{P}$ имеет диагональный вид:

$$\mathbf{P}^{-1}\mathbf{K}\mathbf{P} = \boldsymbol{\lambda} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \lambda_n \end{pmatrix}.$$

Числа $\lambda_1, \dots, \lambda_n$ называют собственными значениями матрицы $\mathbf{K}$. С помощью этой же матрицы $\mathbf{P}$ определим вспомогательный вектор $\mathbf{A}(t) = \mathbf{P}^{-1}\mathbf{C}(t)$, где $\mathbf{P}^{-1}$ — обратная матрица для $\mathbf{P}$. Посредством этих преобразований система (29.1б) приводится к диагональному виду:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \mathbf{P}\mathbf{A}(t) &= \mathbf{K}\mathbf{P}\mathbf{A}(t), \\ \mathbf{P} \frac{d}{dt} \mathbf{A}(t) &= \mathbf{K}\mathbf{P}\mathbf{A}(t), \\ \frac{d}{dt} \mathbf{A}(t) &= \mathbf{P}^{-1}\mathbf{K}\mathbf{P}\mathbf{A}(t) = \boldsymbol{\lambda}\mathbf{A}(t) \end{aligned} \quad (29.1в)$$

и тем самым разбивается на n независимых дифференциальных уравнений 1-го порядка:

$$\frac{d}{dt} a_i(t) = \lambda_i a_i(t), \quad i = 1, \dots, n, \quad (29.1г)$$

имеющих решения:

$$a_i(t) = b_i \exp(\lambda_i t), \quad (29.2)$$

b_i — произвольные числа. Выполняя обратное линейное преобразование от $\mathbf{A}$ к $\mathbf{C}$, находим решение системы (29.1а) в виде $\mathbf{C}(t) = \mathbf{P}\mathbf{A}(t)$, или

$$c_i(t) = \sum_{j=1}^n p_{ij} b_j \exp(\lambda_j t), \quad (29.3)$$

где коэффициенты b_j определяются по начальным значениям $c_i(0)$.

Описанная процедура дает точное решение в виде суммы n экспонент, если все собственные значения λ_i различны. Если среди них есть одинаковые, например $\lambda_1 = \lambda_2 = \dots = \lambda_k$, то в базисном наборе (29.2) вместо k соответствующих экспонент появятся функции вида $t^i \exp(\lambda_1 t)$, $i = 0, 1, \dots, k-1$.

Другой способ решения системы (29.1) основан на преобразовании системы дифференциальных уравнений в систему линейных уравнений с помощью преобразования Лапласа. Рассмотрим этот способ на примере кинетической схемы, широко используемой для моделирования процессов переноса в биохимических системах: это — последовательные реакции с одинаковыми константами скорости:



Начальные концентрации: $c_1(0) = a$, остальные равны 0. Система кинетических уравнений имеет вид

$$\begin{cases} \frac{dc_1(t)}{dt} = -kc_1(t), \\ \frac{dc_2(t)}{dt} = kc_1(t) - kc_2(t), \\ \dots \\ \frac{dc_n(t)}{dt} = kc_{n-1}(t) - kc_n(t), \\ \frac{dc_p(t)}{dt} = kc_n(t). \end{cases} \quad (29.4a)$$

Интегральное преобразование Лапласа переводит функцию действительной переменной t в функцию комплексной переменной s :

$$c_i(s) = L\{c_i(t)\} = \int_0^{\infty} e^{-st} c_i(t) dt.$$

Будем считать, что все условия, необходимые для сходимости интегралов выполнены (в химических системах это справедливо практически всегда).

При таком преобразовании функция переходит в некоторый образ, а ее производная — в этот же образ, умноженный на новую переменную, за вычетом значения исходной функции в нуле:

$$L\left\{\frac{d}{dt}c_i(t)\right\} = sc_i(s) - c_i(0).$$

Применив преобразование Лапласа к системе дифференциальных уравнений (29.4) для $c_i(t)$, получим (с учетом начальных условий) систему линейных уравнений для $c_i(s)$:

$$\begin{cases} sc_1(s) - a = -kc_1(s), \\ sc_2(s) = kc_1(s) - kc_2(s), \\ \dots \\ sc_n(s) = kc_{n-1}(s) - kc_n(s), \\ sc_p(s) = kc_n(s). \end{cases} \quad (29.4b)$$

Решение системы осуществляется последовательно, от $c_1(s)$ до $c_p(s)$ и дает:

$$\begin{cases} c_1(s) = \frac{a}{k+s}, \\ c_2(s) = \frac{ka}{(k+s)^2}, \\ \dots \\ c_n(s) = \frac{k^{n-1}a}{(k+s)^n}, \\ c_p(s) = \frac{k^n a}{s(k+s)^n}. \end{cases} \quad (29.5a)$$

Исходные функции восстанавливаются из $c_i(s)$ путем обратного преобразования Лапласа:

$$c_i(t) = L^{-1}\{c_i(s)\} = \frac{1}{2\pi i} \lim_{T \rightarrow \infty} \int_{\gamma-iT}^{\gamma+iT} e^{st} c_i(s) ds.$$

Интегрирование происходит в комплексной плоскости вдоль прямой $\text{Re}(s) = \gamma$, где γ — некоторое действительное число. Самостоятельно выполнять это интегрирование необходимости нет, существуют подробные таблицы прямого и обратного преобразования Лапласа, с помощью которых из (29.5a) получаем решение прямой кинетической задачи в виде зависимости концентраций от времени:

$$\begin{cases} c_1(t) = a \exp(-kt), \\ c_2(t) = a k t \exp(-kt), \\ \dots \\ c_n(t) = a \frac{(kt)^{n-1}}{(n-1)!} \exp(-kt), \\ c_p(t) = a - \sum_{i=1}^n c_i(t) = a \left(\sum_{j=n}^{\infty} \frac{(kt)^j}{j!} \right) \exp(-kt). \end{cases} \quad (29.5b)$$

Кинетические кривые для такой системы представлены на рис. 29.1. Все они, за исключением первой и последней, представляют собой набор пиков разной шири-

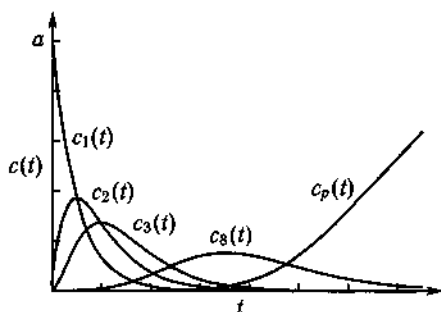


Рис. 29.1. Кинетические кривые для системы последовательных реакций с одной и той же константой скорости

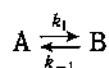
ны, сдвинутых относительно друг друга. Качественно такое поведение можно было предсказать, не находя точного решения (29.5). Так, например, любая функция $c_i(t)$, $i = 2, \dots, n$ равна 0 при $t = 0$ и $t = \infty$, а в остальных точках положительна, следовательно она имеет максимум. Этот максимум совпадает с точкой пересечения данной кривой и предыдущей, так как из условия $dc_i/dt = 0$ следует $c_i = c_{i-1}$.

Перейдем теперь от математического аппарата к кинетическому анализу трех основных механизмов сложных химических реакций.

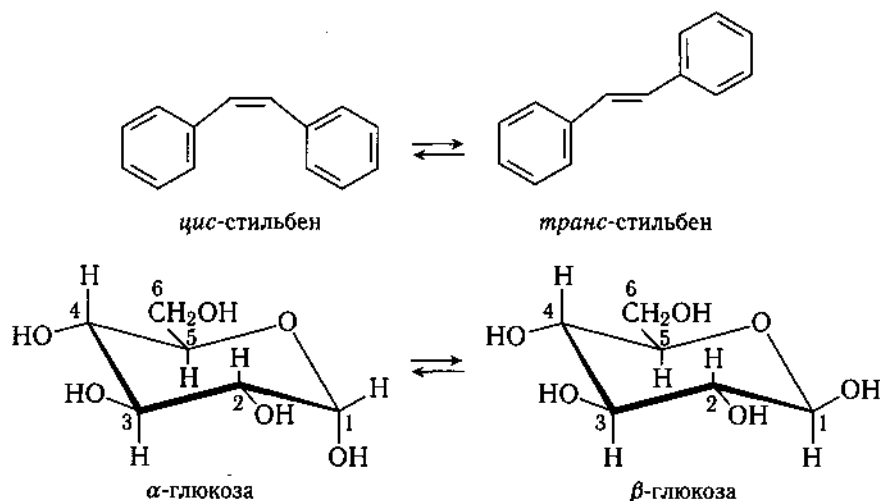
§ 29.2. ОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ

Теоретически все химические реакции являются обратимыми — для любой из них термодинамика позволяет записать константу равновесия и определить, экспериментально или теоретически, ее значение. Практически реакции с очень большими константами равновесия считаются необратимыми. Конкретное значение константы, начиная с которого реакцию можно считать необратимой, зависит от точности измерения концентраций. В качестве очень грубой границы между обратимыми и необратимыми реакциями можно принять значение константы равновесия $K = 100$, когда равновесные концентрации продукта и реагента различаются на два порядка.

Рассмотрим кинетику обратимой реакции первого порядка:



(индексы, относящиеся к обратным реакциям, часто записывают с отрицательным знаком). Эта схема описывает реакции изомеризации в газовой фазе или в растворе, например: *цис*-стильбен $\rightleftharpoons$ *транс*-стильбен, бутан $\rightleftharpoons$ изобутан, α -глюкоза $\rightleftharpoons$ β -глюкоза и др.:



Ограничимся случаем, когда в начальный момент времени вещество В отсутствовало. Начальную концентрацию А обозначим $[A]_0 = a$. С течением времени система $A \rightleftharpoons B$ придет к равновесному состоянию, характеризующемуся константой равновесия

$$K = \frac{[B]_{\infty}}{[A]_{\infty}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (29.6)$$

и равновесными концентрациями $[A]_{\infty} = a/(K + 1)$, $[B]_{\infty} = aK/(K + 1)$. Последнее равенство в (29.6) следует из того факта, что при равновесии скорости прямой и обратной реакций равны: $k_1[A]_{\infty} = k_{-1}[B]_{\infty}$. Процесс перехода к равновесному состоянию называют *релаксацией*. Опишем его зависимость от времени.

Применим к данной системе закон действующих масс вместе с принципом независимости химических реакций:

$$r = r_1 - r_{-1},$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B]. \quad (29.7a)$$

Текущие концентрации А и В связаны уравнением материального баланса: $[A] + [B] = a$. Подставляя его в (29.7a), находим

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_{-1})[A] + k_{-1}a. \quad (29.7b)$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$[A] = [A]_{\infty} + ([A]_0 - [A]_{\infty}) \exp[-(k_1 + k_{-1})t],$$

$$[B] = [B]_{\infty} (1 - \exp[-(k_1 + k_{-1})t]). \quad (29.8)$$

Концентрация реагента монотонно убывает от начального значения до равновесного, а концентрация продукта монотонно растет от 0 до равновесия. Соответствующие кинетические кривые для обратимых реакций первого порядка приведены на рис. 29.2.

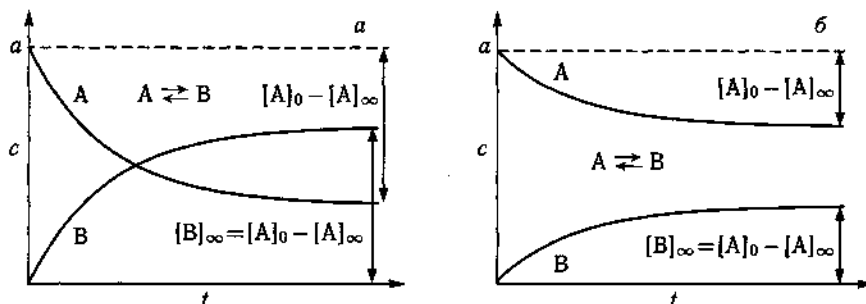


Рис. 29.2. Зависимость концентраций реагента и продукта от времени для обратимой реакции первого порядка: а) $K > 1$; б) $K < 1$

Для решения обратной задачи, т.е. расчета констант скорости k_1 и k_{-1} мы располагаем фактически всего одной кинетической кривой вместо двух, так как концентрации веществ А и В линейно зависимы — они связаны соотношением $[A] + [B] = [A]_0$. Если удалось довести реакцию до равновесия и найти равновесные концентрации $[A]_{\infty}$ и $[B]_{\infty}$, то обратная задача решается легко. По любой точке на кинетической кривой находят сумму констант скорости:

$$k_1 + k_{-1} = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0 - [A]_{\infty}}{[A] - [A]_{\infty}}, \quad (29.9a)$$

а через константу равновесия — их отношение:

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K = \frac{[B]_{\infty}}{[A]_{\infty}}. \quad (29.9b)$$

Решая систему из двух уравнений (29.9), рассчитывают искомые константы.

Графический вариант этого метода основан на линеаризации кинетической кривой. Первое из уравнений (29.8) можно представить в виде

$$\ln \left(\frac{[A]}{[A]_{\infty}} - 1 \right) = \ln K - (k_1 + k_{-1})t. \quad (29.10)$$

Кинетическая кривая в координатах $\ln([A]/[A]_{\infty} - 1) - t$ становится прямой, тангенс угла наклона которой равен $-(k_1 + k_{-1})$, а от оси ординат отсекается отрезок, равный $\ln K$.

В обратимых реакциях четко проявляется связь между кинетическими и термодинамическими характеристиками химического процесса. Одно подобное выражение, (28.37), мы уже получили в предыдущем параграфе. Теперь найдем связь между скоростью процесса и его движущей силой — химическим сродством.

Запишем скорость обратимой реакции через скорость прямой реакции и константу равновесия с учетом соотношения (29.6):

$$r = r_1 - r_{-1} = r_1 \left(1 - \frac{r_{-1}}{r_1} \right) = r_1 \left(1 - \frac{[B]}{[A]K} \right). \quad (29.11)$$

Химическое сродство найдем с помощью изотермы Вант-Гоффа (24.32):

$$-A = \Delta G = -RT \ln K + RT \ln \frac{[B]}{[A]} = RT \ln \frac{[B]}{K[A]}. \quad (29.12)$$

Сравнивая (29.11) и (29.12), получим искомую связь между кинетической характеристикой r и термодинамической характеристикой A :

$$r = r_1 \left[1 - \exp \left(-\frac{A}{RT} \right) \right]. \quad (29.13)$$

В общем случае эта связь — сильно нелинейная, однако при небольших отклонениях от положения равновесия, когда химическое сродство значительно ниже энергии теплового движения, $A \ll RT$, скорость реакции обратимой реакции прямо пропорциональна сродству:

$$r = \frac{A}{RT} r_1. \quad (29.14)$$

§ 29.3. ПАРАЛЛЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Параллельные, или конкурирующие реакции наиболее характерны для органической химии, где зачастую наряду с основным веществом за счет таких реакций образуются побочные продукты. В качестве примера на рис. 29.3 приведена энергетическая диаграмма первой стадии нитрования толуола, в которой параллельно образуются три различных σ -комплекса, соответствующие *орто*-, *мета*- и *пара*-ориентации нитрогруппы.

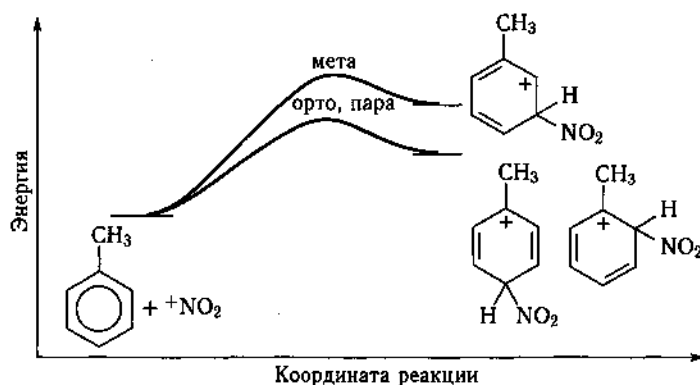
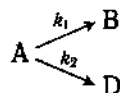


Рис. 29.3. Энергетическая диаграмма первой стадии нитрования толуола

Рассмотрим простейшую кинетическую схему, включающую две параллельные реакции первого порядка:



Кинетическое уравнение записывается с учетом принципа независимости:

$$\begin{aligned} r &= r_1 + r_2, \\ -\frac{d[A]}{dt} &= k_1[A] + k_2[A]. \end{aligned} \quad (29.15)$$

Решение этого уравнения имеет такой же вид, как и для одной реакции первого порядка:

$$[A] = [A]_0 \exp[-(k_1 + k_2)t], \quad (29.16a)$$

$$(k_1 + k_2)t = \ln \frac{[A]_0}{[A]}. \quad (29.16b)$$

Запишем выражения для скоростей образования продуктов реакции:

$$\begin{aligned} \frac{d[B]}{dt} &= k_1[A], \\ \frac{d[D]}{dt} &= k_2[A]. \end{aligned} \quad (29.17)$$

Поделив одно уравнение на другое, находим, что в любой момент времени отношение концентраций продуктов постоянно и определяется константами скорости элементарных стадий:

$$\frac{[B]}{[D]} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (29.18)$$

Данная операция — частный случай довольно общего приема — исключения времени, который используют при построении фазовых портретов сложных реакций.

Конкретные выражения для концентраций продуктов получаются при интегрировании уравнений (29.17), например с начальным условием $[B]_0 = 0$:

$$\begin{aligned} [B] &= [B]_\infty \{1 - \exp[-(k_1 + k_2)t]\}, \\ [B]_\infty &= \frac{k_1}{k_1 + k_2} [A]_0 \end{aligned} \quad (29.19)$$

и аналогично для $[D]$. Кинетические кривые для параллельных реакций первого порядка приведены на рис. 29.4.

Обратная задача решается легко. По любой из трех кинетических кривых находят сумму констант скорости $k_1 + k_2$, например

$$\begin{aligned} k_1 + k_2 &= \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]}, \\ k_1 + k_2 &= \frac{1}{t} \ln \frac{[B]_\infty}{[B]_\infty - [B]}, \end{aligned} \quad (29.20)$$

а по отношению концентраций продуктов в любой момент времени — отношение констант, k_1/k_2 .

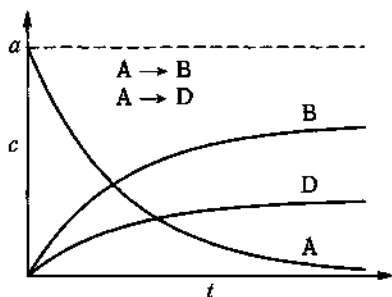
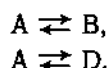


Рис. 29.4. Зависимость концентраций реагентов и продукта от времени для параллельных реакций первого порядка, $k_1 > k_2$

Если скорости параллельных реакций сильно различаются по порядку величины, то среди них можно выделить *лимитирующую стадию*, т. е. ту элементарную реакцию, скорость которой определяет общую скорость процесса. В параллельных реакциях *лимитирующей является самая быстрая стадия*. Это видно из выражения (29.15): если $r_1 \gg r_2$, то $r = r_1 + r_2 \approx r_1$.

§ 29.4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ И КИНЕТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ

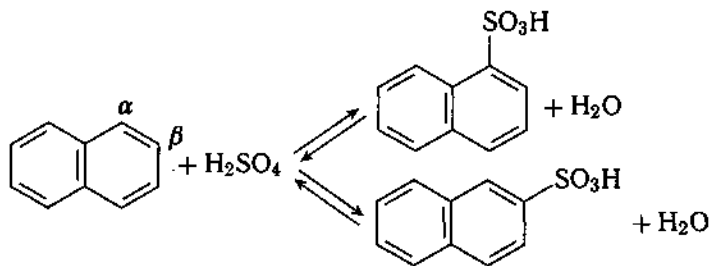
Интересная картина получается, если объединить два рассмотренных выше типа реакций и рассмотреть конкурирующие обратимые реакции:



Если соотношение конкурирующих продуктов определяется кинетическими параметрами, т. е. константами скорости прямых реакций, то речь идет о *кинетическом контроле*, если же оно задается термодинамическими параметрами — константами равновесия $K_1 = k_1/k_{-1}$ и $K_2 = k_2/k_{-2}$, то говорят о *термодинамическом контроле* процесса. Разумеется, термодинамический контроль может реализоваться только в том случае, когда в обеих реакциях за время опыта достигается равновесие. Если же обе реакции или хотя бы одна из них практически необратимы, возможен только кинетический контроль.

В учебниках по органической химии обычно отмечают, что решающим фактором, определяющим тот или иной контроль реакции, является температура. Считается, что низкая температура способствует кинетическому контролю, тогда из двух продуктов больше получается того, у которого прямая реакция протекает быстрее. При высокой же температуре преимущественно образуется более устойчивый продукт, обладающий меньшей энергией Гиббса.

В качестве примера рассмотрим сульфирование нафталина (рис. 29.5), которое приводит параллельно к двум продуктам — α - и β -сульфонафталину (греческие буквы обозначают атом углерода, у которого происходит замещение H на SO_3H):

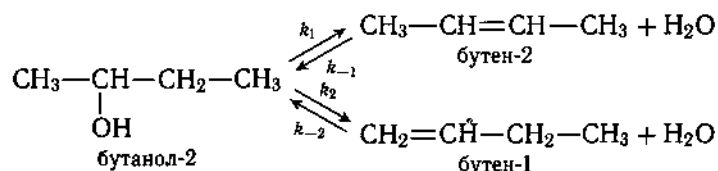


α -Изомер обладает большей энергией Гиббса, но характеризуется меньшей энергией активации — он образуется при низкой температуре, в условиях кинетического контроля. β -Продукт, напротив, медленнее образуется (большая энергия активации), но более устойчив, поэтому его образованию способствуют условия термодинамического контроля, т. е. более высокая температура.

Температурная интерпретация кинетического и термодинамического контроля подтверждена многочисленными экспериментальными данными по зависимости выхода конкурирующих органических реакций от температуры. Но на этот механизм

можно взглянуть и с другой точки зрения — кинетической и доказать, что соотношение термодинамического и кинетического контроля — это вопрос не только температуры, но и времени.

В качестве примера рассмотрим параллельные реакции дегидратации бутанола-2:



Первая реакция происходит по правилу Зайцева, вторая — против него.

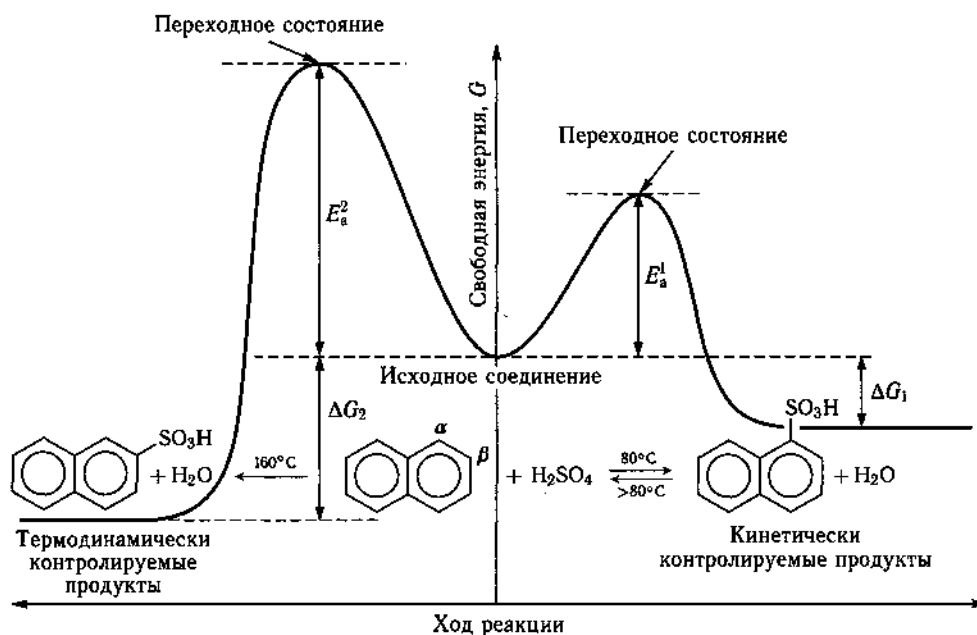


Рис. 29.5. Энергетические кривые конкурирующих реакций сульфирования нафталина

Обозначим спирт буквой А, бутен-2 и бутен-1 — В и D, соответственно. Введем времена релаксации (т. е. времена практического установления равновесия) в каждой реакции — τ_B и τ_D . В начальный период времени, при $t \ll \tau_B, \tau_D$, когда обратными реакциями можно пренебречь и концентрация продуктов еще мала, соотношение веществ В и D определяется, как и в необратимых реакциях, константами скорости k_1 и k_2 :

$$\begin{aligned}
 \frac{d[B]}{dt} &= r_1 - r_{-1} \approx r_1 = k_1[A], \\
 \frac{d[D]}{dt} &= r_2 - r_{-2} \approx r_2 = k_2[A], \\
 \frac{[B]}{[D]} &= \frac{k_1}{k_2}.
 \end{aligned} \tag{29.21}$$

Это — кинетический контроль. Напротив, в конце процесса, когда в обеих реакциях установилось равновесие, т. е. при $t \gg \tau_B, \tau_D$, концентрации веществ определяются только константами равновесия:

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{[B][H_2O]}{[A]}, \\ K_2 &= \frac{[D][H_2O]}{[A]}, \\ \frac{[B]}{[D]} &= \frac{K_1}{K_2} = \frac{k_1 k_{-2}}{k_2 k_{-1}}. \end{aligned} \quad (29.22)$$

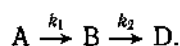
Таким образом при любой температуре в начале конкурирующих реакций преобладает кинетический контроль, а в конце — термодинамический. Продолжительность действия того или иного контроля определяется временами релаксации. При низких температурах времена релаксации велики по сравнению со временем эксперимента (практически бесконечны), поэтому все время преобладает кинетический контроль. При высоких температурах равновесие устанавливается быстро, поэтому большую часть времени реакции действует термодинамический контроль. Характерное соотношение времени и температуры при выборе между кинетикой и термодинамикой показано на рис. 29.6.



Рис. 29.6. Влияние времени и температуры на термодинамический и кинетический контроль (τ_1 и τ_2 — времена релаксации конкурирующих процессов)

§ 29.5. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Необратимые последовательные реакции первого порядка — одна из самых широко распространенных моделей при изучении зависящих от времени систем. Рассмотрим простейшую схему, включающую всего две реакции:



Решим прямую задачу. Пусть в начальный момент времени есть только вещество А. Применив к этой системе закон действующих масс и принцип независимости химических реакций, получим систему дифференциальных уравнений

$$\begin{cases} -\frac{d[A]}{dt} = r_1 = k_1[A], \\ \frac{d[B]}{dt} = r_1 - r_2 = k_1[A] - k_2[B], \\ \frac{d[D]}{dt} = r_2 = k_2[B] \end{cases} \quad (29.23)$$

с начальными условиями $[A]_0 = a$, $[B]_0 = [D]_0 = 0$.

Даже не решая этой системы, только по виду уравнений, можно сделать некоторые качественные выводы о кинетических кривых. Вещество А распадается по необратимой реакции первого порядка, его концентрация экспоненциально убы-

вает со временем. Концентрация интермедиата В равна 0 в начале и в конце реакции, следовательно в какой-то промежуточный момент времени она достигает максимального значения (рис. 29.7). В этом момент времени $d[B]/dt = 0$, поэтому $[B]_{\max} = (k_1/k_2)[A]$. Значение максимальной концентрации В определяется отношением констант скорости — это может быть использовано при решении обратной задачи. Если $k_1 \gg k_2$, то вещество В быстро накапливается и медленно расходуется, его максимальная концентрация почти достигнет исходной концентрации реагента а. Если же $k_2 \gg k_1$, то промежуточный продукт не успевает образоваться в заметных количествах, он тут же превращается в D и его концентрация в любой момент времени мала (рис. 29.8). В этом случае для анализа кинетических уравнений можно использовать приближенный метод квазистационарных концентраций (см. § 30.1).

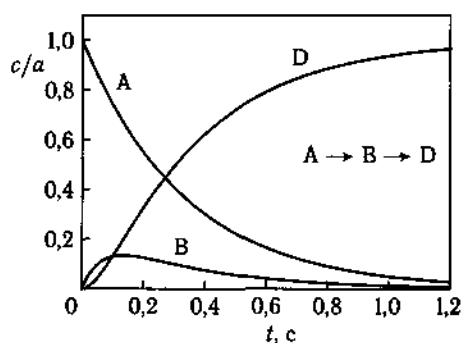


Рис. 29.7. Зависимость концентраций веществ от времени в системе двух последовательных реакций первого порядка при $k_1 = 3 \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 15 \text{ с}^{-1}$

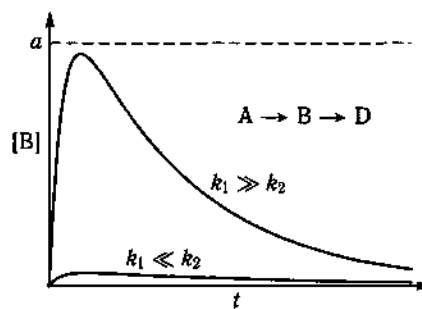


Рис. 29.8. Зависимость концентрации промежуточного продукта от времени в системе двух последовательных реакций при различных соотношениях k_1 и k_2

Скорость роста концентрации D все время положительна: [D] монотонно возрастает от 0 до а. Продифференцируем третье уравнение (29.23) и приравняем производную к 0:

$$\frac{d^2[D]}{dt^2} = k_2 \frac{d[B]}{dt} = 0.$$

Вторая производная равна 0 в тот момент, когда концентрация интермедиата В максимальна. Это означает, что кинетическая кривая продукта D имеет S-образную форму с перегибом. До точки перегиба продукт D накапливается с ускорением, а после нее скорость его образования постоянно уменьшается и стремится к 0.

Перейдем к количественному анализу. Точное решение системы (29.23), например с помощью преобразования Лапласа дает концентрации веществ как функции времени:

$$\begin{cases} [A] = a \exp(-k_1 t), \\ [B] = a \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)], \\ [D] = a - [A] - [B]. \end{cases} \quad (29.24)$$

Концентрация промежуточного вещества В достигает максимума при

$$t_{\max} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1}. \quad (29.25a)$$

Величина этого максимума определяется отношением констант $\gamma = k_2/k_1$:

$$[B]_{\max} = a\gamma^{\frac{\gamma}{1-\gamma}}. \quad (29.25b)$$

При $\gamma \rightarrow 0$, $[B]_{\max} \rightarrow a$, а при $\gamma \rightarrow \infty$, $[B]_{\max} \rightarrow 0$. Это подтверждает качественные выводы о влиянии отношения констант скорости на максимально возможную концентрацию интермедиата.

Концентрация интермедиата [В] описывается двухэкспоненциальной функцией. Если показатели экспонент различаются $k_1 \neq k_2$, то в начале и конце реакции, при $t \rightarrow 0$ и $t \rightarrow \infty$, вклады этих экспонент в точное решение сильно отличаются друг от друга. Это позволяет упростить точное решение, что используется в приближенных методах и при решении обратной задачи.

Если промежуточный продукт В неустойчив и быстро превращается в продукт D, т. е. $k_2 > k_1$, то через какое-то время слагаемым $\exp(-k_2t)$ в (29.24) можно пренебречь, тогда зависимость [В] от времени определяется той же экспонентой, что и для исходного вещества А:

$$[B] = a \frac{k_1}{k_2 - k_1} \exp(-k_1t), \quad (29.26a)$$

$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_2 - k_1}, \quad (29.26b)$$

т. е. отношение концентраций промежуточного продукта и реагента становится постоянным; такое состояние называют *переходным равновесием*. Если же первая константа скорости намного меньше второй, т. е. $k_1 \ll k_2$, то в (29.26b) можно пренебречь величиной k_1 в знаменателе¹, что приводит к выражению:

$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\tau_{1/2}(B)}{\tau_{1/2}(A)}. \quad (29.26b)$$

Это означает, что отношение концентраций промежуточного соединения и реагента равно отношению их периодов полураспада (и средних времен жизни). Такое состояние называют *вековым равновесием*. Оно устанавливается при временах, много больших периода полураспада промежуточного соединения, $t \gg \tau_2$. Конечно, это — не настоящее равновесие, так как концентрации меняются со временем.

Определим лимитирующую стадию в последовательных реакциях. Это возможно в том случае, если одна из двух констант скорости на несколько порядков меньше другой. Рассмотрим общее выражение для концентрации продукта D (из (29.24)):

$$[D] = a \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \exp(-k_1t) + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \exp(-k_2t) \right). \quad (29.27)$$

¹ Химики обычно считают, что одним слагаемым можно пренебрегать по сравнению с другим, если они отличаются более чем на два порядка величины, то есть, в нашем случае $k_1/k_2 < 10^{-2}$.

Пусть первая стадия — очень быстрая, а вторая — медленная. Если положить $k_2 = \text{const}$, а $k_1 \rightarrow \infty$, то точное выражение (29.27) сводится к приближенному:

$$[D] = a[1 - \exp(-k_2 t)], \quad (29.28a)$$

которое совпадает с выражением (28.6в) для концентрации продукта в необратимой реакции 1-го порядка. Тем самым описание двухстадийного процесса в данном приближении свелось к кинетике одной — самой медленной — стадии.

Если же считать, что первая стадия медленная, а вторая — быстрая, то из (29.27) находим в пределе $k_2 \rightarrow \infty$:

$$[D] = a[1 - \exp(-k_1 t)] \quad (29.28б)$$

и снова убеждаемся, что скорость образования продукта определяется скоростью самой медленной, в данном случае — первой стадии. Таким образом, в отличие от параллельных реакций, *в последовательных реакциях лимитирующей* (т. е. определяющей скорость всего процесса в целом) *является самая медленная стадия*.

Обобщим этот результат и покажем, что он справедлив для любого числа последовательных стадий. Рассмотрим кинетическую схему



в которой все константы скорости различны, а одна из них, например m -я, на много порядков меньше остальных. Над формулами веществ указаны их начальные концентрации, вначале присутствовало только A_1 . Концентрация продукта определяется кинетическим уравнением:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_n [A_n], \quad (29.29a)$$

откуда

$$[P] = k_n \int_0^t [A_n] dt, \quad (29.29б)$$

Точное решение системы кинетических уравнений можно найти методом Лапласа. Результат — следующий: концентрация последнего, n -го интермедиата A_n описывается суммой n экспонент:

$$[A_n] = a \sum_{i=1}^n c_i \exp(-k_i t), \quad (29.30a)$$

где

$$c_i = \frac{\prod_{j=1}^{n-1} k_j}{\prod_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n (k_j - k_i)}. \quad (29.30б)$$

Подставляя (29.30) в (29.29б), находим концентрацию продукта как функцию времени:

$$[P] = ak_n \sum_{i=1}^n \frac{c_i}{k_i} [1 - \exp(-k_i t)] = [P]_{\infty} - ak_n \sum_{i=1}^n \frac{c_i}{k_i} \exp(-k_i t). \quad (29.30в)$$

В конце реакции в системе останется только продукт Р, поэтому $[P]_{\infty} = a$. Теперь примем, что все константы скорости очень велики по сравнению с m -й, т. е. устремим их к бесконечности, тогда все экспоненты, кроме m -й, обратятся в 0:

$$[P] = a - \frac{ak_n c_m}{k_m} \exp(-k_m t). \quad (29.31a)$$

Преобразуем в полученном выражении предэкспоненциальный множитель:

$$\frac{ak_n c_m}{k_m} = a \frac{\prod_{\substack{j=1 \\ j \neq m}}^n k_j}{\prod_{\substack{j=1 \\ j \neq m}}^n (k_j - k_m)} = \frac{a}{\prod_{\substack{j=1 \\ j \neq m}}^n \left(1 - \frac{k_m}{k_j}\right)} \xrightarrow{k_j \rightarrow \infty} a. \quad (29.31b)$$

Окончательно, в приближении медленной m -й стадии находим

$$[P] = a[1 - \exp(-k_m t)]. \quad (29.31в)$$

Как и в случае двух реакций, мы видим, что с кинетической точки зрения n -стадийная реакция вырождается в одностадийную, соответствующую лимитирующей — самой медленной стадии.

В заключение рассмотрим способы решения обратной задачи для двух последовательных реакций. Ограничимся случаем, когда имеется только кинетическая кривая, соответствующая промежуточному веществу В (обозначим его концентрацию c), при этом начальная концентрация реагента, a , известна. Необходимо найти константы скорости k_1 и k_2 по зависимости $c(t)$:

$$c(t) = \frac{ak_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)]. \quad (29.32)$$

Для определенности будем считать, что $k_1 > k_2$, т. е. первая экспонента быстрая, а вторая — медленная. При малых временах основное влияние на концентрацию оказывается константа скорости k_1 :

$$c(t) \approx \frac{ak_1}{k_2 - k_1} (1 - k_1 t - 1 + k_2 t) = ak_1 t. \quad (29.33)$$

С химической точки зрения это означает, что вторая реакция, $B \rightarrow D$, к этому времени еще практически не началась. В координатах $c/a-t$ начальные точки кинетической кривой ложатся на прямую, тангенс угла наклона которой равен k_1 (рис. 29.9).

При больших временах быстрая экспонента затухает и концентрация определяется медленной компонентой:

$$c(t) \approx \frac{ak_1}{k_1 - k_2} \exp(-k_2 t). \quad (29.34)$$

В полулогарифмических координатах $\ln c-t$ кинетическая кривая асимптотически стремится к прямой, тангенс угла наклона которой равен k_2 (рис. 29.10):

$$\ln c(t) = \text{const} - k_2 t. \quad (29.35)$$

Таким образом, для полного решения обратной задачи достаточно измерить начальный и конечный участки кинетической кривой $c(t)$.

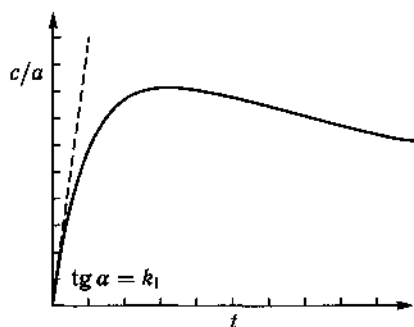


Рис. 29.9. Определение k_1 из кинетической кривой (29.32)

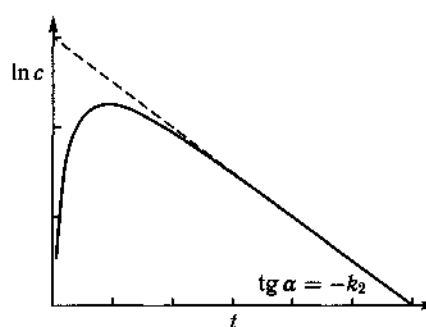


Рис. 29.10. Определение k_2 из кинетической кривой (29.32)

Если же начальная концентрация a неизвестна, то из кинетической кривой (29.32) можно найти две константы скорости — большую и меньшую, $k_>$ и $k_<$, но не зная a невозможно сказать, какая из них относится к первой стадии, а какая — ко второй. В этом проявляется принципиальная неоднозначность решения обратной задачи химической кинетики. *Различные значения констант скорости могут давать одну и ту же кинетическую кривую (29.32).* На рис. 29.11 приведен простой пример такой неоднозначности.

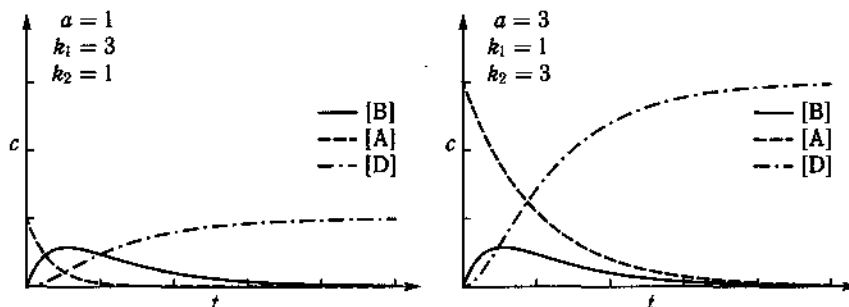


Рис. 29.11. Пример неоднозначности при решении обратной задачи для последовательных реакций. Разные значения кинетических параметров a , k_1 , k_2 дают одну и ту же зависимость концентрации промежуточного вещества В от времени

Для более сложных типов параллельных, последовательных и обратимых реакций, включающих реакции второго порядка, методы анализа остаются такими же, однако решения кинетических уравнений обычно имеют намного более сложный вид, а в некоторых случаях они допускают только численные решения.

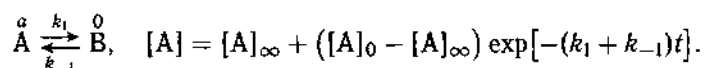
Коротко о главном

1. Для изучения кинетики сложных реакций используют принцип независимости химических реакций и принцип лимитирующей стадии.
2. Все механизмы можно представить комбинацией трех базовых типов реакций: 1) обратимые; 2) параллельные; 3) последовательные.
3. В параллельных реакциях лимитирующей является самая быстрая, а в последовательных — самая медленная стадия.

4. В параллельных обратимых реакциях при низкой температуре и малых временах осуществляется кинетический контроль (больше того продукта, который образуется быстрее), при высокой температуре и больших временах — термодинамический контроль (больше того продукта, который устойчивее).
5. Обратные задачи химической кинетики принципиально неоднозначны: разные модели и различные наборы параметров могут описывать одни и те же экспериментальные данные.

Основные формулы

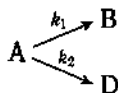
1. Обратимые реакции:



2. Связь между скоростью обратимой реакции и химическим сродством:

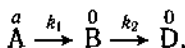
$$r = r_1 \left[1 - \exp\left(-\frac{A}{RT}\right) \right].$$

3. Параллельные реакции:



$$[A] = [A]_0 \exp[-(k_1 + k_2)t], \quad \frac{[B]}{[D]} = \frac{k_1}{k_2}.$$

4. Последовательные реакции:



$$[B] = a \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)].$$

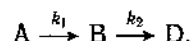
Вековое равновесие в последовательных реакциях:

$$\frac{[B]}{[A]} \approx \frac{k_1}{k_2} = \frac{\tau_{1/2}(B)}{\tau_{1/2}(A)}.$$

Большинство химических реакций имеют более сложные механизмы, чем те, которые мы описали в предыдущем параграфе: они включают реакции 2-го порядка, нехимические стадии (диффузия, адсорбция), могут протекать не в изотермических условиях. Для таких процессов кинетические уравнения настолько сложны, что их можно точно решить только численным интегрированием. В то же время, разные константы скорости, входящие в эти уравнения, обычно отличаются друг от друга на много порядков. Благодаря этому различные слагаемые в кинетических уравнениях имеют разный порядок величины, что позволяет использовать приближенные методы и находить простые аналитические решения.

§ 30.1. КВАЗИСТАЦИОНАРНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Рассмотрим в качестве примера последовательность реакций первого порядка:



для которой $k_2 \gg k_1$. Точное решение (29.24) системы кинетических уравнений включает две экспоненты — быструю $\exp(-k_2 t)$ и медленную $\exp(-k_1 t)$. Через некоторое время после начала реакции быстрая экспонента затухает и наступает вековое равновесие:

$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (30.1)$$

Это приближение действует не сразу, а по истечении некоторого времени, когда можно считать, что $\exp(-k_2 t) \approx 0$. В этом приближении скорости первой и второй стадий оказываются равными:

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1[A], & r_2 &= k_2[B], \\ r_1 &= r_2, \end{aligned} \quad (30.2)$$

Это означает, что скорость образования промежуточного вещества В почти равна скорости его расходования, т. е. концентрация В во время реакции практически не изменяется (см. рис. 29.8),

$$\frac{d[B]}{dt} \approx 0. \quad (30.3)$$

В этом можно убедиться и по-другому, используя физический смысл: вещество В медленно образуется и быстро расходуется, поэтому его концентрация [В] в

любой момент времени очень мала, следовательно мала и скорость ее изменения — концентрация В является почти (квази)стационарной. Условие квазистационарности позволяет в кинетических уравнениях выражать концентрации интермедиатов через концентрации реагентов и тем самым упрощать кинетические уравнения, заменяя дифференциальные уравнения алгебраическими. Например, для приведенной выше кинетической схемы применение квазистационарного приближения позволяет исключить [В] из кинетических уравнений:

$$r = \frac{d[D]}{dt} = k_2[B] = k_1[A], \quad (30.4)$$

т. е. суммарная реакция имеет первый порядок по реагенту.

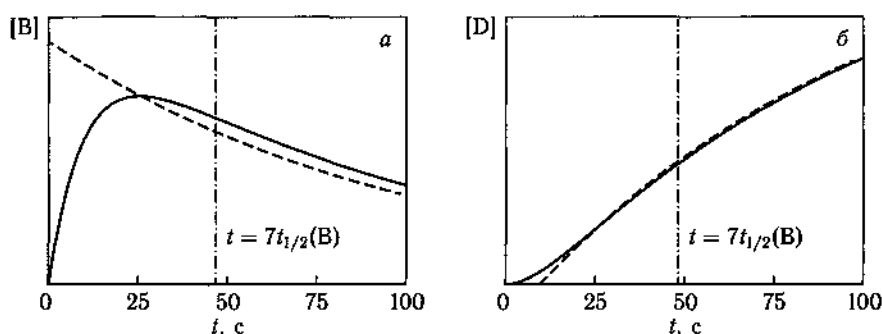


Рис. 30.1. Сравнение точных концентраций (сплошная линия) для схемы $A \rightarrow B \rightarrow D$ с приближенными (пунктир), рассчитанными из условия квазистационарности (30.3): а) промежуточное вещество В; б) продукт D. Константы скорости: $k_1 = 0,010 \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 0,10 \text{ с}^{-1}$

Применяя квазистационарное приближение для неустойчивых интермедиатов, надо иметь в виду два обстоятельства. Во-первых, скорости образования и расходования этих продуктов хотя и одинаковы, но изменяются со временем. Во-вторых, если сравнить концентрации промежуточных веществ и продуктов, рассчитанные в квазистационарном приближении, с точными значениями (рис. 30.1), видно, что приближение начинает хорошо работать лишь через некоторое время после начала реакции. Оценить это время можно из следующих соображений. Пренебрегать одной экспонентой, $\exp(-k_2t)$, по сравнению с другой, $\exp(-k_1t)$ можно, если они отличаются на два или более порядков:

$$\frac{\exp(-k_2t)}{\exp(-k_1t)} < 0,01, \quad (30.5a)$$

откуда

$$t > \frac{2 \ln(10)}{k_2 - k_1} \approx \frac{2 \ln(10)}{k_2}. \quad (30.5b)$$

Выражение в правой части неравенства примерно соответствует 7 периодам полураспада вещества В. Именно это время является границей, за которой квазистационарное приближение имеет высокую точность.

Рассмотрим простой пример — гидролиз ацетилхлорида в щелочной среде:



Это — двухстадийная реакция, протекающая через образование устойчивого интермедиата (обозначен I) — на энергетической кривой реакции ему соответствует локальный минимум (рис. 30.2).

Продукт образуется на второй стадии:

$$r = \frac{d[\text{CH}_3\text{COOH}]}{dt} = r_2 = k_2[\text{I}]. \quad (30.6)$$

Концентрация интермедиата квазистационарна, поэтому скорость его образования r_1 равна скорости распада r_2 :

$$r_1 = k_1[\text{CH}_3\text{COCl}][\text{OH}^-] = k_2[\text{I}]. \quad (30.7)$$

Очевидно, что скорость данной реакции в квазистационарном приближении равна скорости первой стадии:

$$r = r_1 = k_1[\text{CH}_3\text{COCl}][\text{OH}^-], \quad (30.8)$$

и реакция гидролиза имеет общий второй порядок.

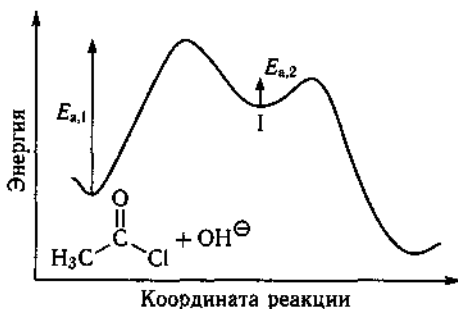
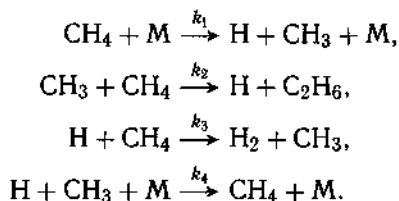


Рис. 30.2. Энергетическая диаграмма щелочного гидролиза ацетилхлорида. Стрелки обозначают энергии активации первой и второй стадий

Изучим более сложную реакцию. Химическая переработка природного газа — важная химико-технологическая задача. Один из путей переработки — превращение метана в углеводороды с большим чи-

слом атомов углерода, например этан C_2H_6 . Реакция $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$ происходит при сильном нагревании метана¹. Для этой реакции предложен 4-стадийный радикальный механизм:



В реакции участвуют два активных интермедиата — свободные радикалы H и CH_3 . Эти частицы медленно образуются при разрыве связи C—H в молекуле метана. Энергию, необходимую для разрыва, молекула метана получает при столкновении с другими молекулами (M — любая частица). Обратная реакция — рекомбинация H и CH_3 с образованием CH_4 — также происходит с участием посторонней частицы, которая забирает энергию, выделяющуюся при образовании связи C—H.

Этан образуется только во второй реакции, поэтому скорость по этану равна скорости этой элементарной реакции:

$$r_{\text{C}_2\text{H}_6} = \frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = r_2. \quad (30.9)$$

¹ В присутствии катализаторов, активирующих связь C—H, эта реакция становится возможной при 50–60°C.

Аналогично, скорость реакции по водороду равна скорости третьей стадии:

$$r_{H_2} = \frac{d[H_2]}{dt} = r_3. \quad (30.10)$$

Применим квазистационарное приближение к интермедиатам. Атомы H образуются в первой и второй реакциях, а расходуются в третьей и четвертой:

$$\frac{d[H]}{dt} = r_1 + r_2 - r_3 - r_4 \approx 0. \quad (30.11)$$

Метильные радикалы CH_3 также участвуют во всех четырех стадиях:

$$\frac{d[CH_3]}{dt} = r_1 - r_2 + r_3 - r_4 \approx 0. \quad (30.12)$$

Складывая и вычитая последние два приближенных равенства, находим соотношения между скоростями отдельных стадий:

$$\begin{aligned} r_1 &= r_4, \\ r_2 &= r_3. \end{aligned} \quad (30.13)$$

В квазистационарном приближении скорости по обоим продуктам реакции — водороду и этану — оказываются равны друг другу. Выразим (30.13) через текущие концентрации частиц:

$$\begin{aligned} k_1[CH_4][M] &= k_4[H][CH_3][M], \\ k_2[CH_3][CH_4] &= k_3[H][CH_4]. \end{aligned} \quad (30.14)$$

Перемножив эти равенства почленно, выразим концентрацию атомов H через концентрацию реагента CH_4 :

$$[H] = \left(\frac{k_1 k_2}{k_3 k_4} \right)^{1/2} [CH_4]^{1/2}. \quad (30.15)$$

Подставляя (30.15) в (30.10), находим итоговое кинетическое уравнение, выражающее зависимость скорости реакции от концентрации реагента:

$$r = r_3 = k_3[H][CH_4] = \left(\frac{k_1 k_2 k_3}{k_4} \right)^{1/2} [CH_4]^{3/2}. \quad (30.16)$$

Таким образом, используя квазистационарное приближение, мы нашли, что реакция имеет полуторный порядок, а эффективная константа скорости выражается через константы скорости отдельных стадий:

$$k_{\text{эксп}} = \left(\frac{k_1 k_2 k_3}{k_4} \right)^{1/2}. \quad (30.17)$$

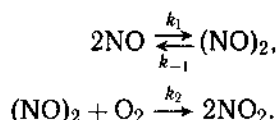
Используя уравнение Аррениуса (28.23), можно найти опытную энергию активации

$$E_{\text{оп}} = \frac{1}{2}(E_1 + E_2 + E_3 - E_4). \quad (30.18)$$

Приближение квазистационарных концентраций — это основной метод анализа кинетики и механизма химических реакций. Мы увидели, как оно позволяет объяснить появление кинетических уравнений с дробным порядком.

§ 30.2. КВАЗИРАВНОВЕСНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Суть этого приближения поясним на примере реакции окисления монооксида азота кислородом:



Молекула NO — свободный радикал, она имеет один неспаренный электрон и поэтому легко вступает в реакцию димеризации $2\text{NO} \rightarrow (\text{NO})_2$. В образующемся димере молекулы NO связаны друг с другом через атома азота: $\text{O}=\text{N}-\text{N}=\text{O}$. Эта связь довольно непрочная, поэтому димер легко распадается на отдельные молекулы и реакция димеризации имеет обратимый характер. Димер также способен окисляться кислородом с образованием продукта реакции — диоксида азота NO_2 .

Предложенный механизм описывает необратимый процесс — при $t \rightarrow \infty$ весь NO превратится в NO_2 . Однако, при определенном соотношении констант скорости возникнет ситуация, которую можно назвать «подвижное равновесие» — концентрации NO и $(\text{NO})_2$ будут меняться с течением времени, однако их комбинация, напоминающая по форме константу равновесия, будет практически постоянной:

$$\frac{[(\text{NO})_2]}{[\text{NO}]^2} \approx K = \frac{k_1}{k_{-1}}. \quad (30.19)$$

Про такую ситуацию говорят, что равновесие в обратимой реакции быстро устанавливается и медленно разрушается. Для приведенной выше схемы это означает, что $k_2 \ll k_{-1}$. Между собой конкурируют не процессы образования и расходования интермедиата $(\text{NO})_2$, как при установлении квазистационарного режима, а два превращения интермедиата, одно из которых (обратная реакция с константой скорости k_{-1}) ведет к установлению равновесия, а другое (k_2) — к образованию продукта реакции NO_2 . Значение константы скорости k_1 практически не влияет на применимость данного приближения, оно определяет только время установления квазиравновесия. Это подтверждает рис. 30.3, на котором сравниваются точные и приближенные кинетические кривые для интермедиата в модельной схеме $A \rightleftharpoons B \rightarrow D$.

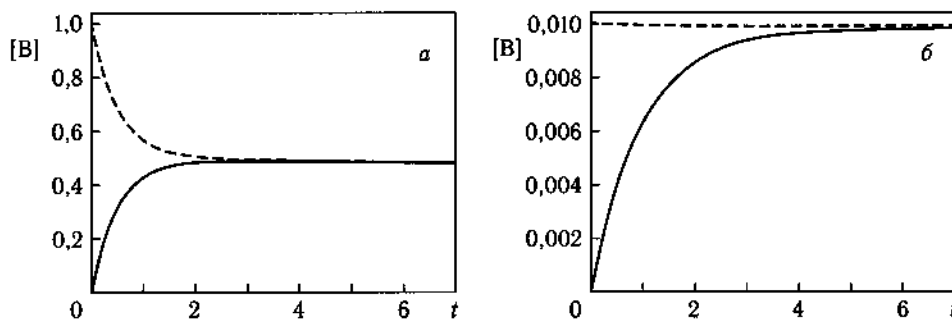


Рис. 30.3. Применимость квазиравновесного приближения. Сравниваются точная концентрация интермедиата В (сплошная линия) для схемы $A \rightleftharpoons B \rightarrow D$ с приближенной концентрацией (пунктир), рассчитанной из условия квазиравновесия $[B] = K[A]$. Константы скорости: а) $k_1 = 1$, $k_{-1} = 1$, $k_2 = 0.01$; б) $k_1 = 0.01$, $k_{-1} = 1$, $k_2 = 0.01$. Квазиравновесие устанавливается даже при $k_1 = k_{-1}$

В отличие от квазистационарного приближения, при квазиравновесии концентрация интермедиата не обязательно мала. Константы скорости k_1 и k_{-1} могут быть сопоставимы друг с другом, тогда концентрация интермедиата имеет тот же порядок величины, что и реагента (рис. 30.3, а).

Скорость реакции образования диоксида азота NO_2 в квазиравновесном приближении равна:

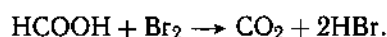
$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 2r_2 = 2k_2[(\text{NO})_2][\text{O}_2] = \frac{2k_1k_2}{k_{-1}}[\text{NO}]^2[\text{O}_2]. \quad (30.20)$$

Суммарная реакция имеет третий общий порядок, а эффективная константа скорости включает константы скорости всех элементарных стадий. Опытная энергия активации выражается через соответствующие параметры отдельных стадий:

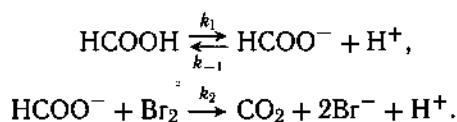
$$E_{\text{оп}} = E_1 + E_2 - E_3. \quad (30.21)$$

Как и в случае квазистационарного приближения, для установления квазиравновесного режима требуется некоторое время после начала реакции. Это время определяется всеми тремя константами скорости, но зависимость здесь довольно сложная и простого соотношения, подобного (30.56), получить не удастся.

Покажем, как применение квазиравновесного приближения может привести к отрицательному порядку по одному из веществ. Рассмотрим реакцию окисления муравьиной кислоты бромом в водном растворе:



Опыт показывает, что скорость данной реакции обратно пропорциональна кислотности среды, т.е. концентрации ионов водорода $[\text{H}^+]$. Для объяснения этого факта была предложена кинетическая схема, в которой окисляется не сама кислота, а ее кислотный остаток — формиат-ион HCOO^- . Муравьиная кислота — довольно слабая, поэтому ее диссоциация с образованием формиат-иона сильно обратима:



Обратимая диссоциация кислоты описывается константой равновесия:

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{k_1}{k_{-1}}. \quad (30.22)$$

Эта константа имеет значение порядка 10^{-4} — это означает, что константа скорости обратной реакции довольно велика и равновесие диссоциации устанавливается быстро. Это создает условия для применения квазиравновесного приближения. Соответствующая энергетическая диаграмма реакции приведена на рис. 30.4.

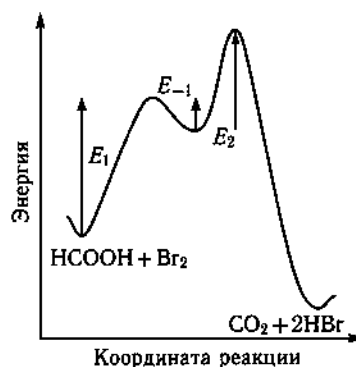


Рис. 30.4. Энергетическая диаграмма окисления муравьиной кислоты бромной водой. Стрелки обозначают энергии активации каждой стадии. Обратная реакция характеризуется значительно меньшей энергией активации E_{-1} , чем прямая E_2

Согласно приведенному выше механизму, скорость реакции окисления равна скорости второй стадии:

$$r = r_2 = k_2[\text{HCOO}^-][\text{Br}_2]. \quad (30.23)$$

Это — точное выражение. А вот концентрацию промежуточной частицы — иона HCOO^- — можно найти из выражения для константы диссоциации (30.22). Подставляя (30.22) в (30.23), получаем окончательное кинетическое уравнение:

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{[\text{HCOOH}][\text{Br}_2]}{[\text{H}^+]}. \quad (30.24)$$

Оно интересно двумя аспектами: во-первых, в выражении для скорости появилась концентрация одного из продуктов реакции — иона H^+ (HBr — сильная кислота, поэтому диссоциирует в водном растворе практически необратимо). Обычно это происходит, когда механизм реакции включает обратимые стадии. Во-вторых, мы получили отрицательный порядок (минус первый) по одному из веществ — в химической кинетике это обычная ситуация.

Анализ условий применимости двух рассмотренных приближений показывает, что в некотором смысле они противоположны друг другу: квазистационарное приближение применимо тогда, когда промежуточное вещество распадается быстро (k_2 велика, $k_2 \gg k_1$), а квазиравновесное — когда оно распадается медленно (k_2 мала, $k_2 \ll k_{-1}$). Понятия «быстро» и «медленно» характеризуют константу скорости данной стадии по отношению к конкурирующим с ней стадиям.

Квазистационарное и квазиравновесное приближения — наиболее общие в химической кинетике, так как область их применимости очень широка. Практически любой механизм можно анализировать с помощью одного или другого приближения, а иногда и их обоих. Существуют и более частные приближения, справедливые в течение короткого времени, например в начале реакции. К таковым относится приближение начальной скорости, когда на ранних этапах реакции пренебрегают скоростями всех стадий, кроме первой. Мы использовали это приближение в гл. 29, когда рассматривали условия кинетического контроля.

§ 30.3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ

Анализируя многостадийные механизмы, мы увидели, что порядок реакции — как суммарный, так и по отдельным веществам — может принимать разнообразные значения: целые, дробные, отрицательные. В общем случае, предсказать порядок невозможно — его можно определить только экспериментально, а затем попытаться объяснить с помощью той или иной кинетической схемы. Изучим важнейшие экспериментальные методы определения порядка реакции.

Общее кинетическое уравнение сложной реакции

$$r = k_{\text{эсп}} [\text{A}_1]^{x_1} \dots [\text{A}_n]^{x_n}, \quad (30.25)$$

содержит $(n + 1)$ неизвестный параметр — константу скорости и n порядков по веществам. Для того, чтобы в серии опытов уменьшить число определяемых порядков до одного, используют следующий прием — *метод понижения порядка*, или *метод изолирования Оствальда*. Концентрации всех веществ, кроме одного (обозначим его просто A) берут в большом избытке, так что в течение реакции они остаются практически постоянными и их можно включить в константу скорости. В результате кинетическое уравнение принимает вид

$$r = k_{\text{эфф}} [\text{A}]^x, \quad (30.26)$$

где эффективная константа скорости содержит все избыточные концентрации. Анализ кинетической кривой позволяет найти порядок реакции x по веществу А.

При этом может возникнуть проблема, связанная с тем, что при избытке некоторых реагентов изменится механизм и реакция будет протекать по-другому, чем при стехиометрическом соотношении веществ. Эту трудность можно преодолеть и получить уравнение вида (30.26) следующим способом. Вместо одного опыта с избытками веществ проводят серию опытов, в которых начальные концентрации всех веществ, кроме одного, берут постоянными, а концентрацию одного вещества варьируют. В этой серии измеряют зависимость начальной скорости реакции от начальной концентрации варьируемого вещества:

$$r_0 = k_{\text{эфф}}[A]_0^x. \quad (30.27)$$

Кинетические уравнения (30.27) имеют тот же вид, что и общее уравнение для реакции n -го порядка (28.18), поэтому их последующий анализ будем проводить на основе точного решения (28.19) этого уравнения.

Рассмотрим конкретные методы определения порядка реакции. Их подразделяют на дифференциальные и интегральные в зависимости от того, используют они само кинетическое уравнение или его решение для обработки экспериментальных данных о зависимости концентраций реагирующих веществ от времени.

К *интегральным* методам относятся метод подстановки, метод Оствальда–Нойеса и метод полупревращения. *Метод подстановки* заключается в том, что экспериментальные данные последовательно подставляют в решения кинетических уравнений 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, т. е. порядок реакции не является целым, это означает, что реакция описывается более сложным кинетическим уравнением. Метод подстановки дает надежные результаты для больших значений степени превращения.

Графический вариант метода подстановки заключается в представлении экспериментальных данных в соответствующих координатах для целых порядков:

$$\begin{aligned} \text{для 0-го порядка: } [A] &= [A]_0 - kt; \\ \text{для 1-го порядка: } \ln[A] &= \ln[A]_0 - kt; \\ \text{для 2-го порядка: } \frac{1}{[A]} &= \frac{1}{[A]_0} + kt; \\ \text{для 3-го порядка: } \frac{1}{[A]^2} &= \frac{1}{[A]_0^2} + 2kt. \end{aligned}$$

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 находят значение эффективной константы скорости.

В *методе Оствальда–Нойеса* используют зависимость времени превращения τ_α исходного вещества на определенную долю α от начальной концентрации a . Из

интегрального кинетического уравнения (28.19) для реакции n -порядка (напомним, что n не обязательно целое) находим

$$\tau_a = \frac{1}{k(n-1)a^{n-1}} \left(\frac{1}{(1-\alpha)^{n-1}} - 1 \right) \sim \frac{1}{a^{n-1}}. \quad (30.28)$$

Отношение периодов превращения τ_a для двух начальных концентраций a_1 и a_2 равно:

$$\frac{(\tau_a)_2}{(\tau_a)_1} = \frac{a_1^{n-1}}{a_2^{n-1}}, \quad (30.29)$$

откуда после логарифмирования получаем

$$n = 1 + \frac{\ln \frac{(\tau_a)_2}{(\tau_a)_1}}{\ln \frac{a_1}{a_2}}. \quad (30.30)$$

Применяют также графический вариант этого метода. После логарифмирования (30.28) получаем

$$\ln \tau_a = \ln \frac{1}{k(n-1)} - 1 \ln a. \quad (30.31)$$

В координатах $\ln \tau_a - \ln a$ этому уравнению соответствует прямая, из наклона которой находят порядок реакции, а из отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат — константу скорости.

Частным случаем метода Оствальда–Нойеса является определение порядка реакции по периоду полупревращения ($\alpha = 1/2$). Из уравнения (30.30) тогда получаем

$$n = 1 + \frac{\ln \frac{(\tau_{1/2})_2}{(\tau_{1/2})_1}}{\ln \frac{a_1}{a_2}}, \quad (30.32)$$

а из уравнения (30.31) — графический вариант метода:

$$\ln \tau_{1/2} = \ln \frac{2^{n-1}-1}{k(n-1)} - (n-1) \ln a. \quad (30.33)$$

Методы Оствальда–Нойеса и метод полупревращения позволяют определять любые значения порядка реакции, включая дробные и отрицательные.

Используя зависимость времени превращения от порядка реакции (30.28), можно найти порядок реакции и по одной кинетической кривой, используя два разных времени превращения — обычно для этой цели берут $\alpha = 1/2$ и $\alpha = 3/4$. Подставив эти значения в (30.28) и поделив одно время превращения на другое, находим:

$$\frac{\tau_{3/4}}{\tau_{1/2}} = \frac{4^{n-1}-1}{2^{n-1}-1} = 2^{n-1} + 1, \quad (30.34)$$

откуда

$$n = 1 + \frac{\ln \left(\frac{\tau_{3/4}}{\tau_{1/2}} - 1 \right)}{\ln 2}. \quad (30.35)$$

К дифференциальным методам относится *метод Вант-Гоффа*. Записав уравнение основного постулата химической кинетики в виде (30.27), после логарифмирования получим

$$\ln r = \ln k_{\text{эфф}} + x \ln [A]. \quad (30.36)$$

Соответственно, из двух значений скорости реакции при двух концентрациях можно найти порядок реакции:

$$x = \frac{\ln(r_2/r_1)}{\ln([A]_2/[A]_1)}. \quad (30.37)$$

В графическом варианте этого метода строят зависимость $\ln r$ от $\ln[A]$. Из тангенса угла наклона полученной прямой определяют порядок реакции, а из отсекаемого отрезка — константу скорости. Различные значения r 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.

Таким же образом можно определять порядки реакции по нескольким реагентам. Для этого в уравнение

$$\ln r = \ln k_{\text{эсп}} + x_1 \ln[A_1] + \dots + x_n \ln[A_n], \quad (30.38)$$

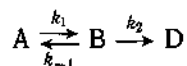
полученное логарифмированием (30.25), подставляют значения скорости при разных значениях концентраций реагентов и определяют все порядки реакции с помощью многомерного линейного регрессионного анализа.

Коротко о главном

1. Использование квазистационарного и квазиравновесного приближений позволяет упростить кинетические уравнения и исключить из них концентрации интермедиатов.
2. Квазистационарное приближение применимо, когда интермедиат медленно образуется, но быстро расходуется. Квазиравновесное приближение применимо, когда равновесие в обратимой реакции образования интермедиата быстро устанавливается, но медленно разрушается.
3. Для определения порядка реакции измеряют зависимость скорости реакции или времени превращения от концентрации. Полученные зависимости обычно линеаризуют в двойных логарифмических координатах.

Основные формулы

1.



Квазистационарное приближение (при условии $k_2 \gg k_{-1}$):

$$r_1 = r_2 \Rightarrow \frac{d[B]}{dt} \approx 0.$$

Квазиравновесное приближение (при условии $k_{-1} \gg k_2$):

$$r_1 = r_{-1} \Rightarrow [B] \approx \frac{k_1}{k_{-1}} [A].$$

2. Методы определения порядка реакции:

а) по времени превращения:

$$\ln \tau_\alpha = \text{const} - (n-1) \ln \alpha;$$

б) по скорости реакции (метод Вант-Гоффа):

$$\ln r = \ln k_{\text{эфф}} + x \ln[A].$$

В любой химической реакции между реагентами и продуктами существует энергетический барьер (см. рис. 28.2) (в сложных реакциях их несколько — см. рис. 28.5). Высота этого барьера — один из основных параметров, определяющих скорость реакции. Именно благодаря таким барьерам окружающий нас мир достаточно устойчив: при обычных условиях азот не реагирует с кислородом в составе воздуха, органические вещества не окисляются до углекислого газа, дорогие бриллианты не превращаются в обычный графит. Все перечисленные реакции возможны, однако они требуют создания специальных условий, необходимых для преодоления энергетического барьера.

Одна из главных задач химии — управление скоростями реакций: некоторые реакции необходимо осуществлять очень быстро, другие — напротив, надо тормозить, а третьи должны протекать с оптимальной скоростью, не быстро, но и не медленно. Всего этого можно достичь, подбирая условия реакции — температуру, давление, растворитель, концентрацию реагентов, катализатор.

Для преодоления энергетического барьера между реагентами и продуктами есть два основных подхода. Во-первых, можно добавить энергию реагирующим веществам и помочь им преодолеть имеющийся барьер — для этого используют нагревание или освещение. Это можно назвать пассивным управлением. Активное управление состоит в изменении высоты барьера — этого достигают путем подбора катализатора или подходящего растворителя. Рассмотрим подробно первый из этих способов.

§ 31.1. ОБЩИЕ СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ

Катализ — это увеличение скорости химической реакции в присутствии катализаторов. Иногда изменение скорости бывает настолько значительным, что полностью меняет характер протекания процесса. Так, газообразные водород и кислород при комнатной температуре могут находиться в одном сосуде неограниченное время, однако при добавлении к этой смеси катализатора — мелкодисперсной платины — реакция между ними приобретает взрывной характер и заканчивается мгновенно. Биологические катализаторы — *ферменты* — способны ускорять некоторые реакции в миллиарды раз.

Катализаторы играют огромную роль в живой природе. Ни одна химическая реакция в живых организмах не обходится без ферментов. Современная цивилизация без катализаторов была бы совсем другой, так как почти все современные материалы — продукты химической и нефтехимической промышленности — по-

лучены с участием катализаторов. Особенно велика роль катализаторов в органической химии. В явлении катализа объединено множество различных понятий и концепций из разных областей химии; благодаря этому некоторые химики считают, что «катализ наиболее полным образом передает сущность химии»¹.

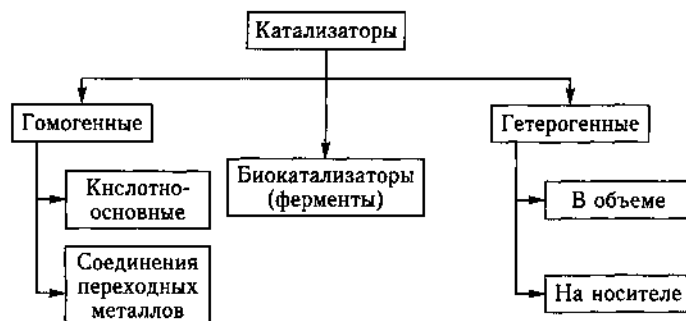


Рис. 31.1. Классификация катализаторов

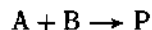
Катализ подразделяют на *гомогенный* и *гетерогенный* (рис. 31.1). При гомогенном катализе реагенты и катализатор находятся в одной фазе, при гетерогенном катализе — в разных фазах.

По определению,

катализатор — вещество, участвующее в реакции и изменяющее ее скорость, но остающееся неизменным после того, как химическая реакция заканчивается.

Катализаторы очень разнообразны по типу, составу, способам получения и т. д., однако они обладают рядом общих свойств. Механизм действия любых катализаторов, в принципе один и тот же: не меняя начального и конечного участков энергетической кривой, они направляют реакцию по совершенно другому пути. Для этого катализаторы реагируют с исходными веществами (обратимо или необратимо) и образуют промежуточные соединения, которые в дальнейшем превращаются в продукты, но при этом катализатор обязательно регенерируется, т. е. возвращается после реакции в исходное состояние.

Так, реакция



в присутствии катализатора (K) может протекать в две стадии: обратимое связывание катализатора с одним из реагентов:



и последующее образование продукта и регенерация катализатора:



В результате этих двух реакций количество катализатора K не изменяется. Вещество, реагирующее с катализатором, называют *субстратом*.

¹См. эссе о катализе: Хоффман Р. Такой одинаковый и разный мир. — М.: Мир, 2001. — 193 с.

Катализаторы кардинально изменяют путь реакции, причем новый путь имеет совершенно другой энергетический профиль и характеризуется другой энергией активации (рис. 31.2). Дополнительный минимум на энергетической кривой в присутствии катализатора соответствует образованию промежуточного вещества АК. Общими для катализируемой и некатализируемой реакций являются только начальный и конечный участки энергетической кривой.

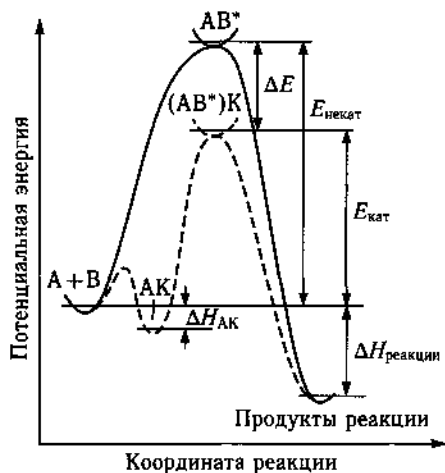


Рис. 31.2. Энергетические профили гомогенной реакции: сплошная кривая соответствует реакции без катализатора, пунктирная — каталитической реакции. Тепловой эффект каталитической реакции — такой же, как и в отсутствие катализатора

активации $76 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а в присутствии катализатора — ионов I^- — энергия активации уменьшается до $57 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Скорость реакции за счет катализатора при комнатной температуре увеличивается в 2000 раз.

Для характеристики каталитической активности при заданных условиях используют понятия *частота оборотов* (TOF — turnover frequency) и *число оборотов* (TON — turnover number). Частота оборотов определяется как число каталитических циклов (т. е. число прореагировавших молекул субстрата) на одном активном центре катализатора в единицу времени:

$$\text{TOF} = \frac{1}{t} \frac{N(\text{субстр.})}{N(\text{кат.})}. \quad (31.3)$$

Чем активнее катализатор, тем больше частота оборотов. Для промышленных катализаторов эта величина принимает значение от 10^{-2} до 10^2 с^{-1} (табл. 31.1), а для ферментов — от 10^0 до 10^6 с^{-1} (табл. 31.2).

Число оборотов характеризует полную активность катализатора в течение его срока службы и равно полному числу каталитических циклов на одном активном центре:

$$\text{TON} = \frac{N(\text{субстр.})}{N(\text{кат.})} = \text{TOF} \cdot t, \quad (31.4)$$

где t — время, в течение которого катализатор сохраняет активность. Эта величина безразмерна; ее характерные значения для промышленных катализаторов — от 10^6 до 10^7 .

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 скоростей катализируемой и некатализируемой реакций можно оценить по уравнению Аррениуса:

$$\frac{k_{\text{кат}}}{k_{\text{некат}}} \sim \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right). \quad (31.2)$$

При комнатной температуре понижение энергии активации на каждые 10 кДж/моль ($\sim 0,1 \text{ эВ}$) приводит к увеличению константы скорости более, чем в 50 раз. Например, разложение перекиси водорода в водном растворе характеризуется энергией активации

Таблица 31.1. Частота оборотов в реакции гидрирования циклогексена²

Катализатор	TOF, с ⁻¹	
	в газовой фазе	в жидкой фазе
Ni	2,0	0,35
Rh	6,1	1,3
Pd	3,2	1,5
Pt	2,8	0,6

Таблица 31.2. Частота оборотов некоторых ферментов

Фермент	Катализируемая реакция	Частота оборотов, с ⁻¹
Карбоангидраза	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$	600000
β -Амилаза	Гидролиз крахмала до мальтозы: $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_{2n} + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow n\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	18000
Лактатдегидрогеназа	Обратимое окисление молочной кислоты (лактата) до пировиноградной кислоты (пирувата): $\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH} \xrightleftharpoons[2[\text{H}]]{-2[\text{H}]} \text{CH}_3-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{COOH}$	1000
Химотрипсин	Гидролиз пептидных связей в белках	100
ДНК полимераза I	Синтез ДНК из дезоксирибонуклеотидов	15
Лизоцим	Гидролиз веществ, входящих в состав клеточных стенок бактерий	0,5

Другое важное свойство, которым должен обладать катализатор, — *селективность*. Это означает, что он должен изменять скорость только необходимой реакции и не влиять на скорости конкурирующих с ней процессов. Третье необходимое для практического применения свойство катализаторов — *устойчивость*, т. е. способность выполнять свои функции в течение продолжительного времени. Для промышленных катализаторов эти три свойства по важности располагают в таком порядке: селективность > устойчивость > активность.

Катализаторы кардинально меняют путь и скорость реакций. Однако, есть физические величины, на которые катализаторы повлиять принципиально не могут. Катализатор, по определению, не изменяет состояние исходных веществ и продуктов реакции, поэтому он *не может повлиять на термодинамические характеристики суммарной реакции* — теплоту, энтропию, энергию Гиббса, константу равновесия. Катализатор принципиально не способен сместить положение равновесия — он может только изменить скорость достижения переходного состояния и время релаксации к равновесному состоянию. Это связано с тем, что *переходное состояние для прямой и обратной реакции — одно и то же*, поэтому изменение энергии активации одинаково как для прямой, так и для обратной реакции. Это хорошо видно на энергетической диаграмме (см. рис. 31.2, изменение энергии ак-

² Jens Hagen. Industrial catalysis. — Wiley, 2006. — P. 7.

тивации ΔE). Следовательно, скорости прямой и обратной реакций в присутствии катализатора изменяются в одинаковое число раз.

Подбор подходящего катализатора для химической реакции — это настоящее искусство. Здесь учитывается все — размеры молекул, их энергия, ориентация в пространстве, доступность, возможный экономический эффект и много других факторов. Не случайно, большинство катализаторов, используемых в химической промышленности, запатентованы, а некоторые даже засекречены. Создание нового эффективного катализатора — это серьезное научное открытие, которое зачастую удостоивается престижных премий. Например, Нобелевская премия по химии 2010 г. вручена японскому и двум американским химикам за разработку новых классов органических реакций, позволяющих удлинять углеродную цепь путем соединения различных органических молекул. Все эти реакции возможны только в присутствии катализаторов — комплексных соединений палладия.

Научные основы подбора катализаторов базируются на принципах структурного и энергетического соответствия катализатора и субстрата. *Структурное соответствие* отражает влияние строения катализатора на эффективность его каталитического действия: для эффективного образования интермедиатов геометрическая структура катализатора (молекулы, поверхности или активного центра фермента) должна соответствовать структуре субстрата.

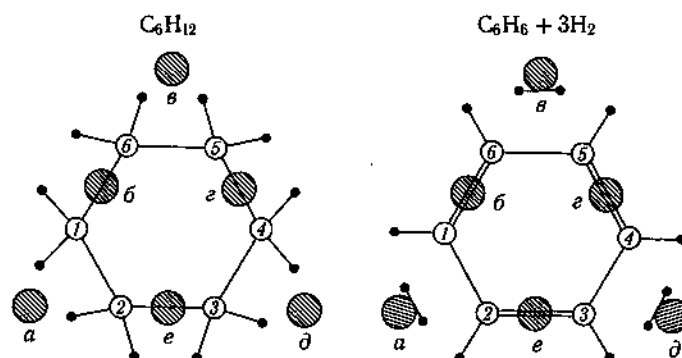
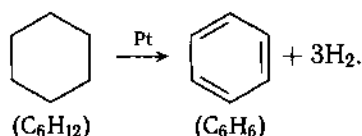


Рис. 31.3. Схема дегидрирования циклогексана на поверхности платинового катализатора: светлые круги — атомы С, заштрихованные круги — атомы Pt, черные круги — атомы Н

Рассмотрим в качестве примера реакцию получения бензола отщеплением водорода от циклогексана:



Эта реакция — гетерогенная, она протекает на поверхности платины, играющей роль катализатора (рис. 31.3). Активный центр катализатора состоит из 6 атомов: три из них (б, г, е) притягивают атомы углерода органической молекулы, а три других (а, в, д) — по два атома водорода. Геометрическая структура активного центра (расположение атомов Pt и расстояние между ними) соответствует структуре молекулы C_6H_{12} , что облегчает взаимодействие между ней и катализатором. В ре-

зультате 6 связей С—Н разрываются, а образующиеся атомы Н соединяются друг с другом при участии атомов Pt, при этом формируются три новые связи Н—Н. Продукты реакции — бензол C_6H_6 и молекулярный водород H_2 .

Для того, чтобы катализ был эффективным, промежуточное вещество АК должно легко образовываться и так же легко превращаться в продукты реакции, т. е. оба барьера на энергетической кривой каталитической реакции должны быть небольшими. Это выражает суть *принципа энергетического соответствия* для катализатора: энергия связи катализатора с реагентом должна быть достаточно большой для эффективного связывания, но не слишком большой, чтобы комплекс «реагент–катализатор» легко превращался в продукты.

Это утверждение можно проиллюстрировать, рассчитав опытную энергию активации для кинетической схемы (31.1). Применение квазистационарного приближения к промежуточному веществу АК позволяет выразить опытную константу скорости каталитической реакции через константы скорости отдельных стадий:

$$k_{\text{он}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2 [B]} [K].$$

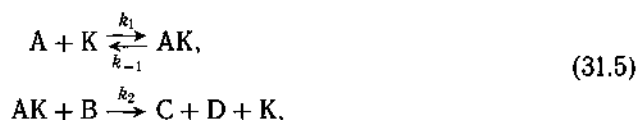
Из этого выражения с помощью определения (28.24) найдем опытную энергию активации. Она выражается через энергии активации всех стадий и константы скорости реакций с участием АК:

$$\begin{aligned} E_{\text{он}} &= RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = RT^2 \frac{d \ln k_1}{dT} + RT^2 \frac{d \ln k_2}{dT} - RT^2 \frac{d \ln (k_{-1} + k_2 [B])}{dT} = \\ &= E_1 + E_2 - \frac{E_{-1} k_{-1} + E_2 k_2 [B]}{k_{-1} + k_2 [B]} = E_1 + \frac{k_{-1}}{k_{-1} + k_2 [B]} (E_2 - E_{-1}). \end{aligned}$$

Опытным путем было обнаружено, что в серии реакций одного и того же типа энергия активации линейно зависит от теплового эффекта, поэтому все энергии активации и константы скорости отдельных стадий, входящие в это выражение, являются функциями теплового эффекта образования комплекса АК, $\Delta H_{\text{АК}}$. Численный расчет показывает, что функция $E_{\text{он}}(\Delta H_{\text{АК}})$ в широком диапазоне параметров имеет минимум — соответствующее значение $\Delta H_{\text{АК}}$ можно интерпретировать как оптимальную энергию связи катализатора с реагентом.

§ 31.2. ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

Простейшая схема гомогенного катализа включает обратимое образование промежуточного комплекса катализатора (К) с одним из реагирующих веществ и превращение этого комплекса в продукты реакции (С + D) 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:

$$r = \frac{d[C]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A][B]}{k_{-1} + k_2 [B]} [K]. \quad (31.6a)$$

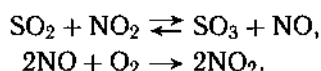
Это уравнение лежит в основе кинетики гомогенно-каталитических реакций. Из него видно, что скорость реакции прямо пропорциональна концентрации катализатора, что хорошо согласуется с опытными данными для многих реакций.

В квазиравновесном приближении ($k_{-1} \gg k_2$) скорость каталитического процесса (31.5) равна:

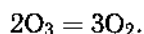
$$r = \frac{d[C]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A][B][K]. \quad (31.66)$$

И в этом случае сохраняется первый порядок реакции по катализатору.

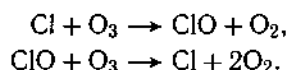
Гомогенные каталитические реакции происходят в газовой фазе или в растворе. Пример катализа в газовой фазе — нитрозное окисление диоксида серы в присутствии диоксида азота. Реакция, описываемая стехиометрическим уравнением $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$, протекает по схеме:



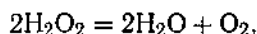
Другой, практически важный пример — каталитическое разложение озона в стратосфере:



Эту реакцию могут ускорять многие частицы, в частности атомы хлора. Упрощенный механизм такой реакции описывается двумя стадиями:

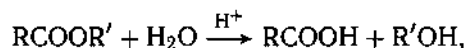


Примером гомогенной каталитической реакции в растворе служит разложение перекиси водорода:

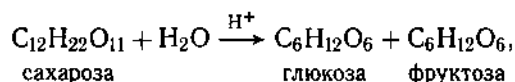


которое сильно ускоряется в присутствии различных ионов — Fe^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и др. Характер промежуточных соединений бывает разным и зависит от конкретного иона.

Многие гомогенные реакции в растворах катализируются кислотами или основаниями. Это особенно характерно для реакций гидролиза сложных органических соединений, таких как сложные эфиры:

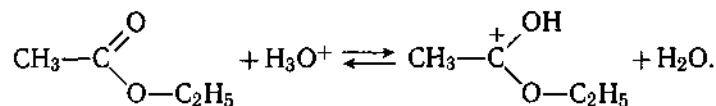


олиго- и полисахариды:

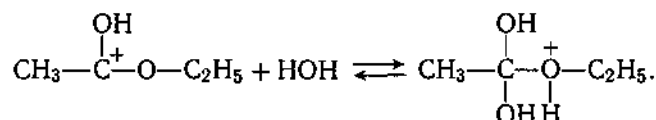


белки и нуклеиновые кислоты. Ионы H^+ (H_3O^+) или OH^- участвуют в разрыве связей в исходном соединении и способствуют его расщеплению на более простые. Покажем, как это происходит, на примере гидролиза этилового эфира уксусной кислоты.

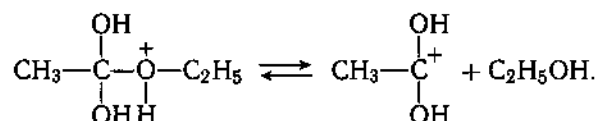
На первой стадии ион водорода присоединяется к двойной связи C=O сложноэфирной группы:



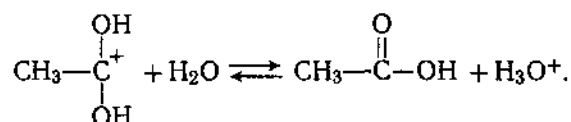
Атом Н соединяется с атомом О, а атом С приобретает положительный заряд. К полученной частице сначала присоединяется молекула воды:



затем отщепляется молекула спирта C₂H₅OH:

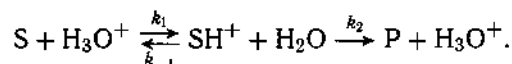


и наконец отрывается ион водорода, образуется уксусная кислота и одновременно регенерируется катализатор:



Все стадии в этом процессе обратимы, так что кислота (H₃O⁺) катализирует и гидролиз, и образование сложного эфира.

Кинетику таких процессов рассмотрим на примере общего механизма кислотного катализа. Он включает обратимое взаимодействие субстрата (S) с катализатором (протонирование субстрата) и превращение образующегося комплекса в продукт (P):



Скорость каталитической реакции пропорциональна концентрации протонированной формы субстрата:

$$r = k_2[\text{SH}^+]. \quad (31.7)$$

Субстрат присоединяет ион водорода и тем самым является основанием. Константа равновесия $\text{S} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{SH}^+ + \text{H}_2\text{O}$ является константой основности субстрата:

$$K_b = \frac{[\text{SH}^+]}{[\text{S}][\text{H}_3\text{O}^+]}, \quad (31.8)$$

В квазиравновесном приближении концентрацию протонированной формы SH⁺ можно выразить через константу основности субстрата:

$$[\text{SH}^+] = K_b[\text{S}][\text{H}_3\text{O}^+], \quad (31.9)$$

Чем больше кислотность среды, [H₃O⁺], тем сильнее протонирован субстрат.

Текущая концентрация субстрата связана с его начальной концентрацией уравнением материального баланса: $[S]_0 = [S] + [SH^+]$. Учитывая это соотношение, а также уравнения (31.7) и (31.9), выражаем скорость каталитической реакции через начальную концентрацию субстрата:

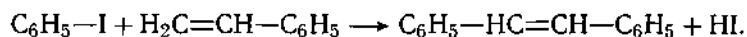
$$r = k[S]_0, \quad (31.10)$$

где эффективная константа скорости k зависит от кислотности среды $[H_3O^+]$:

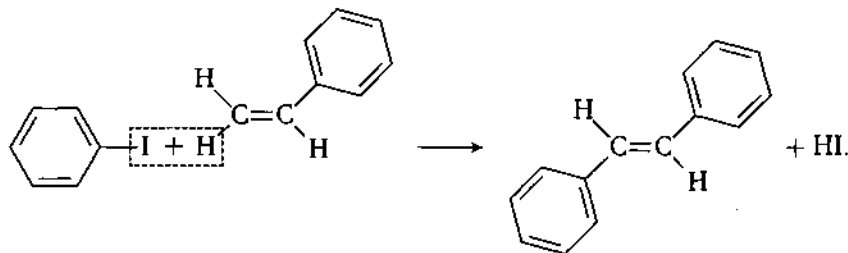
$$k = \frac{k_2 K_b [H_3O^+]}{1 + K_b [H_3O^+]}. \quad (31.11)$$

Измеряя константу скорости в растворах с разной кислотностью, можно определить значения k_2 и K_b .

В заключение укажем еще один тип гомогенного катализа, который связан с соединениями переходного металла палладия. Эти соединения катализируют так называемые реакции кросс-сочетания, которые протекают между непредельными или ароматическими соединениями. Суть реакций кросс-сочетания — в удлинении углеродной цепи путем соединения фрагментов двух органических молекул. Примером служит реакция Хека:



Она происходит в присутствии катализатора — ацетата палладия $(CH_3COO)_2Pd$ или тетракис(трифенилфосфин)палладия $Pd[P(C_6H_5)_3]_4$ и органического основания, связывающего выделяющийся йодоводород. Важным свойством катализатора является то, что он проявляет селективность, т. е. направляет реакцию в сторону образования только одного из двух возможных изомеров — *транс*-изомера (см. § 8.3):



§ 31.3. ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ КАТАЛИЗ

Катализаторы биологических процессов, протекающих в живых организмах, представляют собой белковые молекулы³, которые называют *ферментами*, или *энзимами*. Ферменты — это очень эффективные и высокоселективные катализаторы: для каждой реакции в живом организме природа создала свой фермент. Уникальные каталитические свойства ферментов объясняются сложностью их структуры, которая обеспечивает точное структурное и энергетическое соответ-

³ Ферментативной активностью могут обладать и другие виды биологических молекул — углеводы и РНК.

ствие между ферментом и субстратом (рис. 31.4). В каждом ферменте есть «активный центр» — участок, обычно состоящий из нескольких аминокислотных остатков, который непосредственно связывается с субстратом. Остальная часть белковой молекулы выполняет вспомогательную роль, помогая «настроить» активный центр на субстрат.

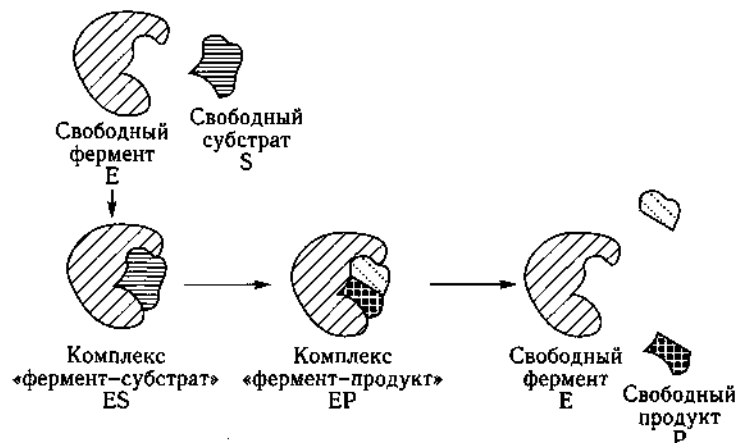
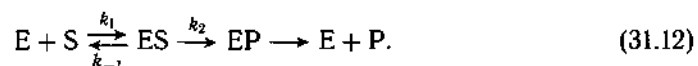


Рис. 31.4. Схема каталитического действия ферментов. Активный центр фермента точно подстроен под субстрат

Структура ферментов очень чувствительна к небольшим изменениям кислотности среды и температуры, поэтому для каждого фермента существует довольно узкий диапазон условий, при которых фермент является эффективным катализатором. При выходе за пределы этого диапазона каталитическое действие пропадает.

Стандартная кинетическая схема ферментативного катализа включает обратимое связывание субстрата S ферментом E с образованием промежуточного комплекса, химическую реакцию внутри этого комплекса с образованием продукта P и отделение продукта от фермента с регенерацией последнего:



Эту схему можно представить в виде энергетической кривой с двумя минимумами, соответствующими комплексам ES и EP (рис. 31.5).

Проанализируем кинетическую схему (31.12), используя метод квазистационарных концентраций. Последняя стадия — выделение продукта из комплекса EP происходит очень быстро, поэтому скорость ферментативной реакции определяется второй стадией ($ES \rightarrow EP$):

$$r = \frac{d[P]}{dt} = r_2 = k_2[ES]. \quad (31.13)$$

Будем считать концентрацию ES квазистационарной, тогда скорость образования комплекса ES равна скорости его расходования:

$$r_1 = r_{-1} + r_2, \quad k_1[E][S] = (k_{-1} + k_2)[ES], \quad (31.14)$$

откуда

$$[E] = K_M \frac{[ES]}{[S]}, \quad (31.15)$$

где

$$K_M = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1}, \quad (31.16)$$

— комбинация констант скорости, которая носит название *константа Михаэлиса*. Выразив $[ES]$ из (31.15) и подставив в (31.13), находим скорость ферментативной реакции:

$$r = \frac{k_2}{K_M} [E][S]. \quad (31.17)$$

Таким образом, как и в гомогенном катализе, скорость реакции прямо пропорциональна текущей концентрации катализатора (см. (31.10) и (31.11)).

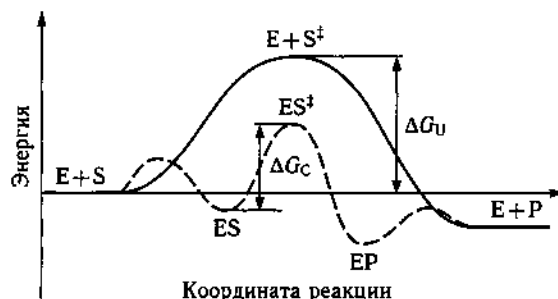


Рис. 31.5. Энергетическая схема ферментативного катализа: — — реакция без катализатора; ---- — ферментативная реакция (ΔG_C и ΔG_U — энергии активации ферментативной реакции и реакции без катализатора, соответственно)

Однако, в ферментативной кинетике принято выражать скорость не через текущую, а через начальную концентрацию фермента, которую гораздо легче контролировать экспериментально. Закон сохранения массы фермента имеет вид

$$[E]_0 = [E] + [ES] + [EP] \approx [E] + [ES] \quad (31.18)$$

(EP быстро переходит в E + P, поэтому его концентрацию считают очень малой). Комбинируя (31.15), (31.17) и (31.18), находим основное уравнение ферментативной кинетики — *уравнение Михаэлиса-Ментен*:

$$r = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M + [S]} = \frac{r_{\max}[S]}{K_M + [S]}. \quad (31.19)$$

Это уравнение описывает зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата. Эта зависимость — дробно-рациональная (рис. 31.6, а), а не степенная, поэтому реакции нельзя приписать какой-либо кинетический порядок. При больших концентрациях субстрата скорость реакции асимптотически стремится к предельному значению — максимальной скорости: $r_{\max} = k_2[E]_0$, которая определяется частотой оборотов фермента k_2 (см. табл. 31.2). Другой индивидуальный параметр фермента — константа Михаэлиса K_M . Из уравнения (31.19) видно, что она совпадает с концентрацией субстрата, при которой скорость реакции равна половине максимальной скорости (рис. 31.6, а). Константа Михаэлиса характеризует специфичность фермента по отношению к субстрату (чем меньше константа,

тем больше специфичность). Типичные значения K_M — от 10^{-6} до 10^{-2} моль $\cdot$ л $^{-1}$ (табл. 31.3).

Таблица 31.3. Константы Михаэлиса некоторых ферментов

Фермент	Субстрат, реакция	Константа Михаэлиса K_M , мкмоль $\cdot$ л $^{-1}$
Карбоангидраза	CO_2 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$	8000
β -Галактозидаза	Лактоза $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, гидролиз лактозы: $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (глюкоза) + + $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (галактоза)	4000
Пируваткарбоксилаза	Пируват (пировиноградная кислота) $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{COOH}$, присоединение CO_2 к пирувату	400
Аргинин-тРНК-синтетаза	тРНК, образование сложного эфира аргинина и тРНК	0,4

Уравнение (31.19) можно записать в других координатах, более удобных для обработки экспериментальных данных:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_{\max}} + \frac{K_M}{r_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]} \quad (31.20a)$$

(координаты Лайнуивера–Берка, или двойные обратные координаты) или

$$r = r_{\max} - K_M \cdot \frac{r}{[S]}. \quad (31.20б)$$

Для определения параметров K_M и $r_{\max}$ по уравнениям (31.20) проводят серию измерений начальной скорости реакции от начальной концентрации субстрата и представляют экспериментальные данные в координатах $1/r_0 - 1/[S]_0$ (рис. 31.6, б) или $r_0 - r_0/[S]_0$.

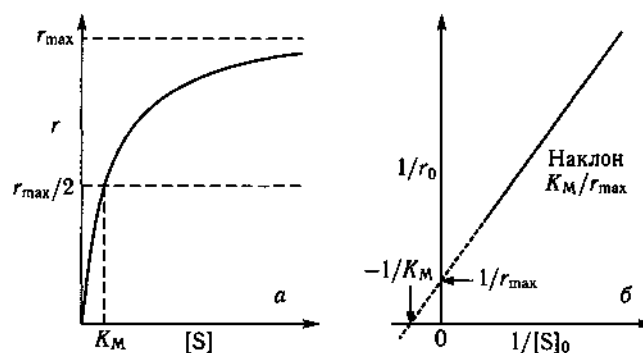


Рис. 31.6. Графическое представление уравнения Михаэлиса–Ментен (31.19) (а) и линеаризация уравнения (31.19) в двойных обратных координатах (б)

Иногда течение ферментативной реакции осложняется присутствием *ингибиторов* — веществ, способных образовывать комплексы с ферментом или фермент-субстратным комплексом. Механизмы таких реакций более сложные, чем (31.12), однако их анализ с применением квазистационарного и квазиравновесного приближений почти всегда приводит к уравнениям типа Михаэлиса–Ментен (31.19), но параметры этих уравнений — $r_{\max}$ и K_M — зависят от концентрации ингибитора и констант его связывания с ферментом.

§ 31.4. ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

При гетерогенном катализе химическая реакция происходит на поверхности твердого катализатора. Во всем процессе, помимо диффузии к и от поверхности, можно выделить три основные стадии: 1) адсорбция субстрата на поверхности; 2) химическое превращение на поверхности, в адсорбционном слое; 3) десорбция продуктов с поверхности и регенерация (очистка) поверхности (рис. 31.7). Общая скорость каталитической реакции определяется скоростью самой медленной из этих стадий.

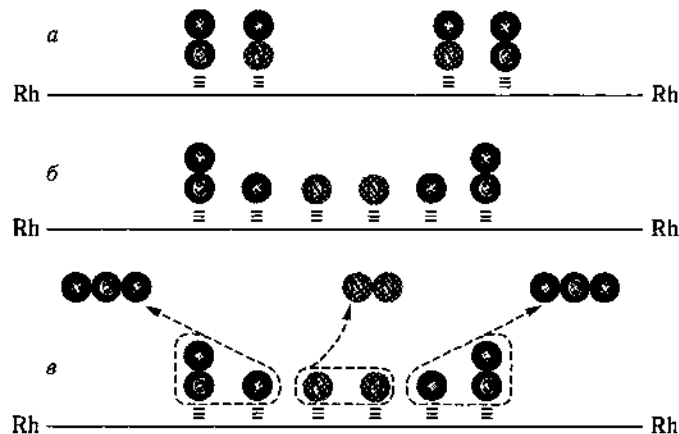
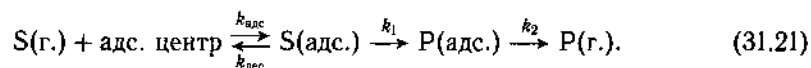


Рис. 31.7. Схема реакции $2\text{CO} + 2\text{NO} \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{N}_2$ на родиевом катализаторе: а) адсорбция CO и NO на поверхности; б) химическая реакция на поверхности; в) десорбция CO_2 и N_2 с поверхности

Простейший механизм гетерогенного катализа описывается схемой:



Эта схема очень похожа на схему ферментативного катализа (31.12). Роль фермента в данном случае играют активные адсорбционные центры на поверхности, аналогом комплекса ES служит адсорбированный субстрат S(адс.) . Аналогия с ферментативным катализом наблюдается и в энергетической кривой гетерогенного каталитического процесса (рис. 31.8). На ней имеются максимумы и минимумы, связанные с процессами адсорбции реагентов ($\text{S(г.)} \rightarrow \text{S(адс.)}$), десорбции продуктов ($\text{P(адс.)} \rightarrow \text{P(г.)}$) и химической реакции в адсорбционном слое ($\text{S(адс.)} \rightarrow \text{P(адс.)}$).

Рассмотрим кинетику гетерогенного катализа в случае, когда лимитирующей стадией является реакция в адсорбционном слое. Для реакций на поверхности выполняется такой же закон действующих масс, как и для реакции в объеме, с той разницей, что роль концентрации играет другая величина — степень заполнения поверхности θ . Рассмотрим в качестве примера реакцию изомеризации $S(\text{адс.}) \rightarrow P(\text{адс.})$. Скорость этой реакции пропорциональна степени заполнения поверхности молекулами субстрата:

$$r = k_1 \theta_S, \quad (31.22)$$

а степень заполнения связана с давлением вещества в газовой фазе уравнением адсорбции Ленгмюра:

$$\theta_S = \frac{K_{L,S} p_S}{1 + K_{L,S} p_S + K_{L,P} p_P}, \quad (31.23)$$

где K_L — соответствующие константы Ленгмюра, характеризующие связывание субстрата и продукта с поверхностью. Скорость гетерогенной реакции равна:

$$r = \frac{k_1 K_{L,S} p_S}{1 + K_{L,S} p_S + K_{L,P} p_P}. \quad (31.24)$$

Обсудим предельные случаи полученного кинетического уравнения. Если адсорбционная способность реагента и продукта мала, $K_{L,S} p_S \ll 1$, $K_{L,P} p_P \ll 1$, то степень заполнения пропорциональна парциальному давлению реагента и реакция имеет первый порядок:

$$r = k_1 K_{L,S} p_S. \quad (31.25)$$

Если же субстрат адсорбируется хорошо, а продукт — плохо, $K_{L,P} p_P \ll 1 \ll K_{L,S} p_S$, то почти вся поверхность заполнена молекулами реагента, скорость реакции постоянна:

$$r = k_1$$

и реакция имеет нулевой порядок. Этот режим соответствует максимальной производительности катализатора.

Гетерогенный катализ оказывается весьма эффективным и приводит к значительному уменьшению энергии активации по сравнению с гомогенной реакцией (табл. 31.4). Благодаря этому он широко используется не только в научных исследованиях, но и в химической промышленности, например при производстве серной кислоты, аммиака, химической переработке нефти.

Широко известный пример гетерогенного катализа — окисление угарного газа кислородом в автомобильных конвертерах выхлопных газов. Весь каталитический процесс состоит из трех стадий:

1) адсорбция реагентов (O_2 при этом диссоциирует на атомы):

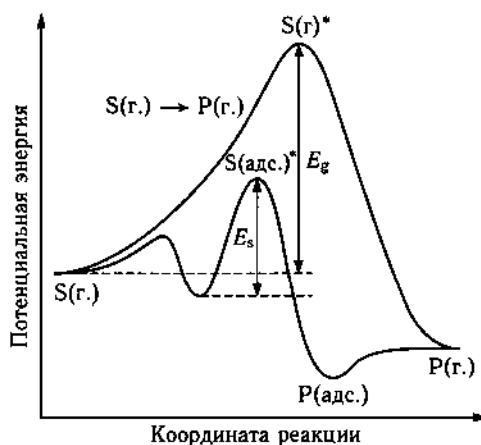
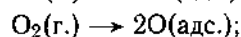
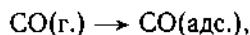
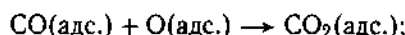


Рис. 31.8. Изменение энергетического профиля гомогенной реакции $S(g.) \rightarrow P(g.)$ при гетерогенном катализе (E_g — энергия активации гомогенной реакции, E_s — истинная энергия активации химической реакции на поверхности)

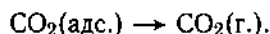
Таблица 31.4. Понижение энергии активации при гетерогенном катализе ($E_{\text{гом}}$ — энергия активации гомогенной реакции без катализатора, $E_{\text{гетерог}}$ — энергия активации каталитической реакции)

Реакция	Катализатор	$E_{\text{гом}}$, кДж/моль	$E_{\text{гетерог}}$, кДж/моль
$2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$	Pt	180	60
$2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$	W	330	160
	Fe		175
	Os		200
$\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$	Pt	330	230
$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$	Pt	250	63

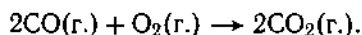
2) окисление CO на поверхности:



3) десорбция продукта:



Суммарное уравнение:



Одновременно в автомобильных конвертерах происходит и другой гетерогенный процесс — восстановление оксида азота (II), содержащегося в выхлопных газах, до молекулярного азота:



§ 31.5. АВТОКАТАЛИЗ

Автокатализом называют ситуацию, когда катализатор одновременно является продуктом реакции. Это — уникальное явление, совершенно не похожее на другие типы катализа. Строго говоря, автокатализ не является катализом в полном смысле слова, так как количество катализатора, по определению, не должно изменяться, а продукт (автокатализатор) в системе накапливается.

Типичная схема автокатализа имеет вид



Скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагента и продукта:

$$r = \frac{d[\text{P}]}{dt} = k[\text{A}][\text{P}]. \quad (31.26)$$

Если реакция происходит в закрытой системе, без обмена веществом с окружающей средой, то сумма концентраций A и P в любой момент времени постоянна и равна сумме начальных концентраций: $[\text{A}] + [\text{P}] = [\text{A}]_0 + [\text{P}]_0$. Используя это соотношение, перепишем кинетическое уравнение в виде

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k([\text{A}]_0 + [\text{P}]_0 - [\text{P}])[\text{P}]. \quad (31.27)$$

Оно имеет точное решение, которое можно найти методом разделения переменных:

$$[P] = \frac{[A]_0 + [P]_0}{1 + \frac{[A]_0}{[P]_0} \exp[-([A]_0 + [P]_0)kt]}. \quad (31.28)$$

Легко убедиться, что это решение удовлетворяет условиям: $[P](0) = [P]_0$, $[P](\infty) = [A]_0 + [P]_0$. График решения (31.28) имеет сигмоидную форму, характерную для автокаталитических реакций (рис. 31.9).

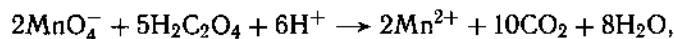
Вначале реакция идет медленно, так как начальное количество продукта невелико. По мере протекания реакции и накопления продукта P скорость реакции увеличивается, достигает максимума и затем опять уменьшается по мере расходования реагента A .

В открытой системе можно поддерживать концентрацию вещества A постоянной, добавляя его в реакционную среду. Тогда $[A] = [A]_0$, и решение кинетического уравнения (31.26) имеет экспоненциально возрастающий характер:

$$[P] = [P]_0 \exp([A]_0 kt). \quad (31.29)$$

Скорость реакции и концентрация продукта будут расти неограниченно до тех пор, пока в систему поступает реагент A .

Примером автокаталитической реакции служит окисление щавелевой кислоты перманганатом калия в подкисленном водном растворе:



которое ускоряется в присутствии ионов Mn^{2+} , образующихся в результате реакции.

Если механизм реакции включает автокаталитические стадии, зависимость концентраций от времени может приобретать очень сложный характер, особенно в открытых системах. Именно автокатализ обеспечивает колебательный режим в некоторых химических реакциях. Рассмотрим модельный пример — механизм Лотки–Вольтерра. Эту модель называют также «хищник–жертва», так как она описывает колебания не только концентраций химических веществ, но и биологических популяций.

Модель представляет собой трехстадийную реакцию с двумя автокаталитическими стадиями:



Реакция протекает в открытой системе. A и B — исходные вещества, их концентрации поддерживаются постоянными: $[A] = a$, $[B] = b$; X и Y — интермедиаты, их концентрации обозначим $x(t)$ и $y(t)$, E — продукт. На первой стадии вещество X накапливается с ускорением, а на второй — с ускорением расходуется. Вещество Y образуется с ускорением во второй реакции, но рост его концентрации ограничен третьей стадией, на которой оно расходуется.

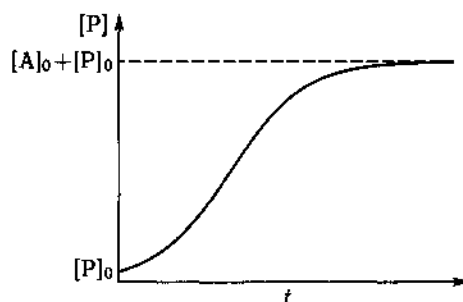


Рис. 31.9. Кинетическая кривая для продукта автокаталитической реакции

Запишем кинетические уравнения для интермедиатов, приняв для простоты все константы скорости равными 1 (это никак не влияет на характер решений):

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= ax - xy, \\ \frac{dy}{dt} &= xy - by.\end{aligned}\quad (31.31a)$$

Эта система нелинейных уравнений допускает только численное решение. Она имеет стационарную точку, при которой обе производные в левой части равны 0. В стационарном состоянии $x_s = b$, $y_s = a$. При отклонении от стационарных концентраций в этой системе возникают колебания концентраций (рис. 31.10). Чтобы это показать, запишем кинетические уравнения в виде

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= x(y_s - y), \\ \frac{dy}{dt} &= y(x - x_s).\end{aligned}\quad (31.31b)$$

Пусть в начальном состоянии $x(0) > x_s$, $y(0) > y_s$. Тогда в начальный момент $dx/dt < 0$, $dy/dt > 0$. Концентрация X убывает, Y — растет. Через какое-то время концентрация X станет меньше стационарной, $x(t) < x_s$, тогда $dy/dt < 0$ и концентрация Y начнет уменьшаться и еще через некоторое время станет меньше стационарной: $y(t) < y_s$, тогда $dx/dt > 0$ и концентрация X начнет увеличиваться и вскоре превысит стационарную, и т. д. Этот цикл повторяется до тех пор, пока вещества А и В поступают в систему. Если их подачу прекратить, система придет в равновесное состояние, в котором присутствует только продукт реакции Е.

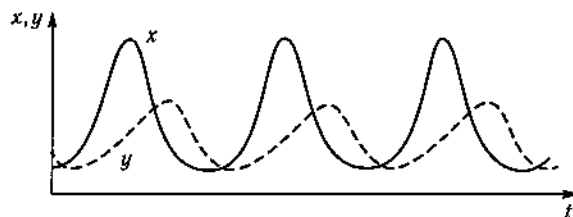
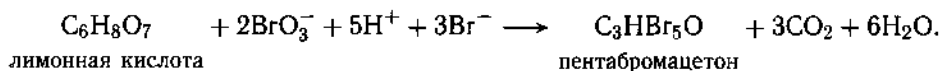


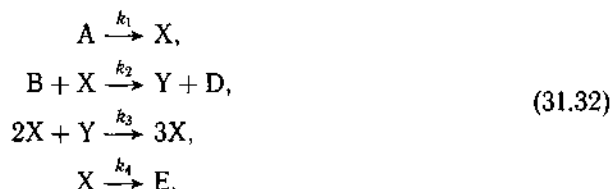
Рис. 31.10. Колебания концентраций в модели Лотки–Вольтерра

Самый известный реальный пример колебательной реакции — это реакция Белоусова–Жаботинского. Так называют целый класс реакций окисления органических веществ, который был открыт Б. П. Белоусовым в 1950-х годах и подробно исследован А. М. Жаботинским в 1960-х годах. Во всех этих реакциях наблюдается периодическое изменение концентраций промежуточных веществ.

Приведем методику одной из таких реакций. Смешивают 2,00 г лимонной кислоты, 0,16 г сульфата церия (III), 0,20 г бромата калия, 2,0 мл раствора серной кислоты (1 : 3) и добавляют воду до объема 10 мл. Если полученный раствор хорошо перемешать, то наблюдается периодическое изменение окраски от бесцветной до желтой и обратно, и выделяются пузырьки газа. Это вызвано колебаниями концентраций ионов церия Ce^{3+} и Ce^{4+} . Суммарное уравнение этой реакции имеет вид



Оно совершенно не отражает всей сложности происходящих в этой системе процессов. Одна из простых моделей данной реакции была предложена бельгийскими физико-химиками во главе с И. Пригожиным — модель носит название «брюсселятор»



Здесь А и В — исходные вещества, их концентрации поддерживаются постоянными и служат управляющими параметрами; D, E — продукты; X, Y — интермедиаты, концентрации которых подвержены колебаниям. Положим, как и в предыдущей модели, все константы скорости равными 1 и запишем кинетические уравнения для концентраций X и Y:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = a - (b+1)x + x^2y, \\ \frac{dy}{dt} = bx - x^2y. \end{cases} \quad (31.33)$$

Эта система — нелинейная, однако вблизи стационарного состояния $x_s = a$, $y_s = b/a$ ее можно представить в линейном приближении:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = (b-1)x + a^2y, \\ \frac{dy}{dt} = -bx - a^2y, \end{cases} \quad (31.34)$$

допускающем точное решение. Характер этого решения зависит от значений управляющих параметров. Так, при $b < (a-1)^2$ концентрации обоих веществ будут экспоненциально стремиться к стационарным значениям, при $b > (a+1)^2$ обе концентрации будут экспоненциально возрастать со временем, а при $b = a^2 + 1$ решение будет иметь вид линейной комбинации $\cos(at)$ и $\sin(at)$, что соответствует незатухающим химическим колебаниям. Возможны и другие, более сложные типы динамического поведения системы как в линейном, так и в нелинейном режимах.

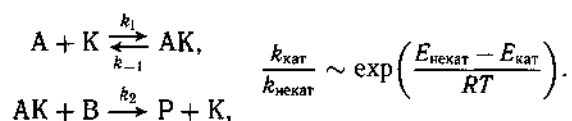
Коротко о главном

1. Катализаторы изменяют кинетические характеристики реакции и не влияют на термодинамические.
2. Механизм действия катализаторов всегда включает образование промежуточного соединения с реагентом. Общая схема катализа любого типа: $A + K = AK$, $AK + B \rightarrow P + K$. Скорость каталитических реакций пропорциональна концентрации катализатора.
3. Эффективность катализатора определяется структурными и энергетическими параметрами. Основные качества катализаторов — активность, селективность и устойчивость.
4. Гомогенный катализ имеет место в растворах или в газовой фазе. В растворах наиболее распространен кислотный (катализатор — H_3O^+) или основной (OH^-) катализ.

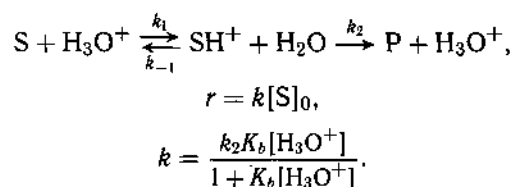
- Катализаторы белковой природы называют ферментами. Скорость ферментативной реакции зависит от концентрации субстрата и начальной концентрации фермента.
- Гетерогенные каталитические реакции протекают на поверхности катализатора. Лимитирующей стадией в них может быть адсорбция, десорбция или реакция в адсорбционном слое.
- В автокатализе роль катализатора выполняет продукт реакции. В автокаталитических реакциях в открытых системах возможно появление химических колебаний.

Основные формулы

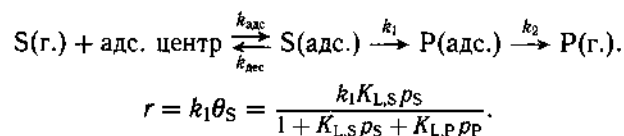
- Общая схема катализа:



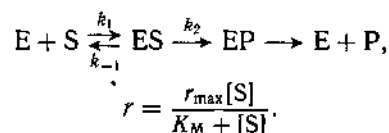
- Кислотный катализ:



- Гетерогенный катализ:



- Ферментативный катализ:

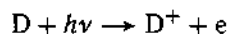


Один из способов преодолеть энергетический барьер между реагентами и продуктами и тем самым инициировать химические реакции — использование электромагнитного излучения. Реакции, происходящие под действием света, называют *фотохимическими*. Они происходят при взаимодействии вещества с видимым или УФ-излучением.

§ 32.1. ЗНАЧЕНИЕ И ПРИМЕРЫ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Фотохимические реакции играют совершенно исключительную роль в нашей жизни. Они лежат в основе важнейших биохимических процессов, играющих ключевую роль в возникновении и поддержании жизни на Земле. Кроме того, с ними связаны перспективные способы решения глобальных энергетических и экологических проблем человеческой цивилизации. Именно фотохимические реакции станут в будущем основным способом преобразования солнечной энергии в электрическую. В настоящее время исследования в этой области ведутся в двух направлениях: разработка эффективных солнечных батарей и создание катализаторов для фотоэлектрохимического разложения воды на водород и кислород.

Оба процесса — непосредственное получение электрического тока под действием света или использование света для разложения воды — основаны на том, некоторые органические молекулы (красители), поглощая видимое излучение, переходят в возбужденное электронное состояние и в этом состоянии способны служить донором электронов:



(D — молекула красителя). Схема солнечной батареи, основанной на этой реакции, показана на рис. 32.1. Она имеет сэндвичевую структуру и состоит из двух электродов — рабочего и противоэлектрода. На рабочий электрод нанесен слой широкополосного полупроводника, например TiO_2 , толщиной несколько микрон. Этот слой покрыт пленкой органического красителя. На противоэлектрод нанесены

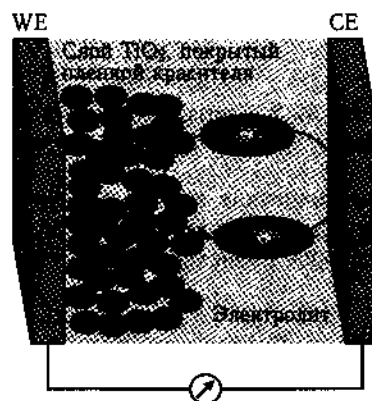
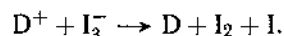


Рис. 32.1. Схема солнечной батареи на органических красителях (из Kalyanasundaram K., Graetzel M. // Current Opinion in Biotechnology. — 2010. — V. 21. — P. 298–310)

частицы платинового катализатора. Электроды соединены в цепь, а пространство между ними заполнено органическим электролитом, содержащим иодид- и трииодид-ионы I^- и I_3^- . Фотовозбуждение красителя приводит к переносу электрона с органической молекулы в зону проводимости полупроводника. Регенерация красителя происходит путем передачи электрона из раствора электролита:



В свою очередь, регенерация иодид-ионов происходит на электроде сравнения. Таким образом, при освещении в цепи возникает электрический ток. КПД подобных источников тока пока невелик — 11,5% для лабораторных образцов и менее 10% для промышленных, так что эти результаты еще не имеют практического значения. Однако, в этой области ведутся очень активные исследования, которые, несомненно, приведут и к практическим результатам. Поэтому уверенно можно предсказать, что солнечный свет в недалеком будущем станет основным возобновляемым источником энергии на Земле.

Обсудим роль света в природных реакциях. Одна из важнейших реакций для жизни на Земле — фотосинтез; это — сложная последовательность процессов,

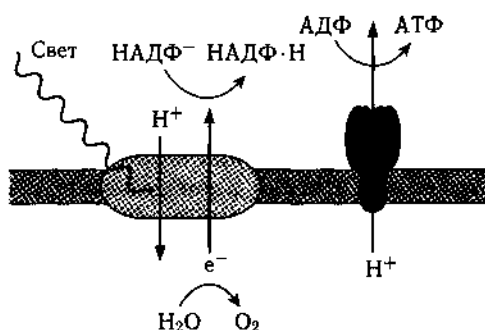
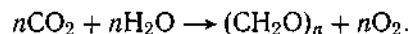
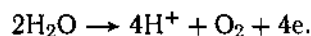


Рис. 32.2. Схема световых стадий фотосинтеза

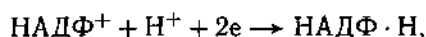
которая начинается с поглощения хлорофиллом видимого или ближнего ИК-излучения и в конечном итоге приводит к превращению углекислого газа и воды в углеводы и кислород. Суммарное уравнение фотосинтеза:



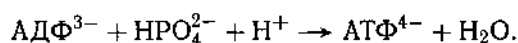
Эта реакция состоит из двух разделенных во времени и пространстве процессов — световой и темновой стадий, каждая из которых включает несколько десятков элементарных процессов. В каждой из них принимают участие сложные органические молекулы — или как реагенты, или в качестве катализатора. Свет участвует только на первой стадии, в окислении воды до кислорода (рис. 32.2), которое происходит в клеточных мембранах:



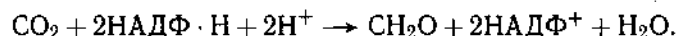
Образующиеся электроны используются непосредственно для восстановления органического окислителя НАДФ $^+$ (никотинамидадениндинуклеотидфосфата, структура — на рис. 32.3) до его гидрированной формы НАДФ·Н:



а также участвуют в создании градиента протонов через мембрану, который затем используется при синтезе аденозинтрифосфата (АТФ, структура — на рис. 32.4) из аденозиндифосфата:



Полученный на световых стадиях НАДФ · Н используется в темновых реакциях (при участии АТФ как источника энергии) для восстановления CO₂ до углеводов:



Все реакции — как световые, так и темновые — происходят в сложных биоорганических комплексах при участии ферментов. Основной результат фотосинтеза — превращение световой энергии в энергию химических связей в углеводах, побочный эффект — выделение кислорода.

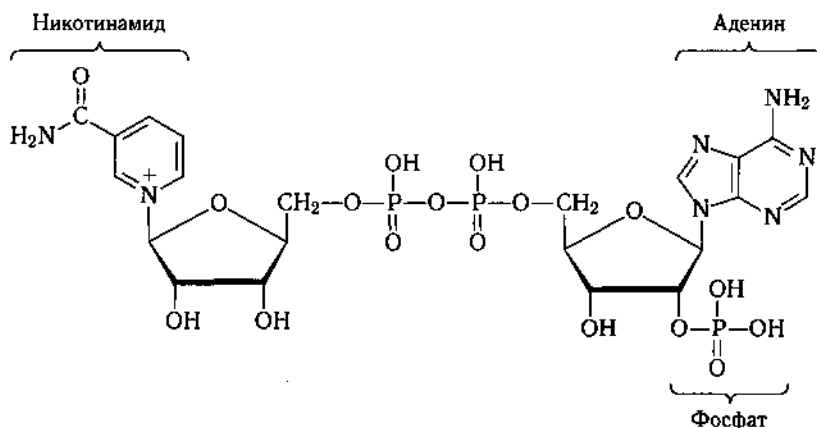


Рис. 32.3. Структурная формула НАДФ⁺

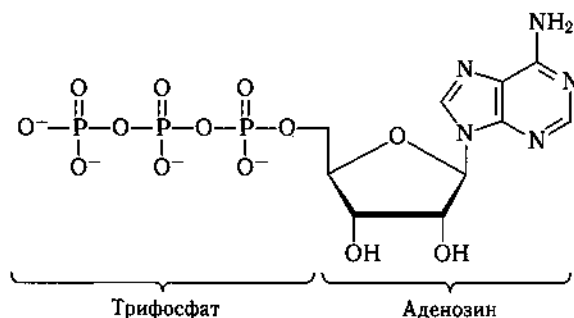


Рис. 32.4. Структурная формула АТФ⁴⁻

Другой важный фотохимический процесс — зрение. Первой стадией механизма зрения является поглощение видимого света белковым комплексом родопсином, который включает белок опсин и связанный с ним хромофор¹ ретиналь. Под действием света происходит изомеризация ретиналя из *цис*- в *транс*-форму (рис. 32.5).

В родопсине альдегидная группа —СН=О ретиналя связана с одним из аминокислотных остатков белка, поэтому поворот одного фрагмента молекулы относительно другого при изомеризации приводит к изменению пространственного строения белка и появлению биологического сигнала — формированию нервного импульса.

¹Хромофором называют молекулу или фрагмент молекулы, который поглощает видимый свет и тем самым обуславливает окраску вещества.

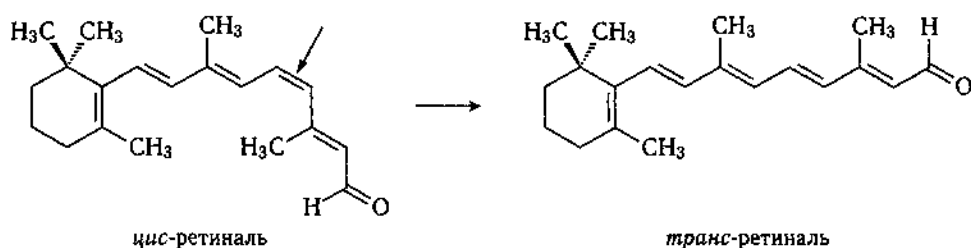
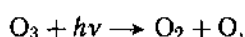
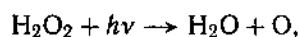


Рис. 32.5. Цис-транс-изомеризация ретиналя. Стрелкой показана двойная связь, конфигурация которой меняется в ходе реакции

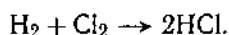
Под действием света происходят и превращения простых молекул — фотодиссоциация озона:



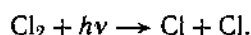
разложение перекиси водорода:



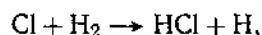
синтез хлороводорода:



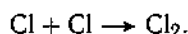
Остановимся подробнее на последней реакции. В темноте, без нагревания, водород и хлор не реагируют друг с другом, так как энергетический барьер этой реакции довольно велик. Для того, чтобы она началась, необходимо разложить на атомы одну из реагирующих молекул. Энергия связи в молекуле H_2 равна 436 кДж/моль, тогда как в Cl_2 — всего 242 кДж/моль. Благодаря этому молекулярный хлор поглощает свет в видимом и ближнем УФ-диапазоне (330–410 нм), что вызывает его диссоциацию на атомы:



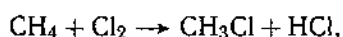
Данная реакция инициирует длинную цепь последовательных реакций, в каждой из которых появляется активная частица — атом H или атом Cl, инициирующая начало последующей стадии, в которой образуется другая активная частица:



Эта последовательность — развитие цепи — может повторяться очень большое число раз, до миллионов. Реакции такого типа называют *цепными*. Цепная реакция обрывается при столкновении активных частиц между собой:



По аналогичному механизму протекают реакции хлора с предельными углеводородами и их производными, например:



В принципе, любое вещество может поглотить свет и вступить в фотохимическую реакцию, надо только подобрать свет подходящей длины волны и интенсивности.

Для того, чтобы свет поглотился и вещество перешло в возбужденное состояние, энергия света должна совпадать с разницей в уровнях энергии вещества, между которыми происходит переход. Энергия кванта света (фотона) связана с длиной волны λ соотношением:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (32.1a)$$

где ν — частота излучения, h — постоянная Планка, c — скорость света. Моль фотонов обладает энергией

$$E_m = \frac{hcN_A}{\lambda}. \quad (32.16)$$

В спектроскопии и в атомной физике в качестве единиц энергии используют «обратные сантиметры», см^{-1} . Энергия излучения, выраженная в обратных сантиметрах, связана с длиной волны соотношением:

$$E = \frac{1}{\lambda}. \quad (32.1b)$$

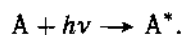
Подставив в (32.16) значения h , c , N_A и $\lambda = 1 \text{ см}$, найдем, что $1 \text{ см}^{-1} = 12 \text{ Дж/моль}$. Фотохимические реакции происходят под действием излучения длиной волны от 1000 до 100 нм, что соответствует поглощению энергии от 10^4 до 10^5 см^{-1} , т.е. от 100 до 1000 кДж/моль. Эта энергия обычно соответствует электронному возбуждению молекул.

Количество света характеризуют его интенсивностью, I , которую выражают в количестве фотонов в единицах или в молях на единицу объема в единицу времени. При такой нормировке размерность интенсивности совпадает с размерностью скорости реакции. Один моль фотонов иногда называют *эйштейном*.

§ 32.2. ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Свет — очень мощный источник энергии для химических реакций. При поглощении видимого или УФ-света вещество получает значительно большую энергию, чем при термическом возбуждении. В самом деле, свет, вызывающий химические реакции, имеет энергию от 100 до 1000 кДж/моль, т.е. от 1 до 10 эВ, в то время как тепловая энергия (kT или RT , если считать на 1 моль) при обычных температурах составляет 3–5 кДж/моль, или несколько сотых электронвольта.

Нагревание приводит к возбуждению только колебательных и вращательных уровней энергии, тогда как под действием видимого/УФ света молекула переходит в возбужденное электронное состояние:



Электронные состояния двухатомных молекул мы рассматривали в гл. 13, а здесь обсудим многоатомные молекулы. В отличие от двухатомных, многоатомные молекулы характеризуются большим числом близко расположенных энергетических уровней, на каждом из которых имеется много колебательных уровней (общее число колебаний в нелинейной молекуле из N атомов составляет $3N - 6$). Это приводит к перекрыванию энергетических уровней различных электронных состояний и появлению разнообразных электронно-колебательных переходов. Типичная

схема энергетических уровней устойчивой многоатомной молекулы представлена на рис. 32.6. Электронные состояния подразделяют на синглетные, в которых суммарный спин молекулы равен 0, и триплетные, со спином $S = 1$. Синглетные и триплетные состояния нумеруют в порядке увеличения энергии, синглетные от 0, а триплетные от 1: $S_0, S_1, S_2, \dots, T_1, T_2, \dots$. Основное состояние — почти всегда синглетное, S_0 . Если молекула находится на отдельном колебательном уровне, соответствующий набор колебательных квантовых чисел указывают верхним индексом: S_0^v , если индекс не указан, то предполагается, что молекулы находятся в тепловом равновесии и существует равновесное больцмановское распределение по колебательным уровням; при обычных температурах большинство молекул находится в основном состоянии $v = 0$.

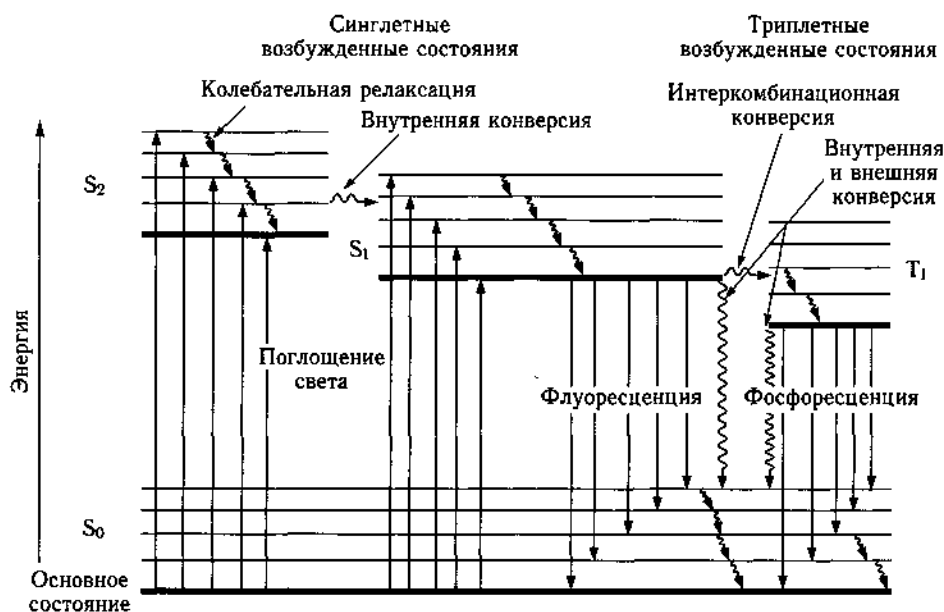


Рис. 32.6. Электронно-колебательные состояния валентно насыщенной органической молекулы и первичные фотофизические процессы

Электронно-возбужденная молекула испытывает разнообразные конкурирующие превращения. В зависимости от того, изменяется при этом ее химический состав или нет, различают *первичные фотохимические и фотофизические процессы*.

При фотофизических процессах состав вещества не изменяется, а происходят разнообразные переходы между электронными и колебательными состояниями (рис. 32.6). Часть из них сопровождается испусканием излучения, другие имеют безызлучательный характер. Конечный результат фотофизических процессов — возвращение молекулы в основное электронное состояние. К фотофизическим относятся следующие процессы.

1. *Колебательная релаксация* — безызлучательный процесс в одном электронном состоянии, который приводит к рассеиванию (диссипации) колебательной энергии по внутренним степеням свободы или передаче избыточной энергии молекулам растворителя и переходу из колебательно-возбужденного в основное коле-

бательное состояние: $S^v \rightarrow S^0$. Колебательная релаксация происходит за время 10^{-11} – 10^{-12} с.

2. *Флуоресценция* — излучательный электронный переход между состояниями одной и той же мультиплетности, например синглет–синглет. При испускании света происходит переход из возбужденного в основное электронное состояние: $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_{fl}$. Частота испускаемого света меньше или равна частоте поглощаемого в первичном процессе света: $\nu_{fl} \leq \nu$. Время жизни первого синглетного состояния S_1 , из которого происходит флуоресценция, составляет обычно 10^{-8} – 10^{-9} с.

3. *Конверсия* — безызлучательный электронный переход. Если он происходит между состояниями одинаковой мультиплетности, например $S_2^v \rightarrow S_1^{v'}$, конверсию называют *внутренней*. Общая электронно-колебательная энергия молекулы при конверсии сохраняется.

4. *Интеркомбинационная конверсия* — безызлучательный электронный переход между состояниями разной мультиплетности, например синглет–триплет, $S_1^v \rightarrow T_1^{v'}$ или $T_1^{v'} \rightarrow S_0^{v''}$.

5. *Фосфоресценция* — излучательный электронный переход между состояниями разной мультиплетности: $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu_{ph}$. Испускание света происходит с некоторой задержкой по времени, которая необходима для того, чтобы молекула за счет безызлучательных процессов перешла в триплетное состояние. Триплетные состояния живут гораздо дольше, чем синглетные: время жизни составляет 10^{-6} – 10^2 с. Согласно правилу Каша, флуоресценция (фосфоресценция) происходит с низшего возбужденного уровня, S_1 (T_1).

Поглощение света может привести к различным химическим превращениям электронно-возбужденной молекулы. Можно выделить четыре основных типа фотохимических реакций:

- 1) разложение (диссоциация) — продуктами могут быть устойчивые молекулы или активные свободные радикалы;
- 2) соединение (димеризация) — реакция, противоположная разложению;
- 3) изомеризация или перегруппировка — при этом происходит изменение пространственного расположения атомов относительно друг друга или изменение углеродного скелета органической молекулы;
- 4) перенос протона или электрона с возбужденной молекулы на другую молекулу (межмолекулярный) или с одного участка сложной молекулы на другой (внутримолекулярный). Именно перенос электрона и является первой химической стадией фотосинтеза.

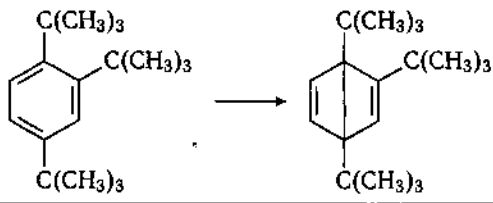
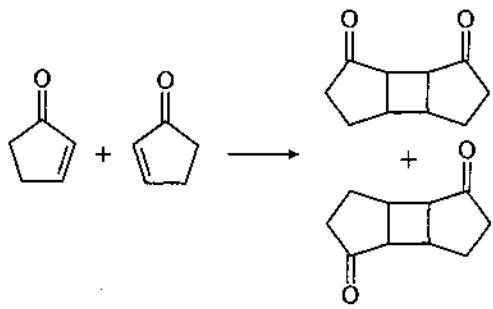
Конкретные примеры фотохимических процессов приведены в табл. 32.1.

Фотохимическое превращение может происходить только под действием того света, который поглощается веществом — в этом состоит первый закон фотохимии (Гротгус (1817), Дрепер (1830)). Рассеянный свет или непоглощенный свет, прошедший через образец, не вызывают химической реакции.

Второй закон фотохимии сформулировали Штарк и Эйнштейн (1912): *каждый поглощенный фотон вызывает возбуждение одной молекулы*. Этот закон нарушается в сильных световых полях, где происходят многоквантовые процессы и одна молекула может поглотить несколько квантов излучения.

Возбужденная молекула может вступать в различные по природе первичные процессы, которые конкурируют между собой. Эффективность конкретной фотохимической реакции характеризуют *квантовым выходом*, который показывает, какая часть

Таблица 32.1. Первичные фотохимические реакции

Название	Пример
Диссоциация на радикалы	$RCHO \rightarrow R + CHO$
Диссоциация на молекулы	$RCHO \rightarrow RH + CO$
Внутримолекулярная перегруппировка	
Изомеризация	$цис-RCH=CHR \rightarrow транс-RCH=CHR$
Отрыв атома водорода	$(C_6H_5)_2CO + RH \rightarrow (C_6H_5)_2COH + R$
Димеризация	
Внешний перенос электрона	$[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} + e^-$
Внутренний перенос электрона	Реакции типа $DBA \rightarrow D^+BA^-$ (D — донор, В — мостик, А — акцептор электрона)

электронно-возбужденных молекул подверглась химическому превращению, и равен отношению числа прореагировавших молекул к числу поглощенных фотонов:

$$\varphi = \frac{n(\text{молекул})}{n(h\nu)} \quad (32.2)$$

По значению квантового выхода все фотохимические реакции можно разбить на три группы.

1. $\varphi = 1$. В этом случае фотофизические процессы практически отсутствуют.
2. $\varphi < 1$. Такое значение квантового выхода свидетельствует о том, что часть энергии возбуждения расходуется на фотофизические процессы, а первичный фотохимический процесс приводит к устойчивым частицам, которые не вступают в последующие реакции.
3. Если же первичная реакция приводит к появлению реакционноспособных частиц, например свободных радикалов, то возможны *вторичные химические процессы*. В этом случае экспериментальные значения квантового выхода могут значительно превышать 1. Высокие значения квантового выхода ($\varphi > 1$) свидетельствуют о про-

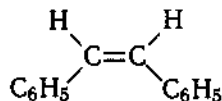
течении цепной реакции. Например, для описанной выше фотохимической реакции водорода с хлором квантовый выход составляет 10^4 – 10^6 . Квантовые выходы некоторых фотохимических реакций в газовой фазе и в растворе приведены в табл. 32.2.

Таблица 32.2. Квантовые выходы некоторых фотохимических реакций

Реакция	Условия	Длина волны, нм (поглощающее вещество)	Квантовый выход
$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$	газовая фаза	300–500 (Cl_2)	10^4 – 10^6
$\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$	—//—	400–436 (Cl_2)	10^3
$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$	—//—	500–578 (Br_2)	0–2
$3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$	—//—	207–254 (O_2)	2
$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	—//—	172 (O_2)	1
$(\text{CH}_3)_2\text{CO} \rightarrow \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_6$	—//—	313 (ацетон)	0,2
$2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	раствор в H_2O	275–366 (H_2O)	20–500
$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	—//—	185–230 (CH_3COOH)	0,5

Квантовый выход в первичном процессе зависит только от длины волны излучения. Из-за вторичных процессов экспериментально наблюдаемый квантовый выход может зависеть и от концентраций реагирующих веществ.

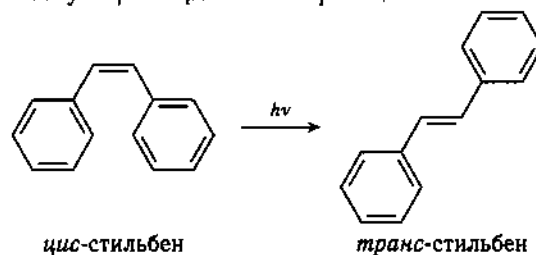
Рассмотрим в качестве примера конкурирующие процессы, происходящие при фотовозбуждении *цис*-стильбена (*цис*-1,2-дифенилэтилена):



Упрощенная схема электронных состояний стильбена и его изомера — дигидрофенантрена, приведена на рис. 32.7. Для каждого электронного состояния показана потенциальная кривая — зависимость электронной энергии от внутренней координаты; для стильбена роль такой координаты играет угол поворота относительно линии, соединяющей атомы углерода при двойной связи. Электронные состояния S_0 и S_1 — общие для *цис*- и *транс*-изомера.

При поглощении УФ-излучения (длина волны около 300 нм, она зависит от наличия и типа растворителя) *цис*-стильбен переходит в возбужденное состояние S_1 . Флуоресценцией обладает только *транс*-форма стильбена (это — экспериментальный факт), поэтому в возбужденном состоянии *цис*-формы конкурируют два процесса.

1. Безызлучательный переход в состояние S_0 (общая вероятность 70%), где с равной вероятностью происходит релаксация в *цис*- или *транс*-форму. Последнее означает фотохимическую *цис*–*транс*-изомеризацию:



Квантовый выход такого процесса составляет $0,7 \cdot 0,5 = 0,35 = 35\%$.

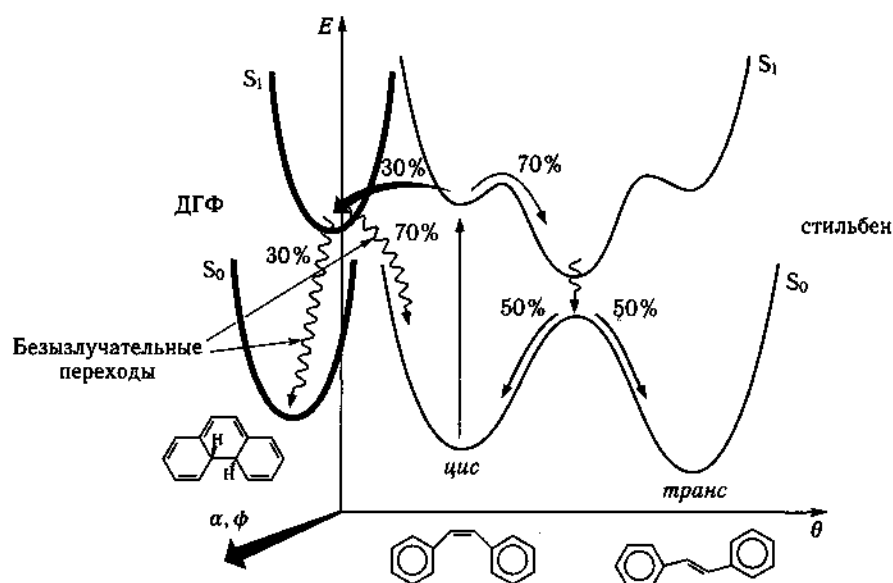
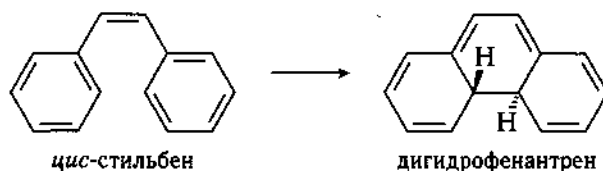


Рис. 32.7. Конкурирующие фотохимические и фотофизические процессы, происходящие при поглощении УФ-света *цис*-стильбеном

2. С вероятностью 30% из S_1 -состояния стильбена происходит безызлучательный переход в S_1 -состояние его изомера — дигидрофенантрена (ДГФ):



В этой реакции дополнительный цикл образуется за счет новой связи между атомами углерода соседних бензольных колец. Из возбужденного состояния ДГФ возможна безызлучательная внутренняя конверсия в его же S_0 -состояние (30%) или в основное электронное состояние *цис*-стильбена (70%). Таким образом квантовый выход изомеризации *цис*-стильбена в ДГФ путем внутримолекулярной циклизации составляет $0,3 \cdot 0,3 = 0,09 = 9\%$.

Следовательно, общий выход фотохимических реакций при поглощении УФ-излучения *цис*-стильбеном составляет по этой схеме $35 + 9 = 44\%$. Остальные 56% энергии возбуждения после ряда фотофизических процессов рассеиваются в конечном итоге в окружающую среду и переходят к молекулам растворителя.

§ 32.3. КИНЕТИКА ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Число процессов, в которые может вступать электронно-возбужденная молекула, довольно велико, но все они характеризуются разными даже по порядку величины временами и константами скорости, поэтому кинетическое исследование фотохимических реакций имеет большое значение.

Кинетическое описание фотохимических процессов основано на законе действующих масс и законах фотохимии. В начале XX в. Вант-Гофф установил, что количество вещества, которое вступило в фотохимическую реакцию, пропорционально поглощенной энергии света. Поглощение монохроматического пучка света однородной средой подчиняется закону Ламберта–Бера:

$$I = I_0 \cdot (1 - e^{-kcl}), \quad (32.3a)$$

где I_0 — интенсивность падающего света, I — интенсивность поглощенного света, k — коэффициент поглощения, l — толщина поглощающего слоя, c — молярная концентрация вещества. Этот же закон выражают в логарифмическом виде:

$$\lg \frac{I_0}{I_0 - I} = \epsilon cl. \quad (32.3b)$$

Молярный коэффициент поглощения (экстинкции) ϵ пропорционален коэффициенту k : $\epsilon = k / \ln(10)$, он зависит только от длины волны света. Величину в левой части этого уравнения называют *оптической плотностью* и обозначают буквой A (от англ. *absorbance* — поглощение). Знаменатель под знаком логарифма описывает интенсивность света, прошедшего через поглощающий слой. Отношение интенсивности прошедшего света к исходной интенсивности называют *коэффициентом пропускания*, T :

$$T = \frac{I_0 - I}{I_0}, \quad (32.4a)$$

$$A = -\lg T. \quad (32.4b)$$

Из законов Ламберта–Бера и Вант-Гоффа следует выражение для скорости первичной фотохимической реакции:

$$r = -\frac{dc}{dt} = \phi I_0 (1 - e^{-kcl}). \quad (32.5)$$

Если толщина поглощающего слоя мала, $kcl \ll 1$, то фотохимическая реакция имеет первый порядок по реагенту:

$$r = (\phi I_0 kl) \cdot c. \quad (32.6)$$

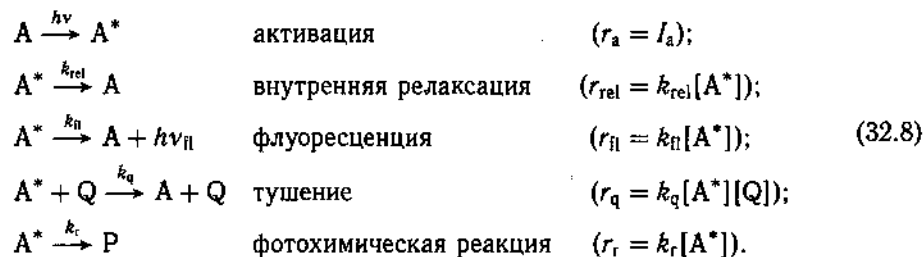
Если же толщина поглощающего света велика, $kcl \gg 1$, то весь свет поглощается и скорость реакции определяется только величиной I_0 , т. е. реакция имеет нулевой порядок по реагенту:

$$r = \phi I_0. \quad (32.7)$$

где ϕ — квантовый выход реакции. Нулевой порядок по реагенту — одна из отличительных особенностей фотохимических реакций.

Используя полученные кинетические закономерности, сравним скорости конкурирующих процессов, в которые может вступать электронно-возбужденная молекула. Рассмотрим кинетическую схему, включающую помимо активации различные физические и химические каналы релаксации — безызлучательную внутреннюю релаксацию, флуоресценцию, релаксацию при столкновении с другой молекулой

(тушение) и, наконец, собственно химическую реакцию (в скобках указаны скорости соответствующих процессов):



Концентрация молекул A^* в электронно-возбужденном состоянии мала, и к ней можно применить квазистационарное приближение:

$$\frac{d[\text{A}^*]}{dt} = r_a - r_{\text{rel}} - r_{\text{fl}} - r_q - r_r = 0. \quad (32.9)$$

Из (32.8) и (32.9) находим концентрацию активных молекул и подставляем ее в выражение для скорости фотохимической реакции:

$$r_r = k_r[\text{A}^*] = \frac{k_r I_a}{k_r + k_{\text{rel}} + k_{\text{fl}} + k_q[\text{Q}]}. \quad (32.10a)$$

Поделив скорость на интенсивность поглощенного света, найдем квантовый выход первичной химической реакции:

$$\varphi_r = \frac{r_r}{I_a} = \frac{k_r}{k_r + k_{\text{rel}} + k_{\text{fl}} + k_q[\text{Q}]}. \quad (32.10б)$$

Аналогичное выражение получается для квантового выхода флуоресценции:

$$\varphi_{\text{fl}} = \frac{r_{\text{fl}}}{I_a} = \frac{k_{\text{fl}}}{k_r + k_{\text{rel}} + k_{\text{fl}} + k_q[\text{Q}]} \quad (32.10в)$$

и остальных конкурирующих процессов. Уравнения (32.10а)–(32.10в) называют *уравнением Штерна–Фольмера*. В отсутствие тушения и химической реакции квантовый выход флуоресценции определяется конкуренцией излучательного и безызлучательного процессов — флуоресценции и электронно-колебательной релаксации:

$$\varphi_{\text{fl}} = \frac{k_{\text{fl}}}{k_{\text{rel}} + k_{\text{fl}}}. \quad (32.11)$$

Оба процесса протекают параллельно и имеют первый порядок по A^* , поэтому среднее время жизни электронно-возбужденных молекул обратно пропорционально сумме соответствующих констант скорости:

$$\tau = \frac{1}{k_{\text{rel}} + k_{\text{fl}}}. \quad (32.12)$$

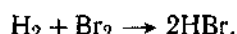
Измерив экспериментально время жизни и выход флуоресценции, с помощью выражений (32.11) и (32.12) находят константы скорости k_{fl} и k_{rel} . Поделив (32.10б) на

(32.10в), получим выражение, с помощью которого можно определить константу скорости фотохимической реакции:

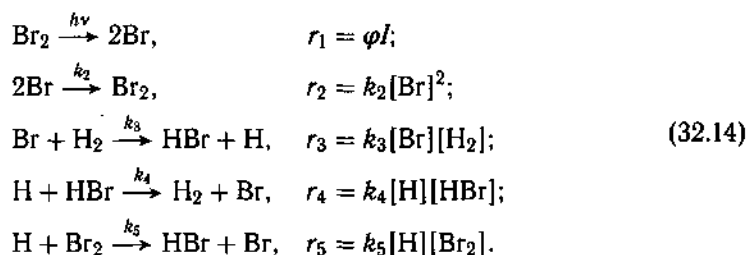
$$k_r = k_{II} \frac{\varphi_r}{\varphi_{II}}. \quad (32.13)$$

Наконец, измерив зависимость квантового выхода флуоресценции от концентрации тушителя, по формуле (32.10в) рассчитывают константу скорости тушения k_q .

Мы изучили кинетику первичных процессов. Применим законы фотохимической кинетики к сложной радикальной реакции, включающей вторичные процессы, — синтезу бромоводорода из простых веществ:



Для этой реакции предложен следующий цепной механизм (справа записаны выражения для скорости соответствующей стадии). Она начинается с фотодиссоциации молекулярного брома на атомы, развивается через три радикальные стадии (3–5) и обрывается при столкновении атомов брома (стадия 2):



В этой кинетической схеме — две активные частицы, концентрации которых квазистационарны: Br и H. Из условий квазистационарности

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Br}]}{dt} &= 2r_1 - 2r_2 - r_3 + r_4 + r_5 = 0, \\ \frac{d[\text{H}]}{dt} &= r_3 - r_4 - r_5 = 0 \end{aligned} \quad (32.15)$$

можно найти концентрации Br и H

$$\begin{aligned} r_1 &= r_2, & [\text{Br}] &= \left(\frac{\varphi I}{k_2}\right)^{1/2}; \\ r_3 &= r_4 + r_5, & [\text{H}] &= \frac{k_3[\text{Br}][\text{H}_2]}{k_4[\text{HBr}] + k_5[\text{Br}_2]} \end{aligned} \quad (32.16)$$

и подставить их в выражение для скорости образования бромоводорода:

$$r = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{1}{2} (r_3 - r_4 + r_5) = r_5 = \frac{k_3 k_5 (\varphi I / k_2)^{1/2} [\text{H}_2]}{k_5 + k_4 \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}. \quad (32.17)$$

Это выражение интересно тем, что благодаря сложному цепному механизму скорость зависит от концентраций не только реагентов, но и продукта реакции. Оче-

видно, что выражение (32.17) не подчиняется степенному закону действующих масс (28.46) для сложных реакций. Выражение (32.17) можно упростить. В начале реакции, когда концентрация HBr еще мала, в знаменателе можно пренебречь слагаемым, содержащим $[\text{HBr}]$:

$$r = k_3(\varphi I/k_2)^{1/2}[\text{H}_2], \quad (32.18)$$

тогда реакция имеет чистый первый порядок. Зависимость скорости реакции от $I^{1/2}$ свидетельствует о том, что механизм включает реакции фотодиссоциации.

В заключение, отметим некоторые принципиальные отличия реакций, инициируемых светом, от обычных темновых реакций с термической активацией. Во-первых, в термических реакциях участвуют молекулы с равновесным распределением по энергии, при этом доля молекул, обладающих достаточным запасом энергии для преодоления энергетического барьера реакции регулируется только температурой. В фотохимических реакциях степень возбуждения зависит, в первую очередь от характеристик светового излучения — интенсивности, которая определяет число возбужденных молекул, и длины волны, которая задает энергию возбуждения. Таким образом, в фотохимических реакциях — совершенно другие управляющие параметры, чем в термических.

Во-вторых, фотохимические реакции могут идти по принципиально иным путям, чем термические, за счет того, что свет переводит молекулу в возбужденные электронные состояния, которые недоступны при обычном термическом воздействии. Термические реакции происходят в основном электронном состоянии. Число химических и физических процессов, доступных для электронно-возбужденной молекулы, довольно велико, поэтому фотохимические реакции обычно происходят по нескольким каналам и характеризуются большим числом побочных продуктов, чем термические.

Кинетика фотохимических реакций, как и термических, описывается законом действующих масс. Отличие от обычных реакций с термическим возбуждением состоит в том, что скорость первичных фотохимических процессов не зависит от концентрации исходного вещества, а определяется только интенсивностью поглощенного света (см. (32.7)). Квантовый выход первичных фото процессов практически не зависит от температуры.

Коротко о главном

1. Действие света — один из основных способов инициирования химических реакций. Свет позволяет получать вещества, которые не могут образоваться при обычном термическом возбуждении.
2. Фотохимические реакции происходят из возбужденных электронных состояний молекул. Кроме фотохимических возможны конкурирующие им фотофизические процессы (электронные переходы и релаксация) — как излучательные, так и безызлучательные.
3. Квантовый выход характеризует число прореагировавших молекул в расчете на один квант поглощенного излучения. Он не зависит от температуры.
4. Скорость первичных фотохимических реакций не зависит от концентрации вещества и температуры, а определяется только интенсивностью поглощенного света.

Основные формулы

1. Энергия моля квантов света:

$$E = \frac{N_A h c}{\lambda}, \quad 1 \text{ см}^{-1} = 12 \text{ Дж/моль.}$$

2. Квантовый выход:

$$\varphi = \frac{N(\text{молекул})}{N(h\nu)};$$

$$I = I_0 \cdot (1 - e^{-kcl})$$

— закон Ламберта–Бера;

$$r = \varphi I_0$$

— скорость фотохимической реакции;

$$\varphi_r = \frac{r_r}{I_a} = \frac{k_r}{k_r + k_{rel} + k_{fl} + k_q[Q]} \quad \text{— квантовый выход фотохимической реакции;}$$

$$\varphi_{fl} = \frac{r_{fl}}{I_a} = \frac{k_{fl}}{k_r + k_{rel} + k_{fl} + k_q[Q]} \quad \text{— квантовый выход флуоресценции.}$$

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П.1. Универсальные физические постоянные (СИ)

Название	Символ	Значение	Размерность
Скорость света	c	$2,998 \cdot 10^8$	$\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$
Элементарный заряд	e	$1,602 \cdot 10^{-19}$	Кл
Постоянная Авогадро	N_A	$6,022 \cdot 10^{23}$	моль^{-1}
Постоянная Фарадея	$F = eN_A$	96485	$\text{Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$
Постоянная Больцмана	k_B	$1,381 \cdot 10^{-23}$	$\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1}$
Газовая постоянная	$R = k_B N_A$	8,3145	$\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
Постоянная Планка	h	$6,626 \cdot 10^{-34}$	$\text{Дж} \cdot \text{с}$
	$\hbar = h/(2\pi)$	$1,055 \cdot 10^{-34}$	$\text{Дж} \cdot \text{с}$
Атомная единица массы	а.е.м.	$1,661 \cdot 10^{-27}$	кг
Масса электрона	m_e	$9,109 \cdot 10^{-31}$	кг
Масса протона	m_p	$1,673 \cdot 10^{-27}$	кг
Масса нейтрона	m_n	$1,675 \cdot 10^{-27}$	кг
Электрическая постоянная	ϵ_0	$8,854 \cdot 10^{-12}$	$\text{Дж}^{-1} \cdot \text{Кл}^2 \cdot \text{м}^{-1}$
Радиус Бора	$a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/(m_e e^2)$	$5,292 \cdot 10^{-11}$	м

Таблица П.2. Приставки для обозначения масштабных коэффициентов

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

Таблица П.3. Переводные коэффициенты между различными единицами энергии

	Дж	Дж · моль ⁻¹	эВ	см ⁻¹	К
1 Дж		$6,022 \cdot 10^{23}$	$0,624 \cdot 10^{19}$	$0,504 \cdot 10^{23}$	$0,724 \cdot 10^{23}$
1 Дж · моль ⁻¹	$1,661 \cdot 10^{-24}$		$1,036 \cdot 10^{-5}$	$8,361 \cdot 10^{-2}$	0,1204
1 эВ	$1,602 \cdot 10^{-19}$	96485		8065,5	11605
1 см ⁻¹	$1,986 \cdot 10^{-23}$	11,96	$1,240 \cdot 10^{-4}$		1,439
1 К	$1,381 \cdot 10^{-23}$	8,306	$0,862 \cdot 10^{-4}$	0,6950	

Таблица П.4а. Константы диссоциации кислот в водном растворе при 25 °С

Кислота	Формула	K_a	pK_a
Неорганические кислоты			
Азидоводородная	HN_3	$2,4 \cdot 10^{-5}$	4,6
Азотистая	HNO_2	$4,5 \cdot 10^{-4}$	3,3
Азотная	HNO_3	$4,4 \cdot 10^1$	-1,6
Бромноватистая	HOBr	$2,1 \cdot 10^{-9}$	8,7
Бромоводородная	HBr	$1 \cdot 10^9$	-9
Иодоводородная	HI	$1 \cdot 10^{11}$	-11
Кремниевая	H_2SiO_3	(I) $2,2 \cdot 10^{-10}$ (II) $1,6 \cdot 10^{-12}$	9,7 11,8
Марганцовая	HMnO_4	$2 \cdot 10^2$	-2,3
Мышьяковая (орто)	H_3AsO_4	(I) $5,9 \cdot 10^{-3}$ (II) $1,1 \cdot 10^{-7}$ (III) $3,9 \cdot 10^{-12}$	2,2 7,0 11,4
Селенистая	H_2SeO_3	(I) $3,5 \cdot 10^{-3}$ (II) $5 \cdot 10^{-8}$	2,5 7,3
Селеновая	H_2SeO_4	(I) $1 \cdot 10^3$ (II) $1,2 \cdot 10^{-2}$	-3,0 1,9
Селеноводородная	H_2Se	(I) $1,7 \cdot 10^{-4}$ (II) $1 \cdot 10^{-11}$	3,8 11
Серная	H_2SO_4	(I) $1 \cdot 10^3$ (II) $1,2 \cdot 10^{-2}$	-3,0 1,9
Сернистая	H_2SO_3	(I) $1,6 \cdot 10^{-2}$ (II) $6,3 \cdot 10^{-6}$	1,8 7,2
Сероводородная	H_2S	(I) $6 \cdot 10^{-8}$ (II) $1 \cdot 10^{-14}$	7,2 14
Угольная	H_2CO_3	(I) $4,5 \cdot 10^{-7}$ (II) $4,7 \cdot 10^{-11}$	6,4 10,3
Фосфористая	H_3PO_3	(I) $1,6 \cdot 10^{-2}$ (II) $6,3 \cdot 10^{-7}$	1,8 6,2

Таблица П.4а. (Продолжение)

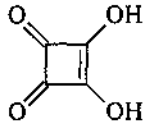
Кислота	Формула	K_a	pK_a
Неорганические кислоты			
Фосфорная (орто)	H_3PO_4	(I) $7,52 \cdot 10^{-3}$ (II) $6,31 \cdot 10^{-8}$ (III) $4,0 \cdot 10^{-13}$	2,12 7,20 12,4
Фосфорная (пиро)	$H_4P_2O_7$	(I) $1,4 \cdot 10^{-1}$ (II) $1,1 \cdot 10^{-2}$ (III) $2,1 \cdot 10^{-7}$ (IV) $4,1 \cdot 10^{-10}$	0,9 2,0 6,7 9,4
Фосфорноватистая	H_3PO_2	$7,9 \cdot 10^{-2}$	1,1
Фтороводородная	HF	$6,6 \cdot 10^{-4}$	3,2
Хлорная	$HClO_4$	$1 \cdot 10^{-10}$	-10
Хлорноватая	$HClO_3$	$1 \cdot 10^1$	-1
Хлорноватистая	$HOCl$	$5,0 \cdot 10^{-8}$	7,3
Хлороводородная	HCl	$1 \cdot 10^7$	-7
Хромовая	H_2CrO_4	(I) $1 \cdot 10^1$ (II) $3,2 \cdot 10^{-7}$	-1 6,5
Циановодородная (синильная)	HCN	$7,9 \cdot 10^{-10}$	9,1
Органические кислоты			
Акриловая	$CH_2=CHCOOH$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	4,3
Бензойная	C_6H_5COOH	$6,6 \cdot 10^{-5}$	4,2
Бензолсульфокислота	$C_6H_5SO_3H$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	0,7
Глицерин	$HOCH_2CH(OH)CH_2OH$	$1,2 \cdot 10^{-14}$	14,0
Дихлоруксусная	$CHCl_2COOH$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	1,3
Квадратная		(I) $3,3 \cdot 10^{-1}$ (II) $3,3 \cdot 10^{-4}$	0,5 3,5
Лимонная	$(HOOCCH_2)_2C(OH)COOH$	(I) $7,5 \cdot 10^{-4}$ (II) $1,7 \cdot 10^{-5}$ (III) $4,0 \cdot 10^{-7}$	3,1 4,8 6,4
Масляная	$CH_3(CH_2)_2COOH$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	4,8
Молочная	$CH_3CH(OH)COOH$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	3,9
Муравьиная	$HCOOH$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,8
<i>m</i> -Нитробензойная	$O_2NC_6H_4COOH$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	3,5
<i>o</i> -Нитробензойная	$O_2NC_6H_4COOH$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	2,2
<i>p</i> -Нитробензойная	$O_2NC_6H_4COOH$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	3,4

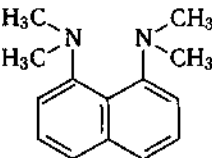
Таблица П.4а. (Окончание)

Кислота	Формула	K_a	pK_a
Органические кислоты			
Пикриновая (2,4,6-тринитрофенол)	$(O_2N)_3C_6H_2OH$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	0,7
Пропионовая	CH_3CH_2COOH	$1,3 \cdot 10^{-5}$	4,9
Салициловая (о-гидроксibenзойная)	$HOOC_6H_4COOH$	(I) $1,0 \cdot 10^{-3}$ (II) $1,5 \cdot 10^{-14}$	3,0 13,8
Трифторметансульфокислота	CF_3SO_3H	$1,0 \cdot 10^{13}$	-13
Трифторуксусная	CF_3COOH	1,0	0,0
Трихлоруксусная	CCl_3COOH	$1,7 \cdot 10^{-1}$	0,8
Уксусная	CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,7
Фенол	C_6H_5OH	$1,0 \cdot 10^{-10}$	10,0
Фторуксусная	CH_2FCOOH	$2,5 \cdot 10^{-3}$	2,6
Хлоруксусная	$CH_2ClCOOH$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,9
Щавелевая	$HOOC-COOH$	(I) $5,4 \cdot 10^{-2}$ (II) $5,4 \cdot 10^{-5}$	1,3 4,3
Этанол	C_2H_5OH	$1 \cdot 10^{-16}$	16
Этантиол	C_2H_5SH	$2,5 \cdot 10^{-11}$	10,6
Этиленгликоль	$HOCH_2CH_2OH$	$6,6 \cdot 10^{-15}$	14,2

Таблица П.4б. Константы диссоциации оснований в водном растворе при 25 °С

Основание	Формула	K_b	pK_b
Неорганические основания			
Аммиак (гидроксид аммония)	NH_3 (NH_4OH)	$1,79 \cdot 10^{-5}$	4,75
Гидразин	H_2NNH_2	$1,2 \cdot 10^{-6}$	5,9
Гидроксид бария	$Ba(OH)_2$	$2,3 \cdot 10^{-1}$	0,6
Гидроксид кальция	$Ca(OH)_2$	(II) $4,3 \cdot 10^{-2}$	1,4
Гидроксид лития	$LiOH$	$6,8 \cdot 10^{-1}$	0,2
Гидроксид магния	$Mg(OH)_2$	(II) $2,5 \cdot 10^{-3}$	2,6
Гидроксид меди (II)	$Cu(OH)_2$	(II) $3,4 \cdot 10^{-7}$	6,5
Гидроксид хрома (III)	$Cr(OH)_3$	(III) $1,0 \cdot 10^{-10}$	10
Гидроксид цинка	$Zn(OH)_2$	(II) $4 \cdot 10^{-5}$	4,4
Органические основания			
Анилин	$C_6H_5NH_2$	$3,8 \cdot 10^{-10}$	9,4
Ацетамид	CH_3CONH_2	$3,0 \cdot 10^{-14}$	13,5
Бутиламин	$CH_3(CH_2)_3NH_2$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	3,4

Таблица П.46. (Окончание)

Основание	Формула	K_b	pK_b
Органические основания			
Гуанидин	$(NH_2)_2C=NH$	0,5	0,3
Дифениламин	$(C_6H_5)_2NH$	$6,7 \cdot 10^{-14}$	13,2
Диэтиламин	$(C_2H_5)_2NH$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	3,1
N-Метиланилин	$C_6H_5NHCH_3$	$7,8 \cdot 10^{-10}$	9,1
Пиперидин	$(CH_2)_5NH$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	3,0
Пиридин	C_5H_5N	$1,7 \cdot 10^{-9}$	8,8
Пирролидин	$(CH_2)_4NH$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	2,8
Пропиламин	$CH_3(CH_2)_2NH_2$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	3,5
Протонная губка		$2,3 \cdot 10^{-2}$	1,6
Триметиламин	$(CH_3)_3N$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,2
2,2,2-Трифторэтиламин	$CF_3CH_2NH_2$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	5,7
Триэтиламин	$(C_2H_5)_3N$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	3,1
Этаноламин	$HOCH_2CH_2NH_2$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	4,5
Этиламин	$C_2H_5NH_2$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	3,3
Этилендиамин	$H_2NCH_2CH_2NH_2$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	3,9

Источники:

Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. — Л.: Химия, 1978.

<http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/acidity.htm>.<http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/acidity2.htm>.<http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/basicity.htm>.

Таблица П.5. Произведения растворимости малорастворимых веществ при 25 °С

Вещество	ПР	Вещество	ПР
$AgBrO_3$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$AgBr$	$5,3 \cdot 10^{-13}$
$AgClO_2$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$
$AgClO_3$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	Ag_2SO_3	$1,5 \cdot 10^{-14}$
$AgCN$	$1,4 \cdot 10^{-16}$	Ag_2SO_4	$1,6 \cdot 10^{-5}$
$Ag_2O (Ag^+, OH^-)$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$Al(OH)_3 (Al^{3+}, 3OH^-)$	$1,0 \cdot 10^{-32}$
$AgCH_3COO$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$(AlOH^{2+}, 2OH^-)$	$1,0 \cdot 10^{-23}$
$AgIO_3$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	$BaCO_3$	$4,0 \cdot 10^{-10}$
$AgNO_2$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	BaF_2	$1,1 \cdot 10^{-6}$
$AgCl$	$1,78 \cdot 10^{-10}$	$Ba(OH)_2$	$5,0 \cdot 10^{-3}$

Таблица П.5. (Окончание)

Вещество	ПР	Вещество	ПР
$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	$6,0 \cdot 10^{-39}$	KClO_4	$1,1 \cdot 10^{-2}$
BaSO_3	$8,0 \cdot 10^{-7}$	K_2PtCl_4	$8,0 \cdot 10^{-3}$
BaSO_4	$1,1 \cdot 10^{-10}$	K_2PtCl_6	$1,1 \cdot 10^{-4}$
CaCO_3	$3,8 \cdot 10^{-9}$	K_2PtF_6	$2,9 \cdot 10^{-5}$
CaF_2	$4,0 \cdot 10^{-11}$	LiF	$1,7 \cdot 10^{-3}$
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	LiOH	$4,0 \cdot 10^{-2}$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2,0 \cdot 10^{-29}$	MgCO_3	$2,1 \cdot 10^{-5}$
CaSO_3	$3,2 \cdot 10^{-7}$	MgF_2	$6,5 \cdot 10^{-9}$
CaSO_4	$2,5 \cdot 10^{-5}$	MgSO_3	$3,0 \cdot 10^{-3}$
CsBrO_3	$2,0 \cdot 10^{-2}$	MnC_2O_4	$5,0 \cdot 10^{-6}$
CsClO_3	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$\text{Mn}(\text{OH})_2 (\text{Mn}^{2+}, 2\text{OH}^-)$	$1,9 \cdot 10^{-13}$
CsClO_4	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$(\text{MnOH}^+, \text{OH}^-)$	$1,5 \cdot 10^{-9}$
CuCl	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$\text{Na}_3\text{AlF}_6 (3\text{Na}^+, \text{AlF}_6^{3-})$	$4,1 \cdot 10^{-10}$
CuBr	$5,3 \cdot 10^{-9}$	NaIO_4	$3,0 \cdot 10^{-3}$
CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$\text{Ni}(\text{CN})_2$	$3,0 \cdot 10^{-23}$
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	NiCO_3	$1,3 \cdot 10^{-7}$
Cu_2S	$2,5 \cdot 10^{-48}$	NiC_2O_4	$4,0 \cdot 10^{-10}$
$\text{Cu}(\text{OH})_2 (\text{Cu}^{2+}, 2\text{OH}^-)$	$2,2 \cdot 10^{-20}$	$\text{NiS}(\alpha)$	$3,2 \cdot 10^{-19}$
$(\text{CuOH}^+, \text{OH}^-)$	$2,2 \cdot 10^{-13}$	$\text{NiS}(\beta)$	$1,0 \cdot 10^{-24}$
FeCO_3	$3,5 \cdot 10^{-11}$	$\text{NiS}(\gamma)$	$2,0 \cdot 10^{-26}$
$\text{Fe}(\text{OH})_2 (\text{Fe}^{2+}, 2\text{OH}^-)$	$8,0 \cdot 10^{-16}$	PbF_2	$2,7 \cdot 10^{-8}$
$(\text{FeOH}^+, \text{OH}^-)$	$3,0 \cdot 10^{-10}$	PbCl_2	$1,6 \cdot 10^{-5}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{Fe}^{3+}, 3\text{OH}^-)$	$6,3 \cdot 10^{-38}$	PbBr_2	$9,1 \cdot 10^{-6}$
$(\text{FeOH}^{2+}, 2\text{OH}^-)$	$5,0 \cdot 10^{-27}$	PbI_2	$1,1 \cdot 10^{-9}$
FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$	$\text{PbO}_2 (\text{Pb}^{4+}, 4\text{OH}^-)$	$3,0 \cdot 10^{-66}$
$\text{FeS}_2 (\text{Fe}^{2+}, \text{S}_2^{2-})$	$6,3 \cdot 10^{-31}$	PbSO_4	$1,6 \cdot 10^{-8}$
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{Hg}_2^{2+}, 2\text{Cl}^-)$	$1,3 \cdot 10^{-18}$	ZnCO_3	$1,5 \cdot 10^{-11}$
$\text{Hg}_2\text{Br}_2 (\text{Hg}_2^{2+}, 2\text{Br}^-)$	$5,8 \cdot 10^{-23}$	ZnC_2O_4	$2,8 \cdot 10^{-8}$
$\text{Hg}_2\text{I}_2 (\text{Hg}_2^{2+}, 2\text{I}^-)$	$4,5 \cdot 10^{-29}$	$\text{Zn}(\text{OH})_2 (\text{Zn}^{2+}, 2\text{OH}^-)$	$1,2 \cdot 10^{-17}$
$\text{Hg}_2\text{O} (\text{Hg}_2^{2+}, 2\text{OH}^-)$	$1,6 \cdot 10^{-23}$	$(\text{ZnOH}^+, \text{OH}^-)$	$3,0 \cdot 10^{-13}$
$\text{HgO} (\text{Hg}^{2+}, 2\text{OH}^-)$	$3,0 \cdot 10^{-26}$	$\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$	$2,0 \cdot 10^{-8}$
$\text{Hg}_2\text{S} (\text{Hg}_2^{2+}, \text{S}^{2-})$	$1,0 \cdot 10^{-47}$	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	$9,1 \cdot 10^{-33}$
$\text{K}_3\text{AlF}_6 (3\text{K}^+, \text{AlF}_6^{3-})$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$\text{ZnS} (\text{сфалерит})$	$1,6 \cdot 10^{-24}$
$\text{KBF}_4 (\text{K}^+, \text{BF}_4^-)$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$\text{ZnS} (\text{вюрцит})$	$2,5 \cdot 10^{-22}$

Таблица П.6а. Стандартные электродные потенциалы в водной среде при 25°C и 1 атм (в порядке возрастания потенциала)

Полуреакция	E° , В	Полуреакция	E° , В
$\text{Sr}^{+} + e = \text{Sr}$	-4,10	$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	-0,744
$\text{Li}^{+} + e = \text{Li}$	-3,04	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Ni} + 2\text{OH}^{-}$	-0,72
$\text{Rb}^{+} + e = \text{Rb}$	-2,98	$\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Pb} + 2\text{OH}^{-}$	-0,580
$\text{K}^{+} + e = \text{K}$	-2,93	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + e = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^{-}$	-0,56
$\text{Cs}^{+} + e = \text{Cs}$	-2,92	$\text{S} + 2e = \text{S}^{2-}$	-0,47627
$\text{Ba}^{2+} + 2e = \text{Ba}$	-2,912	$\text{Fe}^{3+} + 2e = \text{Fe}$	-0,447
$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	-2,868	$2\text{S} + 2e = \text{S}_2^{2-}$	-0,42836
$\text{Na}^{+} + e = \text{Na}$	-2,71	$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	-0,403
$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Mg} + 2\text{OH}^{-}$	-2,69	$\text{Ti}^{3+} + e = \text{Ti}^{2+}$	-0,368
$\text{Ce}^{3+} + 3e = \text{Ce}$	-2,483	$\text{PbI}_2 + 2e = \text{Pb} + 2\text{I}^{-}$	-0,365
$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	-2,372	$\text{PbSO}_4 + 2e = \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,3588
$\text{AlF}_6^{3-} + 3e = \text{Al} + 6\text{F}^{-}$	-2,069	$\text{PbCl}_2 + 2e = \text{Pb} + 2\text{Cl}^{-}$	-0,2675
$\text{Be}^{2+} + 2e = \text{Be}$	-1,847	$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	-0,257
$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	-1,662	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Cu} + 2\text{OH}^{-}$	-0,222
$\text{Ti}^{2+} + 2e = \text{Ti}$	-1,63	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^{+} + 2e = \text{HCOOH}$	-0,199
$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Mn} + 2\text{OH}^{-}$	-1,56	$\text{AgI} + e = \text{Ag} + \text{I}^{-}$	-0,15224
$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	-1,185	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^{-}$	-0,146
$\text{V}^{3+} + 2e = \text{V}$	-1,175	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	-0,1262
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^{-}$	-0,93	$\text{Hg}_2\text{I}_2 + 2e = 2\text{Hg} + 2\text{I}^{-}$	-0,0405
$\text{Cr}^{2+} + 2e = \text{Cr}$	-0,913	$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$	-0,037
$2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^{-}$	-0,8277	$\text{AgCN} + e = \text{Ag} + \text{CN}^{-}$	-0,017
$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}(\text{Hg})$	-0,7628	$2\text{H}^{+} + 2e = \text{H}_2$	0,00000
$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-0,7618	$\text{NO}_3^{-} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{NO}_2^{-} + 2\text{OH}^{-}$	+0,01



Таблица П.6а. (Окончание)

Полуреакция	E° , В	Полуреакция	E° , В
$\text{AgBr} + e = \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0,07133	$\text{MnO}_4^- + e = \text{MnO}_4^{2-}$	+0,558
$\text{AgSCN} + e = \text{Ag} + \text{SCN}^-$	+0,08951	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,595
$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	+0,0977	$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,60
$\text{Hg}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{Hg} + 2\text{OH}^-$	+0,123	$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	+0,61
$\text{Hg}_2\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Hg} + 2\text{Br}^-$	+0,13923	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{O}_2$	+0,695
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{S}(\text{aq.})$	+0,142	$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	+0,761
$\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 4e = 4\text{Ag} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,1478	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$\text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{IO}^- + 4\text{OH}^-$	+0,15	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	+0,7996
$\text{Mn}(\text{OH})_3 + e = \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	+0,15	$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	+0,851
$\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$	+0,153	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,085
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,172	$\text{Br}_2(\text{aq.}) + 2e = 2\text{Br}^-$	+1,0873
$\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,22233	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{PbO} + 2\text{OH}^-$	+0,247	$\text{Cl}_2(\text{r.}) + 2e = 2\text{Cl}^-$	+1,35827
$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	+0,26	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,423
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0,26808	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,455
$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	+0,3419	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e = \frac{1}{2}\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,482
$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	+0,342	$\text{Mn}^{3+} + e = \text{Mn}^{2+}$	+1,5415
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^-$	+0,401	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,679
$\text{Ag}_2\text{CO}_3 + 2e = 2\text{Ag} + \text{CO}_3^{2-}$	+0,47	$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,6913
$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{I}^- + 2\text{OH}^-$	+0,485	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,776
$\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}$	+0,521	$\text{F}_2 + 2e = 2\text{F}^-$	+2,866
$\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^-$	+0,5355	$\text{XeF} + e = \text{Xe} + \text{F}^-$	+3,4
$\text{I}_3^- + 2e = 3\text{I}^-$	+0,536		



Таблица П.66. Стандартные электродные потенциалы в водной среде при 25 °С и 1 атм (в алфавитном порядке)

Полуреакция	E° , В	Полуреакция	E° , В
$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	+0,7996	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cr}$	-0,913
$\text{Ag}_2\text{CO}_3 + 2e = 2\text{Ag} + \text{CO}_3^{2-}$	+0,47	$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	-0,744
$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	+0,342	$\text{Cs}^+ + e = \text{Cs}$	-2,92
$\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 4e = 4\text{Ag} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,1478	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0,222
$\text{AgBr} + e = \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0,07133	$\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}$	+0,521
$\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,22233	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	+0,3419
$\text{AgCN} + e = \text{Ag} + \text{CN}^-$	-0,017	$\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$	+0,153
$\text{AgI} + e = \text{Ag} + \text{I}^-$	-0,15224	$\text{F}_2 + 2e = 2\text{F}^-$	+2,866
$\text{AgSCN} + e = \text{Ag} + \text{SCN}^-$	+0,08951	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + e = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,56
$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	-1,662	$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0,447
$\text{AlF}_6^{3-} + 3e = \text{Al} + 6\text{F}^-$	-2,069	$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$	-0,037
$\text{Ba}^{2+} + 2e = \text{Ba}$	-2,912	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$\text{Be}^{2+} + 2e = \text{Be}$	-1,847	$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$	0,00000
$\text{Br}_2(\text{aq.}) + 2e = 2\text{Br}^-$	+1,0873	$2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,8277
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	+0,761	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,776
$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	+0,61	$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	+0,851
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e = 1/2\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,482	$\text{Hg}_2\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Hg} + 2\text{Br}^-$	+0,13923
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,423	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0,26808
$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	-2,868	$\text{Hg}_2\text{I}_2 + 2e = 2\text{Hg} + 2\text{I}^-$	-0,0405
$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	-0,403	$\text{Hg}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{Hg} + 2\text{OH}^-$	+0,123
$\text{Ce}^{3+} + 3e = \text{Ce}$	-2,483	$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	+0,0977
$\text{Cl}_2(\text{r.}) + 2e = 2\text{Cl}^-$	+1,35827	$\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^-$	+0,5355
$\text{CO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{HCOOH}$	-0,199	$\text{I}_3^- + 2e = 3\text{I}^-$	+0,536

Таблица П.66. (Окончание)

Полуреакция	E° , В	Полуреакция	E° , В
$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{I}^- + 2\text{OH}^-$	+0,485	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
$\text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{IO}^- + 4\text{OH}^-$	+0,15	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	-0,1262
$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	+0,26	$\text{PbCl}_2 + 2e = \text{Pb} + 2\text{Cl}^-$	-0,2675
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,085	$\text{PbI}_2 + 2e = \text{Pb} + 2\text{I}^-$	-0,365
$\text{K}^+ + e = \text{K}$	-2,93	$\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Pb} + 2\text{OH}^-$	-0,580
$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	-3,04	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,455
$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Mg} + 2\text{OH}^-$	-2,69	$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{PbO} + 2\text{OH}^-$	+0,247
$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	-2,372	$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,6913
$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Mn} + 2\text{OH}^-$	-1,56	$\text{PbSO}_4 + 2e = \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,3588
$\text{Mn}(\text{OH})_3 + e = \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	+0,15	$\text{Rb}^+ + e = \text{Rb}$	-2,98
$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	-1,185	$\text{S} + 2e = \text{S}^{2-}$	-0,47627
$\text{Mn}^{3+} + e = \text{Mn}^{2+}$	+1,5415	$2\text{S} + 2e = \text{S}_2^{2-}$	-0,42836
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,595	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{S}(\text{aq.})$	+0,142
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,679	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,172
$\text{MnO}_4^- + e = \text{MnO}_4^{2-}$	+0,558	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,60	$\text{Sr}^+ + e = \text{Sr}$	-4,10
$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	-2,71	$\text{Ti}^{2+} + 2e = \text{Ti}$	-1,63
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	-0,72	$\text{Ti}^{3+} + e = \text{Ti}^{2+}$	-0,368
$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	-0,257	$\text{V}^{2+} + 2e = \text{V}$	-1,175
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01	$\text{XeF} + e = \text{Xe} + \text{F}^-$	+3,4
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{O}_2$	+0,695	$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-0,7618
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,146	$\text{Zn}^{3+} + 2e = \text{Zn}(\text{Hg})$	-0,7628
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^-$	+0,401		

Таблица П.7. Канонические аминокислоты, входящие в состав белков

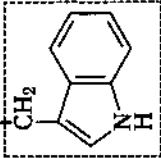
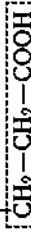
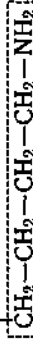
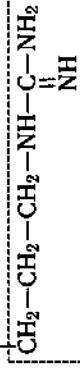
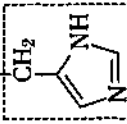
Название	Обозначение	Сокращенное название	Структура	Функциональная группа в боковой цепи	Изоэлектрическая точка
Боковая цепь H или алкил (неполярная)					
Глицин	G	Gly	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH}$ [H]	Нет	6,0
Аланин	A	Ala	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH}$ [CH ₃]	Алкил	6,0
Валин*	V	Val	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH}$ [H ₃ C-CH-CH ₃]	Алкил	6,0
Лейцин*	L	Leu	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH}$ [CH ₂ -CH-CH ₃] [CH ₃]	Алкил	6,0
Изолейцин*	I	Ile	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH}$ [H ₃ C-CH-CH ₂ CH ₃]	Алкил	6,0
Фенилаланин*	F	Phe	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH}$ [CH ₂ -C ₆ H ₅]	Ароматическая группа	5,5
Пролин	P	Pro	$\text{HN}-\text{CH}-\text{COOH}$ [H ₂ C-CH ₂]	Жесткая циклическая структура	6,3



Таблица П.7. (Продолжение)

Название	Обозначение	Сокращенное название	Структура	Функциональная группа в боковой цепи	Изоэлектрическая точка
Боковая цепь содержит —ОН					
Серин	S	Ser	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH}$ $\quad \quad \quad \boxed{\text{CH}_2-\text{OH}}$	Гидроксил	5,7
Треонин*	T	Thr	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH}$ $\quad \quad \quad \boxed{\text{HO}-\text{CH}-\text{CH}_3}$	Гидроксил	5,6
Тирозин	Y	Tyr	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH}$ $\quad \quad \quad \boxed{\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}}$	Фенольная группа —ОН	5,7
Боковая цепь содержит серу					
Цистеин	C	Cys	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH}$ $\quad \quad \quad \boxed{\text{CH}_2-\text{SH}}$	Тиол	5,0
Метионин*	M	Met	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH}$ $\quad \quad \quad \boxed{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_3}$	Сульфид	5,7
Боковая цепь содержит азот, не имеющий основного характера					
Аспарагин	N	Asp	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH}$ $\quad \quad \quad \boxed{\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2}$	Амид	5,4
Глутамин	Q	Gln	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH}$ $\quad \quad \quad \boxed{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2}$	Амид	5,7

Таблица П.7. (Окончание)

Название	Обозначение	Сокращенное название	Структура	Функциональная группа в боковой цепи	Изоэлектрическая точка
Триптофан*	W	Trp	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH}$ 	Индол	5,9
Боковая цепь — кислотная					
Аспарагиновая кислота	D	Asp	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH}$ 	Карбоксильная группа	2,8
Глутаминовая кислота	E	Glu	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH}$ 	Карбоксильная группа	3,2
Боковая цепь — основная					
Лизин*	K	Lys	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH}$ 	Аминогруппа	9,7
Аргинин*	R	Arg	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH}$ 	Гуанидино-группа	10,8
Гистидин*	H	His	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH}$ 	Имидазольное кольцо	7,6

* Незаменимые аминокислоты

Таблица П.8. Тривиальные названия некоторых веществ

Название	Формула	Название	Формула
Аммонийная селитра	NH_4NO_3	Киноварь	HgS
Алюмокалиевые квасцы	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Корунд	Al_2O_3
Английская соль	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Красная кровяная соль	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
Баритовые белила	BaSO_4	Кремнезем	SiO_2
Белая сажа	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Кристаллическая сода	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Белый графит	BN (гекс)	Медный купорос	$\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Берлинская лазурь	$\text{KFe}^{+3}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Медная лазурь	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuCO}_3$
Берголетова соль	KClO_3	Мел	CaCO_3
Болотный газ	CH_4	Нашатырный спирт	NH_4OH
Боразон	BN (куб)	Нашатырь	NH_4Cl
Бура	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Питьевая сода	NaHCO_3
Веселящий газ	N_2O	Поташ	K_2CO_3
Гашеная известь	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Пруссеновская лазурь	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
Гипс	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Свинцовые белила	$\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$
Глауберова соль	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Свинцовый купорос	PbSO_4
Двойной суперфосфат	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	Сернистый газ	SO_2
Едкий барит	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	Силикагель	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \leq 6$)
Едкий натр	NaOH	Сулема	HgCl_2
Едкое кали	KOH	Сурик	Pb_3O_4
Железный купорос	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Сусальное золото	SnS_2
Железокалиевые квасцы	$\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Сухой лед	CO_2 (тв.)
Желтая кровяная соль	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Турнбулева синь	$\text{KFe}^{+2}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
Жженая магнезия	MgO	Угарный газ	CO
Жженный гипс	$2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Углекислый газ	CO_2
Известковая селитра	$\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Фреон-12	CF_2Cl_2
Негашеная известь	CaO	Фосген	COCl_2
Калийная селитра	KNO_3	Хлорное железо	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Каломель	Hg_2Cl_2	Хромовый купорос	$\text{CrSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Кальцинированная сода	Na_2CO_3	Хромпик	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
Каменная соль	NaCl	Цементит	Fe_3C
Карборунд	SiC	Цинковый купорос	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Каустическая сода	NaOH	Чилийская селитра	NaNO_3

Таблица П.9. Технические названия некоторых смесей

Название смеси	Состав смеси
Аммиачная вода	Водный раствор NH_3
Баритовая вода	Насыщенный раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$
Бордосская жидкость	Раствор CuSO_4 в известковом молоке
Бромная вода	Водный раствор Br_2
Водяной газ	Смесь CO и H_2
Генераторный газ	Смесь CO (25% об.) и N_2 (70% об.) и CO_2 (4% об.)
Гидравлический гипс	Смесь CaSO_4 и CaO
Гипсовая вода	Насыщенный раствор CaSO_4
Гремучий газ	Смесь H_2 (2/3 объема) и O_2 (1/3 объема)
Жидкое стекло	Щелочной водный раствор Na_2SiO_3 и K_2SiO_3
Известка	Смесь $\text{Ca}(\text{OH})_2$, песка и воды
Известковая вода	Насыщенный водный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$
Известковое молоко	Суспензия $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в известковой воде
Известь венская	Смесь CaO и MgO
Иодная настойка	Раствор, содержащий 5 г I_2 , 2 г KI , 50 мл 96%-го раствора этилового спирта на каждые 50 мл воды
Купоросное масло	Концентрированный раствор H_2SO_4
Ляпис	Смесь AgNO_3 и KNO_3
Олеум	Раствор SO_3 в H_2SO_4 (содержит $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$)
Пергидроль	30%-й водный раствор перекиси водорода H_2O_2
Плавиковая кислота	Концентрированный водный раствор HF
Свинцовый уксус	Водный раствор $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
Серная известь	Неочищенный $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
Сероводородная вода	Насыщенный водный раствор H_2S
Синильная кислота	Водный раствор HCN
Соляная кислота	Водный раствор HCl
Термит	Смесь порошкообразных Al и Fe_3O_4
Уксус	3–7%-й водный раствор уксусной кислоты CH_3COOH
Уксусная эссенция	80%-й водный раствор CH_3COOH
Формалин	37%-й водный раствор формальдегида HCHO
Хлорная вода	Водный раствор Cl_2
Хлорная известь	Смесь $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, CaCl_2 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$
Царская водка	Смесь концентрированной HNO_3 (1/4 объема) и соляной кислоты (3/4 объема)

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автокатализ 804
Автопротолиз 134, 144
Аденин 355
Адсорбат 476
Адсорбент 476
Адсорбция, величина 722
— виды 473, 477
— явление 473
АДФ 151
Азосочетание 337
Азот 143
Азотистая кислота 148
Азотная кислота 148
Аква-комплексы 114
Аккумулятор 106
Акриловая кислота 304
Активированный комплекс 744
Активность ионов 684 и след.
— средняя ионная 684
— термодинамическая 69, 638
Алкадиены 256, 261
Алкалиды 177
Алканы 244
Алкены 256
Алкилирование 276
Алкины 265
Аллотропия 20
Аллотропная модификация 20
Алмаз 20, 137
Альдегиды 297
Альдозы 317
Алюминий 184
Алюмотермия 185
Амальгамы 173
Амиды 309
Аминокислоты 337
Амины 332
Аммиак 144
Ангидриды кислот 308
Анилин 335
Анион 18
Анод 104
Арены 273
Ароматизация 275
Ароматические углеводороды 269
Ароматичность 271, 417, 454
Атом 18
Атомная единица массы 26
Атомы водородоподобные 366, 393
АТФ 151, 324, 358, 811
Ацетали 300
Ацетальдегид 297
Ацетилен 265
Ацетон 298
Ацилирование 276
Базы данных 40
Белки 346
Бензин 253
Бензойная кислота 304, 312
Бензол 269
Бертолетова соль 162
Бимолекулярные реакции 748
Биохимия 16
Биполярный нон 340
Благородные газы 163
Большой термодинамический потенциал 586, 612
Бор 136
Бораны 137
Брожение глюкозы 323
Бром 160
Брутто-формула 21
Брюсселятор 807
Бутадиен 261
Буферная емкость 83
Буферные растворы 81 и след.

- Валентность 19, 20, 411
 Вариантность равновесия 529, 607
 Вековое равновесие 775
 Вещество 13
 — простое 20
 — сложное 21
 Взаимодействие спин-орбитальное 371
 — спин-спиновое 371
 Винил 256
 Винацетилен 268
 Винилхлорид 267
 Внешняя координационная сфера 112
 Внутренняя конверсия 814
 — координационная сфера 112
 Вода 133
 Водород 130
 Водорода ион 130
 Водородный показатель 72
 — электрод 99
 Восстановитель 87
 Восстановление 238
 Время релаксации 754
 Вторичная структура белка 347
 Вторичные амины 332
 Вторичный атом углерода 246

 Галогеноводороды 161
 Галогены 158 и след.
 Галоформная реакция 303
 Гальванический элемент 104
 Гем 115
 Гемоглобин 153
 Генетический код 363
 Геном 361
 Геометрические изомеры 118
 Гетерогенный катализ 802
 Гетеролитический разрыв связи 239
 Гетероциклический скелет 218
 Гибридизация орбиталей 232, 420
 Гидриды 63
 Гидролиз 83 и след.
 Гипс 179
 Глауберова соль 173
 Гликоген 328
 Гликозидный гидроксил 322
 Глицерин 293
 Глицин 338
 Глюкоза 317 и след.
 Глюконовая кислота 322
 Гомогенный катализ 795
 Гомолитический разрыв связи 239
 Гомологи 220

 Гомологический ряд 220
 Графит 20, 138
 Группа периодической системы 33
 Гуанин 355

 Давление Лапласа 735
 — осмотическое 660
 Двойная спираль 360
 Дегидроциклизация 275
 Дезоксирибоза 356
 Дейтерий 131
 Декарбоксилирование 311
 Денатурация 349
 Дентатность лиганда 113
 Диастереомеры 229
 Дисахариды 325
 Диспропорционирование 93
 Дисульфидные связи 348
 ДНК 355
 Доля массовая 17
 — мольная 17

 Железная окалина 200
 Железо 199
 Желтая кровяная соль 200
 Жидкое стекло 142
 Жиры 313

 Закон Вант-Гоффа 819
 — Генри 649, 656
 — Гесса 552
 — Дальтона 637
 — действующих масс 668, 750
 — Коновалова 653
 — Ламберта-Бера 819
 — постоянства состава 21
 — разбавления Оствальда 76
 — Рауля 641
 Законы фотохимии 815
 Заряд формальный 417
 — эффективный 389
 Золото 206

 Известь гашеная 181
 — негашеная 181
 Изобара адсорбции 726
 Изомеризация 237
 Изомерия 224
 — пространственная 226
 — структурная 224
 Изомеры 224
 Изостера адсорбции 726

- Изотерма адсорбции 725
 - Ленгмюра 728, 803
 - химической реакции 673
- Изотоп 18
- Изоэлектрическая точка 340
- Изоэлектронные молекулы 424
 - частицы 386
- ИК-спектроскопия 213
- Ингибитор 802
- Индуктивный эффект 233
- Инертные газы 163
- Интеркаляция 501
- Интеркомбинационная конверсия 814
- Интерметаллиды 172, 496
- Иод 160
- Иодоформ 303
- Ион 18
- Ионизационная изомерия 119
- Ионная модель 506
 - сила 686
- Ионное произведение воды 71, 671
- ИЮПАК 23
-
- Каллий 173
- Кальций 178
- Карбаннон 240
- Карбиды 64
- Карбокатион 239
- Карбоксильная группа 304
- Карбонаты 141
- Карбонильные соединения 297
- Карбоновые кислоты 304
- Катализ 790
- Катализатор 791
 - Линдлара 267
- Катион 18
- Катод 104
- Каучук бутадиеновый 286
 - дивиниловый 287
 - натуральный 285
 - хлоропеновый 287
- Квазиравновесное приближение 784
- Квазистационарное приближение 780
- Квазистационарные концентрации 774
- Квантовый выход 815
- Квасцы 188
- Кето-енольная таутомерия 303
- Кетозы 317
- Кетоны 298
- Кинетика химическая 742
- Кинетический контроль 771
- Кислород 152
- Кислота 52 и след., 79
- Колебательная релаксация 814
- Комплексное соединение 112
- Комплементарность 360
- Компонент 584, 603
- Конверсия метана 132
- Константа Генри 656
 - гидролиза 84
 - диссоциации 74, 682
 - криоскопическая 658
 - Маделунга 507
 - Миахэлиса 800
 - нестойкости 124
 - равновесия 69, 668
 - скорости 751
 - устойчивости 124
 - эбуллиоскопическая 659
 - экранирования 389
- Конформации 245, 320
- Координационное число 112, 487
- Коэффициент активности 639
 - — средний ионный 684
 - изотонический 683
 - летучести 587
 - поверхностного натяжения 729
 - пропускания 819
- Коэффициенты вириальные 531
 - калорические 541
 - термические 531
- Красная кровяная соль 113, 201
- Краун-эфиры 115, 176
- Крахмал 327
- Крезолы 294
- Крекинг алканов 249
 - каталитический 255
 - термический 255
- Кремнезем 142
- Кремний 141
- Кривая потенциальной энергии 409
- Кристаллические классы 483 и след.
 - системы 482 и след.
- Ксантопротеиновая реакция 342
- Ксенон 164
-
- Лавсан 285
- Лакмус 72
- Лактим-лактазная таутомерия 353
- Лактоза 326
- Лантаноидное сжатие 208, 400
- Лантаноиды 208
- Латимера диаграмма 102
- Ледяная уксусная кислота 306

- Летучесть 587
- Лиганд 112
- Лимитирующая стадия 776
- Лимонная кислота 24
- Липиды 312
- Литий 173
- Магний** 178
- Макроциклические лиганды 115
- Макроциклический эффект 126
- Малоновая кислота 304
- Мальтоза 326
- Марганец 197
- Масла 313
- Масляная кислота 304
- Масс-спектрометрия 213
- Медь 203
- Мезомерный эффект 234, 278
- Мезо-формы 229
- Металлотермия 171
- Металлы 166
- Метан 245
- Метанол 290
- Мета-ориентанты 279
- Метафосфорная кислота 150
- Метиламин 333
- Метод Ван-Слайка 341
- Вант-Гоффа определения порядка 788
- Дебая-Хюккеля 685
- молекулярных орбиталей 437
- Оствальда-Нойеса определения порядка 788
- понижения порядка 786
- Ритца 440
- самосогласованного поля 438
- слоя конечной толщины 724
- Хартри 389
- Хартри-Фока 439
- Хюккеля 451
- Механизм Лотки-Вольтерра 805
- реакции 747
- Многоцентровая связь 137
- Модель «хищник-жертва» 805
- ОЭПВО 424
- Молекула 18
- Молекулярность 747
- Моль 27
- Молярная масса 27
- Мономер 282
- Мономолекулярные реакции 747
- Моносахариды 317
- Монотропия 602
- Мостиковая связь 137
- Муравьиная кислота 304, 311
- Найлон** 285
- Натрий 173
- Натуральный каучук 281
- Наука 11
- Неметаллы 129
- Необратимость химических реакций 36
- Неорганическая химия 46
- Непредельные органические соединения 218
- Неравенство Клаузиуса 567
- Неразветвленный углеродный скелет 225
- Нефть 252
- Неэлектролит 66
- Никотин 351
- Нитраты 149
- Нитриды 143
- Нитрилы 309
- Нитрование 249
- Нитроглицерин 293
- Номенклатура химическая 23
- Нуклеиновые кислоты 355
- Нуклеозид 356
- Нуклеотид 357
- Нуклеофил 240
- Нуклеофильное присоединение 299
- Нуклид 18
- Обратимые реакции** 767
- Озон 153
- Озоныды 174
- Озоновый слой 154
- Окисление 238
- Окислитель 87
- Оксид 48 и след.
- Октановое число 254
- Олеиновая кислота 313
- Олигосахариды 317
- Оптическая изомерия 227, 338
- плотность 819
- Орбитали атомные 373
- гибридные 422
- граничные 450
- молекулярные 374, 405
- — смешивание 446
- несвязывающие 450
- разрыхляющие 442
- связывающие 442
- Органическая химия 212
- Орто-пара-ориентанты 279
- Основание 58 и след., 79

- Относительная атомная масса 27
- молекулярная масса 27
- Пальмитиновая кислота 313
- Параллельные реакции 769
- Парниковые газы 140
- Парциальные молярные величины 613
- Пептидная связь 342
- Первичная структура белка 347
- Первичные амины 332
- Первичный атом углерода 246
- Переменные внешние 524
- внутренние 524, 663
- естественные 569
- интенсивные 524
- экстенсивные 524
- Переходное равновесие 775
- состояние 744
- Переходные металлы 189
- Период 33
- полураспада 753
- Периодическая система элементов 30
- Периодический закон 32
- Перманганат калия 197
- Пероксид (перекись) водорода 135
- Пиранозный цикл 319
- Пиридин 350
- Пиримидин 352
- Пиримидиновые основания 352
- Пиролиз нефти 255
- Пирофосфорная кислота 150
- Пиррол 353
- Плавиковая кислота 161
- Плавление 604 и след.
- неконгруэнтное 631
- конгруэнтное 630
- Пластмассы 284
- Платиновые металлы 202
- Поваренная соль 177
- Поверхностно активные вещества 474
- Поверхностное натяжение 471, 723, 729
- Поверхность удельная 471
- Поле самосогласованное 370, 438
- Полиакрилонитрил 312
- Полиамидное волокно 285
- Поливинилхлорид 285
- Полиены 264
- Поликонденсация 283
- Полимеризация 281
- Полимеры 280, 469
- Полиморфизм 167, 594
- Полиморфные модификации 490
- Полипропилен 284
- Полисахариды 317
- Полистирол 284
- Полиэтилен 284
- Полный потенциал 666
- Полуацетали 300
- Порфирины 115, 354
- Порядок реакции 751
- Последовательные реакции 773
- Постоянная Авогадро 27
- Фарадея 27
- Постулат о равновесии 525
- о температуре 528
- Планка 570
- Потенциал диффузионный 715
- межмолекулярный 459
- нулевого заряда 707
- центробежный 388
- экранированный 388
- электродный 99, 706
- электрохимический 701
- Правила Хунда 380
- Вант-Гоффа 757
- Зайцева 258
- изолированных пентагонов 502
- Каша 814
- Марковникова 259
- октета 411
- рычага 593, 628
- Трутона 603
- фаз 621
- Хюккеля 272, 455
- Предельные органические соединения 218
- Преобразование Лапласа 765
- Лежандра 581, 582
- Приближение адиабатическое 407
- Борна-Оппенгеймера 406
- ЛКАО 439
- независимых электронов 388
- Приведенный потенциал Гиббса 678
- Принцип детального равновесия 761
- Ле-Шателье 676
- максимального перекрытия 420
- независимости химических реакций 751
- Паули 382
- Франка-Кондона 410, 559
- Природный газ 254
- Проекция Фишера 228, 318
- Хеурса 320
- Произведение растворимости 70, 682, 691
- Пропионовая кислота 304
- Прыжок электрона 190

- Простые эфиры 293
- Процесс квазистатический 527
 - экзотермический 538
 - эндотермический 538
- Псевдопорядок реакции 752
- Пурин 354
- Пуриновые основания 355

- Работа полезная** 540, 580
 - термодинамическая 538
 - виды 540
- Радиус атома 366, 396
 - Бора 368
 - Ван-дер-Ваальса 368, 396, 429
 - Дебая 686
 - ионный 511
 - ковалентный 368, 400, 429
 - металлический 400, 430
 - орбитальный 396, 399
- Разветвленный углеродный скелет 225
- Раствор идеальный 641
 - азеотропный 653
 - атермальный 644
 - предельно разбавленный 649
 - регулярный 643
 - электролита 467
- Растворимость 635
 - газов 654 и след.
- Растворы внедрения 496
 - замещения 496
- Рацемат 228
- Реактив Гриньяра 182, 301, 306
 - Сенгера 341
 - Швейцера 329
- Реакция Белоусова–Жаботинского 806
 - Вагнера 260
 - Вюрца 247
 - Канницаро 302
 - Коновалова 249
 - кросс-сочетания 798
 - Кучерова 267
 - потенциалобразующая 711, 713
 - «серебряного зеркала» 302
 - Фриделя–Крафтса 276
 - Хека 798
 - Чичибабина 351
 - экзотермическая 547
 - эндотермическая 547
 - Юрьева 353
- Редкоземельные элементы 208
- Резонансная структура 223
- Релаксация 767

- Репликация 361
- Рибоза 356
- Рибосомы 363
- Риформинг 255
- РНК 355
- Ряд напряжений, электрохимический 99, 170

- Сахароза 326
- Свободный радикал 239
- Связи кратность 411
 - направленность 412, 420
 - поляризуемость 412
 - полярность 437
- Связь водородная 457, 460
 - донорно-акцепторная 412
 - ионная 411
 - ковалентная 411
 - координационная 412
 - полярная 412
- Сера 154
- Серебро 205
- Серная кислота 157
- Сернистая кислота 156
- Сернистый газ 156
- Сероводород 155
- Сигма-комплекс 241
- Силан 141
- Силикаты 142
- Силы Ван-дер-Ваальса 457
- Синглетный кислород 152
- Синильная кислота 300
- Синтез Кольбе 247
 - Фишера–Троппа 248
- Синтез-газ 139
- Система π -электронная 417, 431, 451
 - термодинамическая 520
 - классификация 521 и след.
- Скорость по веществу 748
 - элементарной реакции 748
- Сложные эфиры 310
- Смесь 17
- Сода 141, 177
- Соединения включения 501
 - гипервалентные 419
 - клатратные 462
 - электронодефицитные 419
- Солевой мостик 105
- Соли двойные 60
 - кислые 62
 - основные 62
 - смешанные 60
 - средние 61

- Солнечная батарея 809
- Соль 60 и след.
- Сольве метод 177
- Соляная кислота 161
- Сополимеризация 283
- Сопряженные диены 261
 - кислота и основание 79
 - окислитель и восстановитель 99
- Составляющее вещество 584, 603
- Состояние адсорбированное 473
 - валентное 420
 - дисперсное 471
 - жидкое 465
 - жидкокристаллическое 467
 - коллоидное 470
 - метастабильное 469
 - мультиплетность 371, 408
 - связанное 366
 - стандартное, в растворе 640
 - — вещества 549 и след.
 - стеклообразное 468
- Спектрохимический ряд 121
- Спирты 289
- Сплавы 171
- Средняя молекулярная масса полимера 281
- Сродство к электрону 368, 403, 558
 - химической реакции 665
- Стабилизация резонансная 415
- Сталь 172
- Стеариновая кислота 304
- Стекло 142
- Степень диссоциации 66, 682
 - ненасыщенности 221
 - окисления 417
 - полимеризации 280
- Стехиометрические коэффициенты 25
- Стехиометрическое количество 29
- Стехиометрия 26
- Стирол 283
- Структур резонанс 414
- Структура Льюиса 411, 414
- Структурная теория органических соединений 222
 - формула 223
- Структурное соответствие 794
- Структуры Льюиса, правила построения 413
- Субстрат 346, 791
- Сульфирование 276
- Схема реакции 25
- Таутомерия 320
- Темновые реакции 822
- Температура Бойля 532
 - термодинамическая 564 и след.
 - эмпирическая 528
- Теория валентных связей 411
 - капиллярности 729
 - кристаллического поля 120
- Теплоемкость 541
- Теплота 538
 - изостерическая 726
 - растворения 636
 - скрытая 541
 - термохимическая 547
 - фазового перехода 595
- Термодинамическая координата 530
 - сила 530
 - степень свободы 592, 621
- Термодинамические величины, классификация 524 и след.
- контакты 520
- Термодинамический контроль 771
 - процесс 523, 526
- Термодинамическое равновесие 525
- Термы атомные 371
 - молекулярные 406
 - мультиплетность 408
- Тимин 352
- Толуол 273
- Топливный элемент 106 и след.
- Точка критическая 593, 623
 - перитектическая 630
 - равных концентраций 623
 - тройная 592, 623
 - эвтектическая 629
- Транскрипция 362
- Трансляция 362
- Третичная структура белка 348
- Третичные амины 332
- Третичный атом углерода 246
- Тримолекулярные реакции 748
- Тритий 131
- Тушение флуоресценции 820
- Тяжелая вода 131
- Угарный газ 138
- Углеводороды 219
- Углеводы 316
- Углекислый газ 139
- Углерод 137
- Углеродный скелет 217
 - — открытый 217
 - — циклический 217
- Угольная кислота 141

Уксусная кислота 304, 312
 Универсальный индикатор 72
 Уравнение Аррениуса 757 и след., 792
 — Бертло 533
 — Борна-Ланде 508
 — Борна-Майера 508
 — Ван-дер-Ваальса 533
 — вириальное 531
 — Гендерсона-Хассельбальха 82
 — Генри 727
 — Гиббса-Гельмгольца 582
 — Гиббса-Дюгема 610
 — Дитеричи 533
 — Дюгема-Маргулеса 649
 — Капустинского 510
 — Клапейрона-Клаузиуса 596
 — Клапейрона-Менделеева 531
 — Лапласа 737
 — Михаэлиса-Ментен 800
 — Нернста 102, 706, 714
 — реакции 25
 — Сакура-Тетроде 572
 — секулярное 441
 — состояния, калорическое 529
 — состояния, термическое 530
 — Томсона-Кельвина 739
 — фундаментальное 568, 581, 607
 — Штерна-Фольмера 820
 Уравнения Максвелла 583
 — Рутаана 442
 Урацил 352

 Фаза 590
 Фазовый переход 594 и след.
 Фактор сжимаемости 532
 Фенил 273
 Фенол 289, 294
 Фенолфталеин 72
 Ферментативный катализ 798
 Ферменты 346, 798
 Флуоресценция 814
 Формальдегид 297
 Формула Борна 697
 — Вант-Гоффа 660
 — Кирхгофа 551
 — молекулярная 21
 — структурная 21
 — эмпирическая (брутто, простейшая) 21
 Фосфин 146
 Фосфолипиды 313
 Фосфор 143
 Фосфоресценция 814

Фосфорная (ортофосфорная) кислота 150
 Фотосинтез 810
 Фотофизические процессы 813
 Фотохимические реакции 809
 Фруктоза 321
 Фтор 159
 Фтороводородная кислота 161
 Функции базисные 439
 — избыточные 643
 — состояния 526
 Функциональная группа 219
 Функция смешения 641 и след.
 — характеристическая 569, 582, 607, 609

 Халькогены 152
 Характеристическая частота 433
 Хелатный эффект 125
 Хелаты 115
 Химическая информация 40
 — переменная 29, 664, 749
 — связь 405
 — физика 16
 Химический потенциал 539, 584, 608
 — — газов 587
 — — ионов 683 и след.
 — элемент 18
 Химическое соединение 21
 — сродство 665
 — строение 222
 Химия 14
 — физическая 16
 Хинон 297
 Хиральность 227
 Хлор 159
 Хлорангидриды кислот 308
 Хлоропрен 268
 Хлорофилл 115
 Хром 194

 Царская водка 90, 149
 Целлобиоза 326
 Целлюлоза 328
 Центральный атом 112
 Цеолиты 188
 Цепные реакции 812
 Цепь без переноса 713
 — концентрационная 716
 — правильно разомкнутая 711
 Цикл Борна-Габера 509
 — термохимический 553
 Циклоалканы 250
 Циклопентадиен 755

- Циклопентадиенил-аннон 273
 Цинк 207
 Цис-транс-изомеры 118, 229
 Цитозин 352
- Частица в ящике 264
 Частота оборотов (TOF) 792
 Четвертичная структура белка 349
 Четвертичный атом углерода 246
 Число Авогадро 27
 — оборотов (TON) 792
 Чугун 172
- Шаровая упаковка 486
 Щавелевая кислота 304, 312
 Щелочноземельные металлы 178
 Щелочные металлы 173
 Щелочь 175
- ЭДТА 115
 Экимерные молекулы 165
 Электрод газовый 709
 — платино-водородный 709
 — стандартный 710
 — хингидронный 709
 Электродвижущая сила 105, 711
 — — измерение 717
 Электроды 1-го рода 705, 707
 — 2-го рода 707
 Электроды окислительно-восстановительные 708
 Электролиз 108
 Электролит 66
 Электролитическая диссоциация 66
 Электролиты 467
 — сильные 681
 — слабые 681
 Электронная конфигурация 374
 Электронно-ионный баланс 96
 Электронный баланс 94
 Электроны эквивалентные 375
 Электроотрицательность 434
 Электрофил 240
 Электрофильное замещение 275
 — присоединение 258
 Электрохимическая цепь 710
 — — без переноса 713
 — — с переносом 713
 — ячейка 700
- Элемент Вестона 718
 — Даниэля-Якоби 104, 715, 716
 Элементарная реакция 746
 — ячейка 481
 Элементарное звено 280
 Элементный анализ 28, 213
 Элиминирование 237
 Эллингема диаграмма 98
 Энантиомеры 227
 Энантиотропия 602
 Энергетическая кривая химической реакции 743
 Энергетическое соответствие 795
 Энергия активации 757, 792
 — внутренняя 529, 537
 — Гельмгольца 579
 — Гиббса 36, 580
 — — гидратации 693
 — — кристаллической решетки 692
 — — обобщенная 611
 — диссоциации 410
 — ионизации 368, 402, 558
 — кристаллической решетки 506, 559 и след.
 — поверхностная 471
 — связи 431
 — сопряжения 262
 Энтальпия 543
 — адсорбции 478
 — гидратации 690
 — обобщенная 544, 611
 — образования 550
 — разрыва связи 555
 — реакции 548
 — связи 557
 Энтропия 563
 — газов 572
 — идеального газа 571
 — стандартная 571 и след.
 — твердых тел 576
 Этан 245
 Этанол 289
 Этил 246
 Этилацетат 310
 Этилен 256
 Этиленгликоль 293
 Этилендиамин 114
- ЯМР-спектроскопия 215

Учебное издание

Заявки на книги присылайте по адресам:

zakaz@id-intellect.ru

solo@id-intellect.ru

id-intellect@mail.ru

тел. (495) 579-96-45

факс (495) 617-41-88

В заявке обязательно указывайте
свои реквизиты (для организаций) и почтовый адрес!

Подробная информация о книгах на сайте

<http://www.id-intellect.ru>

**Вадим Владимирович Еремин,
Андрей Яковлевич Борщевский**

**ОСНОВЫ ОБЩЕЙ
И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Компьютерная верстка — А.А. Пярнпуу

Корректura авторов

Художник — С.Ю. Биричев

Ответственный за выпуск — Л.Ф. Соловейчик

Формат 70х100/16. Печать офсетная.

Гарнитура Ньютон.

Печ. л. 53. Тираж 1500 экз. Зак. М-250.

Бумага офсетная № 1, плотность 65 г/м²

Издательский Дом «Интеллект»

141700, Московская обл., г. Долгопрудный,

Промышленный пр-д, д. 14,

тел. (495) 617-41-85

Отпечатано в типографии филиала ОАО «ТАТМЕДИА» «ПИК «Идел-Пресс».
420066, г. Казань, ул. Декабристов, 2.

СОВРЕМЕННЫЙ БАЗОВЫЙ КУРС
ДЛЯ ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ
ФАКУЛЬТЕТОВ



ЕРЕМИН ВАДИМ ВЛАДИМИРОВИЧ
Профессор кафедры физической химии
химического факультета МГУ имени
М. В. Ломоносова. Научные интересы
связаны с динамикой сверхбыстрых
биохимических процессов. Автор известных
школьных учебников по химии и ряда
других книг. Лауреат премии Президента РФ
в области образования и Ломоносовской
премии.



БОРЩЕВСКИЙ АНДРЕЙ ЯКОВЛЕВИЧ
Профессор кафедры физической химии
химического факультета МГУ имени
М. В. Ломоносова. Научные интересы:
термодинамические применения
высокотемпературной масс-спектрометрии,
фуллерены и их производные. Соавтор
книги «Фуллерены». Лауреат премии
Ленинского комсомола.

ISBN 978-5-91559-092-1



9 785915 590921

www.id-intellect.ru