



для
высшей
школы

О.С. Зайцев

ОБЩАЯ ХИМИЯ.

Состояние
веществ
и химические
реакции

24
3-14



О.С.Зайцев

ОБЩАЯ ХИМИЯ.

Состояние веществ и химические реакции

Допущено Государственным
комитетом СССР
по народному образованию
в качестве учебного пособия
для студентов химических
и химико-технологических специальностей
высших учебных заведений

01



МОСКВА
«ХИМИЯ»
1990

ББК 54

3 17

УДК 541

Рецензенты: д-р хим. наук, проф. Я. А. Угай, канд. хим. наук, Р. А. Лидин

Зайцев О. С.

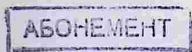
3 17 Общая химия. Состояние веществ и химические реакции.
Учеб. пособие для вузов. — М.: Химия, 1990. — 352 с.: ил.
ISBN 5-7245-0193-7

Рассматриваются многообразные химические реакции, систематизированные по фазовому состоянию участвующих в реакции веществ — газовому, жидкому и кристаллическому. Химические процессы обсуждаются на основе учений о направлении реакций (химическая термодинамика), их скорости (химическая кинетика), строения вещества и учения о периодическом изменении свойств элементов и соединений.

Пособие рассчитано на студентов младших курсов высших учебных заведений для активной самостоятельной работы при изучении курса химии. Оно будет полезным преподавателям химии высшей и средней школы, а также школьникам, изучающим общую химию и желающим самостоятельно пополнить знания в этой области науки.

3 1703000000—064 64—90
050(01)—90

ББК 54



Учебное пособие для вузов

ЗАЙЦЕВ Олег Серафимович

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Состояние веществ и химические реакции

Редактор Л. Н. Николаева

Художественный редактор К. К. Федоров

Технический редактор Н. Ю. Белякова

Корректоры М. В. Черниховская, Т. С. Васина

ИБ 2533

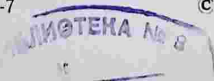
Сдано в набор 15.06.89. Подписано в печ. 05.10.89.
Формат 60×88^{1/8}. Бумага офс. № 2. Гарнитура литературная.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 21,56. Усл. кр.-отт. 21,56.
Уч.-изд. л. 22,51. Тираж 74 500 экз. Заказ 1154.
Цена 1 р. 10 к.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия»,
107076, Москва, Стромынка, 21, корп. 2.

Московская типография № 11 Государственного
комитета СССР по печати.
113105, Москва, Нагатинская ул., д. 1.

ISBN 5-7245-0193-7

© Издательство «Химия», 1990



234837

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Введение	6
Глава 1. Фазовые состояния веществ и фазовые равновесия	9
§ 1. Фазовые состояния и фазовые переходы	9
§ 2. Условия фазовых равновесий	13
§ 3. Диаграмма состояния однокомпонентной системы	20
§ 4. Диаграмма состояния воды. Термодинамические свойства воды	28
Глава 2. Газовое состояние и реакции в газовых фазах	33
§ 5. Теплоемкость газов	33
§ 6. Реакции веществ в газовом состоянии	38
§ 7. Фотохимические реакции	47
§ 8. Цепные реакции	55
§ 9. Теория переходного состояния в приложении к газовым реакциям	63
Глава 3. Жидкое состояние и реакции в жидких фазах	72
§ 10. Жидкое состояние вещества	72
§ 11. Термодинамические и кинетические характеристики реакций веществ в жидком состоянии	79
§ 12. Электролитическая диссоциация веществ в жидком состоянии	85
§ 13. Общие сведения о растворах. Давление насыщенного пара над раствором	93
§ 14. Методы изучения свойств жидких растворов	107
§ 15. Процессы координации в растворах	120
§ 16. Комплексообразование	128
§ 17. Коллоидное состояние вещества	143
Глава 4. Кристаллическое состояние и реакции в твердых фазах	158
§ 18. Строение кристалла	158
§ 19. Теплоемкость кристаллов. Третий закон термодинамики	167
§ 20. Дефекты кристаллической структуры	172
§ 21. Электрические свойства кристаллов	179
§ 22. Магнитные свойства кристаллов	190
§ 23. Теория поля лигандов. Магнитные свойства комплексных соединений	198
§ 24. Энергетические свойства кристаллов	210
§ 25. Фазовые переходы в кристаллических веществах	218

Глава 5. Процессы на границе раздела фаз	230
§ 26. Реакции на границе кристалл — газ	230
§ 27. Гетерогенный катализ	235
§ 28. Образование кристаллов из жидкой фазы	241
§ 29. Равновесие в системе малорастворимый электролит — раствор. Произведение растворимости	250
§ 30. Электродные процессы	257
§ 31. Реакции между кристаллическими веществами	273

Глава 6. Процессы в водных растворах	277
§ 32. Диссоциация сильных и слабых электролитов	277
§ 33. Равновесия в водных растворах сильных электролитов. Ионная сила и активность	285
§ 34. Реакции нейтрализации. Водородный показатель	295
§ 35. Ионные равновесия в растворах слабых кислот и слабых оснований	304
§ 36. Гидролиз. Реакции амфотерных соединений	310
§ 37. Равновесия в буферных растворах	321
§ 38. Окислительно-восстановительные реакции	324
§ 39. Реакции с участием комплексных ионов	337

ПРЕДИСЛОВИЕ

Для будущих специалистов, обучающихся в высших учебных заведениях, особое значение приобретает формирование развитого творческого мышления. Один из признаков творческого мышления — умение многосторонне изучать объект с привлечением основополагающих теорий, которые позволяют устанавливать взаимосвязи между протекающими в данном объекте процессами.

Для формирования научного мышления у студентов требуется системный подход к преподаванию научной дисциплины. Систематизированная подача знаний как одно из условий, обеспечивающих творческое их усвоение, есть отражение системной организации науки.

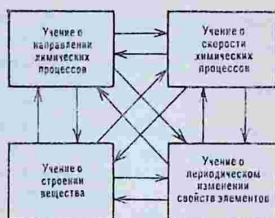
В настоящем учебном пособии изложение теоретического курса общей химии, посвященного состоянию веществ и химическим реакциям, дается на основе фундаментальных теорий современной химической науки и их взаимосвязей. При отборе материала и последовательности его изложения автор руководствовался рекомендациями по методикам обучения и формированию системного качества мышления, разрабатываемым на кафедре общей химии Химического факультета МГУ и в АПН СССР. В обсуждении содержания и структуры курса общей химии активно участвовали чл.-корр. АПН СССР Л. А. Цветков, академик Е. Д. Щукин, проф. В. С. Полосин, проф. В. И. Кузнецов, доц. Г. М. Чернобельская, канд. пед. наук Т. А. Сергеева. Их советы и замечания во многом способствовали созданию книги. Автор благодарен за обсуждение научного содержания пособия проф. Е. М. Соколовской и сотрудникам химического факультета МГУ П. М. Зоркому, Е. А. Амелиной, В. К. Матвееву и Л. А. Резницкому.

Вполне естественно, что у многих преподавателей химии взгляды на предлагаемый материал не совпадут со взглядами автора. Предложения и замечания автор просит направлять на его имя по адресу: 119899, Москва, МГУ им. М. В. Ломоносова, Химический факультет.

ВВЕДЕНИЕ

Общая химия представляет собой теоретические основы системы знаний о веществах и химических процессах. Она включает четыре фундаментальных учения: о направлении химических процессов (химическая термодинамика) и их скорости (химическая кинетика), теории строения вещества и периодичности изменения свойств элементов и их соединений.

Очень важно понять и осознать, что эти учения теснейшим образом связаны между собой:



Этой схемой следует пользоваться в качестве ориентира при изучении веществ и химических реакций.

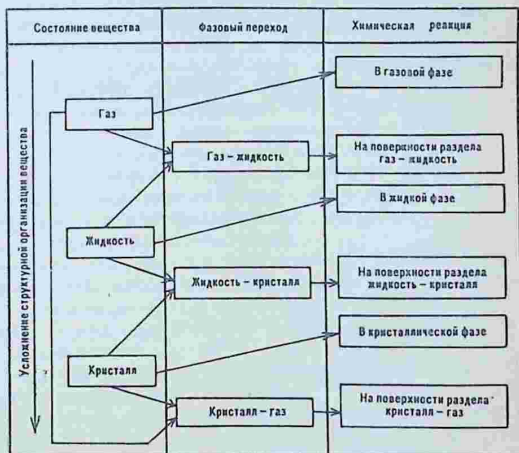
В химии известно огромное число реакций и веществ, и поэтому необходимо найти способы их классификации. Исходя из основополагающей идеи о классификации естественных и технических наук по видам материи и формам движения, химию следует определить как науку, изучающую движение материальных частиц (атомных ядер, электронов, атомов, ионов, молекул, агрегатов молекул и др.) в веществе.

В зависимости от формы движения частиц все вещества могут быть разделены на три класса: газообразные, жидкие и кристаллические. При переходе от газа к жидкости и далее к кристаллу происходит изменение соотношения различных движений частиц, или, как говорят, уменьшается число степеней свободы их движения. Основной формой движения частиц газа является поступательное движение, хотя для молекул, содержащих два и более атомов, характерно и вращательное движение. У газообразных веществ при высоких температурах необходимо учитывать колебательные движения атомов в молекулах. В кристаллических телах основной формой движения составляющих их частиц является колебательное движение в узлах кристаллической решетки. Жидкости в этом отношении занимают некоторое промежуточное положение между газами и кристаллами.

При переходе от газа к жидкости и к кристаллу происходит усложнение структурной организации вещества: увеличивается число связей между частицами. Например, газообразная вода (пар) состоит из одиночных молекул и их небольших объединений. Жидкая вода содержит одиночные молекулы, димеры, тримеры и т.д. вплоть до больших агрегатов молекул, обладающих специфическими свойствами, присущими кристаллу. Кристаллическая вода имеет структуру, в которой каждая молекула связана с четырьмя другими. В том же направлении происходит и увеличение энергии связи между частицами. Таким образом, усложнение структурной организации вещества теснейшим образом связано с изменением характера движения частиц.

Изучение форм движения материи является неперменным условием познания сущности материи. То же самое можно сказать о реакциях и веществах как объектах химической науки: знание форм движения частиц в веществе дает представление о самом веществе. Изучение химического процесса позволяет получить сведения об участвующих в нем веществах. И, наоборот, исследование свойств вещества дает знания о характере движения составляющих его частиц, т.е. о проходящих в нем процессах и о реакциях с другими веществами.

Таким образом, вещества и химические процессы могут быть классифицированы по уровням структурной организации вещества и по видам движения частиц, что представлено на следующей схеме:



Подобная классификация веществ и процессов основывается и на термодинамических положениях. Переход вещества из газообразного в жидкое и далее в кристаллическое состояние совершается при понижении температуры (или увеличении давления), при этом скачкообразно происходит увеличение степени порядка в системе и уменьшение энтропии. Изменение энергетического состояния системы приводит к скачкообразным переходам вещества из одного состояния в другое и, следовательно, к переходу от одной формы движения частиц в веществе к другой.

По термодинамическому признаку, а именно, по фазовому состоянию взаимодействующих веществ химические реакции можно классифицировать на процессы, протекающие в газовых фазах, жидких фазах, в том числе растворах, на границе раздела газ — жидкость, в твердых фазах, на границах раздела газ — кристалл, жидкость — кристалл. При рассмотрении реакций в той или иной фазе следует выделять превращения, которым подвергается одно вещество, и взаимодействия между веществами разной химической природы. В соответствии с этой классификацией и изложен материал в последующих главах.

Для более углубленного изучения вопросов, составляющих предмет общей химии, рекомендуем читателям следующую литературу.

1. Зайцев О. С. Общая химия: Направление и скорость химических процессов. Строение вещества. М.: Высшая школа, 1983. 248 с.
2. Зайцев О. С. Задачи и вопросы по химии. М.: Химия, 1985. 307 с.
3. Практикум по общей химии. Под ред. Е. М. Соколовской и О. С. Зайцева. М.: Изд-во МГУ, 1981. 400 с.
4. Химия элементов и их важнейших соединений. / Общая химия. / Под ред. Е. М. Соколовской, Г. Д. Вовченко, Л. С. Гузев. М.: Изд-во МГУ, 1980. С. 452—630.

ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВ И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

§ 1. ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

По ощущениям, которые производят различные вещества на органы чувств человека, они могут быть разделены на три группы: газообразные, жидкие и твердые (кристаллические). Каждая из этих групп указывает на определенное фазовое состояние вещества.

Под фазой понимают часть системы, которая имеет во всех точках один и тот же состав и обладает одинаковыми термодинамическими свойствами (см. также § 2). Таким образом, фаза представляет собой термодинамически равновесное состояние веществ — *фазовое состояние*. Переход вещества из одного фазового состояния в другое — *фазовый переход* — сопровождается скачкообразным изменением свойств, например плотности, теплоемкости, внутренней энергии, энтропии и др.

Фазовые переходы разделяются на два класса. К *фазовым переходам первого рода* относятся испарение, возгонка, плавление, полиморфные переходы и т.д. Эти переходы сопровождаются выделением или поглощением теплоты и изменением объема фазы. *Фазовые переходы второго рода* не обладают этими качествами. Примерами фазовых переходов второго рода могут служить такие процессы, как переход железа из ферромагнитного состояния в парамагнитное $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \beta\text{-Fe}$ при 769°C без изменения кристаллической структуры металла и при сохранении объема фаз (изменение энтропии в этом переходе равно нулю); переход металла в сверхпроводящее состояние; переход жидкого гелия в сверхтекучее состояние.

Вода при атмосферном давлении (101 325 Па) при температуре ниже 0°C находится в кристаллическом состоянии (лед). При 0°C она переходит в жидкое состояние (при этих условиях жидкость и лед сосуществуют в состоянии равновесия), в интервале температур $0\text{--}100^\circ\text{C}$ вода представляет собой жидкость, при 100°C она кипит (равновесие жидкость — газ) и переходит в газообразное состояние.

Приведенные ниже значения плотности ρ , стандартной теплоемкости $C_{p,298}$ и стандартной энтропии S_{298}° для воды иллюстрируют зависимость свойств от ее состояния:

	$\rho, \text{ г/см}^3$	$C_p^{\circ}, 298^{\circ}$ Дж/(К·моль)	S°_{298} Дж/(К·моль)
Газ	$0,5977 \cdot 10^{-3} (100^{\circ}\text{C})$	33,6	188,7
Жидкость	$0,99987 (0^{\circ}\text{C})$	75,3	66,9
Кристалл	$0,9168 (0^{\circ}\text{C})$	37,7	43,9

Из этих данных видно, что энтропия наиболее четко указывает на повышение структурной организации воды при ее переходе из газообразного состояния в жидкое и далее в кристаллическое.

Газы не имеют собственной поверхности и собственного объема, они занимают полностью емкость того сосуда, в который они помещены. Газы обладают неограниченной способностью к расширению при повышении температуры и понижении давления. Расстояние между молекулами в газах во много раз больше размеров самих молекул, а межмолекулярные взаимодействия слабы и молекулы движутся практически независимо друг от друга. Расположение частиц в газовой системе почти полностью хаотично и энтропия газа намного выше энтропии вещества в других состояниях.

Жидкости сочетают свойства газообразного и кристаллического состояний. Они имеют поверхность и собственный объем. Молекулы жидкого вещества связаны между собой более прочными межмолекулярными силами, и упорядоченность в расположении частиц жидкой системы намного выше, чем у газов. В некоторых жидкостях (вода) отдельные очень небольшие ее объемы имеют упорядоченность, близкую к кристаллической.

Кристаллы, как и все твердые тела, имеют собственную поверхность и объем, которые не изменяются в гравитационном поле. Расстояния между частицами в кристаллах значительно меньше, чем в газах, а межмолекулярные и межатомные взаимодействия намного сильнее, чем в газах и жидкостях. Частицы в кристаллическом веществе распределяются в некотором закономерном порядке, образуя кристаллическую решетку. Частицы, составляющие кристаллическую решетку, достаточно прочно закреплены на своих местах и совершают колебательные движения около некоторых положений, называемых узлами кристаллической решетки. Энтропия вещества в кристаллическом состоянии ниже энтропии жидкости и газа. Отличительная особенность кристалла состоит в том, что его свойства неодинаковы в различных направлениях (*анизотропия*). Для обозначения жидкого и кристаллического состояний вещества принято также название «конденсированное состояние».

Существование вещества в том или ином фазовом состоянии зависит от температуры и давления. Повышение температуры всегда приводит к переходу кристалл → жидкость → газ и росту степени беспорядка в системе. Увеличение давления оказывает на вещество обратное влияние. На рис. 1.1 приведена схема,

Рис. 1.1. Фазовые переходы веществ при изменении температуры и давления

показывающая переходы из одного фазового состояния в другое в зависимости от температуры и давления.

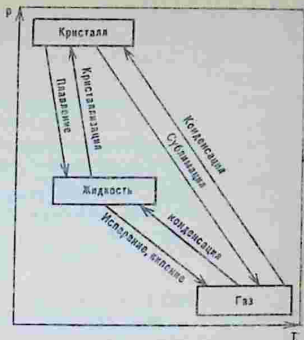
Переход газа в жидкое и кристаллическое состояния называется *конденсацией*. Иногда процесс перехода газа в жидкость называют *сжижением*, а в кристалл — *десублимацией*. Переход вещества из жидкого или кристаллического состояния в газообразное часто называют *парообразованием*.

Пар — газообразное состояние вещества в условиях равновесия газовой фазы с жидкой или кристаллической фазой того же вещества. Например, пары H_2O могут представлять собой равновесную систему водяной пар — жидкая вода или водяной пар — лед («водяной пар над льдом»).

Испарение — процесс парообразования, совершающийся на поверхности жидкости (или кристалла). Если пар образуется при испарении жидкости не только с поверхности, но и в ее объеме, то происходит *кипение*. При кипении давление пара над жидкостью равно внешнему давлению (атмосферному).

Переход вещества из кристаллического состояния в газообразное называют *сублимацией*, или *возгонкой*. Переход жидкости в кристалл — *кристаллизация*, или *отвердевание*. Процесс отвердевания, протекающий при невысоких температурах, — *замерзание*. Обратный процесс перехода вещества из кристаллического состояния в жидкое — *плавление*.

Фазовые переходы сопровождаются выделением или поглощением теплоты и значительным изменением энтропии. Если фазовый переход вещества совершается при повышении температуры (возгонка, плавление, испарение), то он сопровождается поглощением теплоты, и для него характерно увеличение энтальпии, $\Delta H > 0$. Энтропия вещества в результате такого перехода возрастает, $\Delta S > 0$. Если переход совершается при понижении температуры (конденсация, сжижение, отвердевание), то он сопровождается выделением теплоты, и для него характерно $\Delta H < 0$. Энтропия вещества при таком переходе понижается, $\Delta S < 0$. Принято при символе изменения энтальпии и энтропии указывать название (в сокращенном виде) соответствующих фазовых переходов, например $\Delta H_{исп}$, $\Delta S_{пл}$. Кристаллические состояния одного и того же вещества могут различаться по



свойствам и строению, и тогда говорят, что данное вещество существует в различных модификациях. Явление существования нескольких кристаллических модификаций у данного вещества называется *полиморфизмом*, а переход из одной модификации в другую — *полиморфным превращением*.

Не следует путать полиморфизм с аллотропией — явлением существования элемента в виде различных простых веществ независимо от их фазового состояния. Например, кислород O_2 и озон O_3 — аллотропные формы кислорода, существующие в газообразном, жидком и кристаллическом состояниях. Графит и алмаз — аллотропные формы углерода и одновременно его кристаллические модификации. Понятия «аллотропии» и «полиморфизма» совпадают для кристаллического состояния простого вещества.

Направление полиморфного превращения, как и фазового перехода, определяется соотношением изобарных потенциалов фаз. Эти переходы совершаются в направлении уменьшения изобарного потенциала, т.е. если $\Delta G < 0$.

Скорость перехода вещества из одного фазового состояния в другое зависит от скорости подвода и отвода теплоты. Однако при некоторых условиях фазовый переход может быть кинетически заторможен, и поэтому получают перегретые или переохлажденные жидкости и пересыщенные растворы. Состояния переохлажденного газа (пара) или перегретого кристалла не наблюдаются.

Скорости полиморфных превращений могут быть самыми различными. При обычных условиях термодинамически устойчива кристаллическая модификация углерода — графит. Тем не менее переход алмаза в графит не наблюдается даже при сравнительно высоких температурах, что обусловлено высокой энергией активации перехода.

Термодинамически неустойчивое при данных условиях состояние вещества, которое может длительное время существовать из-за кинетической неосуществимости перехода, называется *метастабильным*.

По температуре и энтальпии фазовых превращений можно судить о силе межмолекулярных взаимодействий, ответственных

Таблица 1. Термодинамические характеристики фазовых переходов элементов VIII группы

Вещество	$T_{пл}, K$	$\Delta H_{пл}^0$ кДж/моль	$\Delta S_{пл}^0$ Дж/(К·моль)	$T_{кип}, K$	$\Delta H_{кип}^0$ кДж/моль	$\Delta S_{кип}^0$ Дж/(К·моль)
Ne	24,54	0,33	13,6	27,15	1,79	66,1
Ar	83,81	1,19	14,2	87,29	6,51	74,5
Kr	115,78	1,64	14,2	119,93	9,04	75,4
Xe	161,30	2,29	14,2	165,03	12,64	76,6
Rn	202,00	2,89	14,3	211,30	16,78	79,4

за существование того или иного фазового состояния. Рассмотрим это на примере p -элементов группы VIII (табл. I).

При переходе вниз по группе температуры и энтальпии плавления и кипения простых веществ возрастают, что объясняется усилением межмолекулярных взаимодействий (силы Ван-дер-Ваальса) в структурах кристаллической и жидкой фаз при увеличении массы и размера атома. Энтропии плавления благородных газов почти не изменяются, но энтропии испарения (при температуре кипения) возрастают при переходе вниз по группе, что также свидетельствует об усилении межмолекулярных взаимодействий.

§ 2. УСЛОВИЯ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

Возможность перехода вещества из одного фазового состояния в другое (из одной фазы в другую) определяется одним из общих законов химии и физики — правилом фаз Гиббса. Правило фаз Гиббса применимо к равновесным системам и является выражением второго закона термодинамики в приложении к фазовым равновесиям.

Прежде чем перейти к определению условий фазовых равновесий и рассмотрению правила фаз Гиббса, введем некоторые важные термодинамические понятия.

Система — тело или группа тел, находящихся во взаимодействии и физически или мысленно обособленных от окружающей среды, которая, в свою очередь, также является системой.

Свойства систем можно разделить на два типа по характеру их зависимости от количества вещества. *Экстенсивные свойства* — это свойства, которые суммируются при соединении тел. Такими свойствами являются длина, объем, масса, внутренняя энергия, энтальпия, теплоемкость, энтропия и др. Если масса системы увеличивается в n раз, то во столько же раз возрастают значения экстенсивных свойств. Экстенсивные свойства пропорциональны массе системы.

Интенсивные свойства — это свойства, не зависящие от массы системы. Температура относится к интенсивным свойствам — температура некоторого тела сохраняется постоянной при делении его на части. Давление — также интенсивное свойство. То же касается и плотности, которая является производной от экстенсивных свойств, а именно, массы и объема. Если значение экстенсивного свойства выражается на единицу массы или количества вещества, то оно становится интенсивным. Таковы молярные массы, объем, энтальпия образования вещества, изменение энтальпии в реакции, теплоемкость, энтропия и т. п. Численные значения этих свойств не зависят от массы системы.

В зависимости от наличия или отсутствия в системе поверхностей раздела между ее отдельными частями системы классифицируют на гомогенные и гетерогенные.

Гомогенная система не имеет поверхностей раздела, т. е. это сплошная, однородная система. Для гомогенной системы интенсивные свойства постоянны.

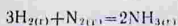
Гетерогенная система — система, отдельные части которой различаются по свойствам и разграничены поверхностями раздела.

Гомогенной системой является, например, жидкая вода (при этом не следует принимать во внимание поверхности раздела со льдом, со своим паром или со стенками сосуда, в котором она находится). Кусок льда, рассматриваемый как сплошное и однородное тело и мысленно выделенный внутри другого большего куска льда, — гомогенная система.

Гетерогенные системы составляют жидкая вода и лед, или жидкая вода и пар, или одновременно жидкая вода, лед и пар.

Вода, лед и пар — это различные фазовые состояния одного вещества — воды.

Фаза — совокупность гомогенных частей системы, одинаковых по свойствам и ограниченных от других частей системы поверхностями раздела. Гомогенные системы состоят только из одной фазы. Гетерогенные системы содержат больше одной фазы. По числу фаз системы разделяют на однофазные, двухфазные, трехфазные и т. д. (многофазные). Например, смесь газообразных водорода, азота и аммиака $\text{H}_{2(\text{г})} - \text{N}_{2(\text{г})} - \text{NH}_{3(\text{г})}$, равновесие в которой описывается уравнением



— гомогенная система, имеющая одну фазу.

Системы $\text{C}_{(\text{к})} - \text{O}_{2(\text{г})} - \text{CO}_{2(\text{г})}$ и $\text{CaCO}_{3(\text{к})} - \text{CaO}_{(\text{к})} - \text{CO}_{2(\text{г})}$, содержащие кристаллические и газообразные вещества и равновесия в которых описываются уравнениями



— гетерогенные системы. Первая из этих систем — двухфазная, состоящая из одной твердой и одной газовой фазы, вторая — трехфазная, состоящая из двух твердых и одной газовой фазы.

Составные части системы — простые вещества или химические соединения, входящие в систему, которые могут быть выделены и могут существовать в изолированном виде. Составными частями раствора хлорида натрия являются вода и NaCl , но не ионы Cl^- и Na^+ , так как они не могут быть выделены в химических реакциях и не могут существовать изолированно.

Компоненты системы — это те составные части системы, равновесные концентрации которых можно изменять произвольно (в некоторых пределах), не вызывая изменения числа и вида фаз в системе. Иногда о такого типа компонентах говорят как о *независимых компонентах*. Понятия «составная часть» и «ком-

понент» совпадают, если в системе нет химического взаимодействия.

Число независимых компонентов — это наименьшее число составных частей системы минус наименьшее число равновесий, характеризующих все химические взаимодействия в рассматриваемой системе, и минус число уравнений, необходимых для расчета концентраций всех веществ в системе.

При высоких температурах равновесная система $\text{H}_{2(\text{r})} - \text{O}_{2(\text{r})} - \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$ имеет три составные части, а именно, водород, кислород и газообразную воду, но число компонентов равно двум, так как имеет место равновесие:



При низких температурах (комнатных), когда химическое взаимодействие не проходит (крайне низкая скорость реакции), число компонентов в этой системе равно трем и совпадает с числом составных частей системы.

При нагревании кристаллического хлорида аммония в системе $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{к})} - \text{HCl}_{(\text{r})} - \text{NH}_{3(\text{r})}$ устанавливается равновесие. Число составных частей этой системы равно трем, а число независимых компонентов только единице, так как в системе осуществляется равновесие:



и концентрации газообразных аммиака и хлороводорода связаны равенством парциальных давлений $p_{\text{NH}_3} = p_{\text{HCl}}$. Однако если нагревание хлорида аммония проводить в атмосфере газообразных хлороводорода или аммиака или же в равновесную систему ввести дополнительные количества этих соединений, то число компонентов возрастает и становится равным двум вследствие неравенства парциальных давлений составных частей.

По числу независимых компонентов системы разделяют на *однокомпонентные, двухкомпонентные, трехкомпонентные* и т. д. (*многокомпонентные*).

Равновесие любой системы, гомогенной или гетерогенной, зависит от условий ее существования — температуры, давления, концентрации компонентов, наличия различных полей и др. Число условий, которые можно менять (в определенных пределах) без изменения числа и вида фаз в системе, называется *числом степеней свободы системы*. Жидкая вода и водяной пар могут находиться в равновесии при некоторых различных температурах и давлениях, но каждой температуре отвечает строго определенное давление и, наоборот, каждому давлению водяного пара соответствует строго определенная температура. Следовательно, равновесная однокомпонентная система жидкость — газ имеет одну степень свободы.

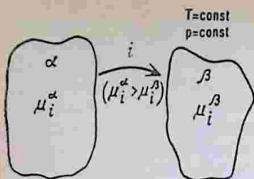


Рис. 1.2. Схема самопроизвольного перехода вещества i из одной фазы α в другую β с различными химическими потенциалами

По числу степеней свободы C системы разделяют на *безвариантные* ($C=0$), *одновариантные* ($C=1$), *двухвариантные* ($C=2$), *трехвариантные* ($C=3$) и т. д. (*многовариантные*).

Важнейшей характеристикой системы является химический потенциал составляющих ее фаз. *Химический потенциал* — термодинамическая функция, характеризующая состояние какого-либо компонента в фазе известного состава при определенных внешних условиях. Эта функция обозначается μ .

Если изобарный потенциал выражает термодинамическое свойство индивидуального вещества, то химический потенциал характеризует вещество, входящее в состав какой-либо многокомпонентной фазы и, следовательно, подвергающееся воздействию остальных компонентов данной фазы (или изучаемой системы). Химический потенциал зависит как от концентрации данного компонента, так и от природы остальных компонентов фазы и их концентраций.

Химический потенциал компонента i смеси идеальных газов (простейший случай) не зависит от природы и концентрации других компонентов и определяется по соотношению:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i \quad (1.1)$$

где μ_i° — химический потенциал компонента i при стандартных условиях, R — универсальная газовая постоянная; T — температура; p_i — парциальное давление компонента i в смеси других компонентов (для реальных газов следует пользоваться фугитивностями).

Приведенное соотношение можно вывести тем же путем, который был использован для получения выражения изобарного потенциала как критерия возможности протекания реакции при нестандартных условиях:

$$G = G^\circ + nRT \ln p \quad (1.2)$$

где n — число молей вещества.

Подобно тому как разность температур двух тел рассматривается движущей силой передачи теплоты от тела с высокой температурой к телу с низкой температурой, так и разность химических потенциалов является движущей силой при переходе вещества из одной фазы в другую. Предположим, что система состоит из двух фаз α и β и содержит несколько компонентов (рис. 1.2). Температура и давление в системе постоянны. Один

из компонентов i в фазе α характеризуется химическим потенциалом μ_i^α , а в фазе β — химическим потенциалом μ_i^β , причем $\mu_i^\alpha > \mu_i^\beta$. Поэтому в системе самопроизвольно совершается переход вещества i в направлении, при котором потенциал уменьшается, т. е. из фазы α в фазу β .

По мере перехода компонента i из фазы α в фазу β потенциал μ_i^α уменьшается, а потенциал μ_i^β возрастает и скорость перехода v_1 компонента из фазы α в фазу β уменьшается. Одновременно с этим скорость v_2 обратного процесса — перехода компонента i из фазы β в фазу α — возрастает. При достаточной длительности процесса оба химических потенциала μ_i^α и μ_i^β и скорости v_1 и v_2 становятся равными, и в результате достигается состояние равновесия между фазами. Состоянию равновесия отвечает строго определенное распределение вещества i между двумя фазами.

При равновесии химические потенциалы компонента i во всех фазах равны, но концентрации его не обязательно должны быть одинаковы. Таким образом, химический потенциал является величиной, характеризующей способность компонента переходить в данную фазу или, наоборот, ее покидать, т. е. является движущей силой фазовых переходов (испарение, сублимация, растворение, кристаллизация, химическое взаимодействие и т. п.).

Положение о том, что в системе при равновесии химический потенциал каждого компонента должен быть одинаков во всех фазах, лежит в основе вывода правила фаз.

Предположим, что имеется равновесная система, содержащая K компонентов и состоящая из Φ фаз. Состав одной фазы выражается через содержание в ней $(K-1)$ компонента. Для описания состава всех Φ фаз требуется $\Phi(K-1)$ данных по содержанию компонентов в системе. Однако эти данные не являются независимыми друг от друга. Это объясняется тем, что при равновесии распределение каждого компонента между различными фазами должно дополнительно удовлетворять условию равенства химического потенциала этого компонента во всех фазах.

Составим все возможные уравнения равенства химических потенциалов K компонентов во всех Φ фазах системы.

Химические потенциалы первого компонента в первой и второй фазах равны, что записывается в виде:

$$\mu_1^1 = \mu_1^2$$

где (и далее) нижний индекс при символе химического потенциала означает номер компонента 1, 2, 3, ..., k , а верхний индекс — номер фазы 1, 2, 3, ..., Φ .

Таковыми же равенствами характеризуются химические потенциалы первого компонента в первой и третьей фазах и т. д.,

в первой и последней фазах:

$$\begin{aligned} \mu_1^1 &= \mu_1^3 \\ &\dots \dots \dots \\ \mu_1^1 &= \mu_\Phi^1 \end{aligned}$$

Следовательно, можно составить $(\Phi-1)$ уравнений равенства химического потенциала первого компонента во всех фазах.

Аналогичные соотношения можно записать для химического потенциала всех остальных компонентов относительно всех Φ фаз:

$$\begin{aligned} \mu_2^1 &= \mu_2^2; & \mu_2^1 &= \mu_2^3; & \dots & \mu_2^1 &= \mu_2^\Phi \\ \mu_\kappa^1 &= \mu_\kappa^2; & \mu_\kappa^1 &= \mu_\kappa^3; & \dots & \mu_\kappa^1 &= \mu_\kappa^\Phi \end{aligned}$$

Таким образом, для системы из K компонентов и Φ фаз можно записать $K(\Phi-1)$ условий (уравнений) равенства химического потенциала компонентов во всех фазах.

В равновесной системе химические потенциалы компонентов являются функциями их концентраций и выведенные $K(\Phi-1)$ уравнения связывают не только химические потенциалы, но и содержание в системе (концентрации) компонентов. Поэтому для описания всей системы из Φ фаз достаточно числа данных, равно разности между числом данных по содержанию компонентов в каждой фазе $\Phi(K-1)$ и числом данных (уравнений) по равенству химического потенциала $K(\Phi-1)$, т. е. всего

$$\Phi(K-1) - K(\Phi-1) = K - \Phi$$

независимых друг от друга данных.

Кроме этих условий для полного описания равновесной системы необходимо указать и другие параметры, которые должны быть равны для всех фаз. Так, при равновесии температура всех фаз должна быть одинакова:

$$T^1 = T^2 = T^3 = \dots = T^\Phi$$

Равенство температур сосуществующих фаз отвечает термодинамическому равновесию в системе.

Аналогично необходимым требованием равновесия является равенство давлений во всех фазах:

$$p^1 = p^2 = p^3 = \dots = p^\Phi$$

Это условие отвечает механическому равновесию между сосуществующими фазами.

Температура и давление — это два других фактора, влияющих на состояние равновесия в системе.

Кроме температуры и давления на равновесие могут влиять и такие факторы, как электрическое $\mathcal{E}$, магнитное M , гравитационное Γ поля. При равновесии системы должно соблюдаться

условие равенства потенциалов, создаваемых этими полями, во всех фазах:

$$\begin{aligned}\Theta^1 &= \Theta^2 = \Theta^3 = \dots = \Theta^\Phi \\ M^1 &= M^2 = M^3 = \dots = M^\Phi \\ \Gamma^1 &= \Gamma^2 = \Gamma^3 = \dots = \Gamma^\Phi\end{aligned}$$

В общем случае можно написать n подобного типа уравнений соответственно числу факторов, которые могут влиять на равновесие, включая температуру и давление. Следовательно, полное число данных (уравнений), описывающих равновесное состояние в системе, составляет:

$$K - \Phi + n$$

Это число и есть число степеней свободы C равновесной термодинамической системы:

$$C = K - \Phi + n \quad (1.3)$$

где K — число компонентов (независимых); Φ — число фаз; n — число внешних факторов, влияющих на равновесие системы.

Число степеней свободы определяет максимальное число факторов, которые могут изменяться независимо один от другого и которые можно произвольно изменять в известных пределах, не нарушая числа и вида фаз.

Полученное выражение и есть *правило фаз Гиббса* (1876 г.), которое формулируется следующим образом:

число степеней свободы равновесной термодинамической системы равно числу независимых компонентов системы минус число фаз плюс число факторов, влияющих на равновесие.

Правило фаз позволяет по числу степеней свободы предсказывать поведение системы при изменении одного, двух или более внешних условий (при сохранении остальных параметров постоянными) и вычислять максимальное число фаз, которые могут находиться в равновесии при данных условиях. При помощи правила фаз можно предсказать термодинамически возможно (или невозможно) существование изучаемой системы.

В обычных условиях влияние различных полей на равновесие настолько незначительно, что его не учитывают и рассматривают только два фактора: температуру и давление, т. е. $n=2$. Для таких систем число степеней свободы равно:

$$C = K - \Phi + 2 \quad (1.4)$$

Если в системе температура или давление сохраняются постоянными, то число параметров состояния снижается на единицу. Тогда

$$C = K - \Phi + 1 \quad (1.5)$$

Если же в системе поддерживаются постоянными и температура, и давление ($n=0$), то

$$C=K-\Phi \quad (1.6)$$

Число степеней свободы может быть равно нулю или целому положительному числу, т. е. $C \geq 0$.

Так как число степеней свободы не может быть отрицательным, то число фаз в равновесной термодинамической системе не может быть больше $K-2$ (в общем случае $K+n$).

Число степеней свободы равновесной системы возрастает с увеличением числа компонентов и понижается с увеличением числа сосуществующих фаз.

§ 3. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ

Для иллюстрации правила фаз Гиббса рассмотрим простейший вариант термодинамической системы — однокомпонентную систему. В однокомпонентных системах все фазы содержат одно и то же вещество, существующее в различных состояниях. Найдем максимальное число фаз, возможное в равновесной однокомпонентной системе. Число фаз в системе максимально только тогда, когда система безвариантна, т. е. при $C=0$ или $K-\Phi-2=0$.

Так как для однокомпонентной системы $K=1$, то $\Phi=3$. Из этого следует, что ни одно индивидуальное вещество не может образовать системы из более чем трех равновесных фаз и что существует только одно сочетание значений температуры и давления, при котором три фазы однокомпонентной системы — кристалл, жидкость и газ — могут находиться в равновесии. Условие равновесия трех фаз системы характеризуется так называемой *тройной точкой*.

Малейшее изменение температуры или давления относительно значений температуры или давления, отвечающих тройной точке, приводит к исчезновению одной или двух фаз и превращению их в другие фазы.

Изобарные потенциалы веществ в однокомпонентных системах совпадают с химическими потенциалами, поэтому во всех трех фазах, соответствующих тройной точке, — в кристалле, жидкости и газе — химические потенциалы вещества одинаковы.

Однокомпонентные системы, состоящие из двух фаз, могут быть трех типов:

кристалл — жидкость; кристалл — пар; жидкость — пар.

Число степеней свободы двухфазной системы равно:

$$C=K-\Phi+2=1-2+2=1$$

Это означает, что каждой температуре отвечает одно единственное значение давления и, наоборот, любое давление в двух-

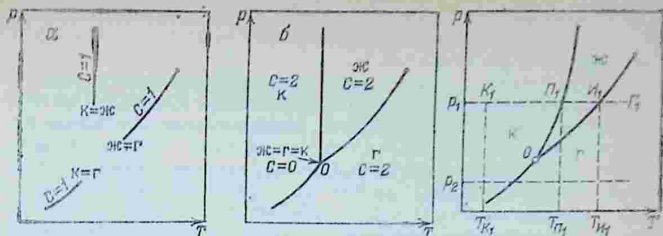


Рис. 1.3. Кривые фазовых равновесий (а) и диаграмма состояния однокомпонентной системы (б).

Символами к, ж и г обозначена соответственно кристаллическая (твердая), жидкая и газовая (паровая) фаза

Рис. 1.4. Графическое определение температур фазовых переходов в однокомпонентной системе при повышении температуры ($p = \text{const}$)

фазной однокомпонентной системе реализуется только при строго определенной температуре. Следовательно, нагревание любых двух сосуществующих фаз должно сопровождаться одновременно строго определенным изменением давления, т.е. давление и температура двух фаз должны изменяться по строго определенной зависимости $p = f(T)$, которая может быть выражена уравнением или графически представлена кривой.

Равновесие между жидкой и газовой фазами вещества математически описывается уравнением зависимости давления насыщенного пара над жидкостью от температуры, а графически изображается кривой давления насыщенного пара над жидкостью (рис. 1.3, а, кривая «ж=г»). Равновесие между кристаллом и паром описывается уравнением зависимости давления насыщенного пара над кристаллом от температуры и изображается кривой давления пара над кристаллом (кривая «к=г»). Равновесие между жидкостью и кристаллом выражается зависимостью между температурой плавления вещества и давлением и изображается так называемой *кривой плавкости* (кривая «к=ж»).

Каждая из трех кривых фазовых равновесий показывает те соотношения между температурой и давлением, при которых химические потенциалы двух сосуществующих фаз равны. Так, для кривой «ж=г» выполняется равенство $\mu_{(ж)} = \mu_{(г)}$, аналогично для кривой «к=г» $\mu_{(к)} = \mu_{(г)}$ и для кривой «к=ж» $\mu_{(к)} = \mu_{(ж)}$.

Очевидно, что точка пересечения этих кривых отвечает значениям температуры и давления, при которых химические потенциалы всех трех фаз равны:

$$\mu_{(г)} = \mu_{(ж)} = \mu_{(к)}$$

Этому условию удовлетворяет только одна точка — тройная точка. В тройной точке давление пара над жидкостью и кристаллом одно и то же (рис. 1.3, б).

Если в состоянии, соответствующем тройной точке, трехфазная однокомпонентная система безвариантна ($C=0$), то во всех остальных точках любой из трех кривых система обладает одной степенью свободы ($C=1$). Если система двухфазная, можно произвольно изменять лишь одну переменную величину (температуру или давление), другая же переменная величина (давление или температура) будет изменяться как функция первой.

Область, заключенная между кривыми, называемая *полем*, характеризует совокупность значений температур и давлений, при которых устойчива одна фаза. Так, между кривыми «к=ж» и «ж=г» лежит поле жидкости (ж), между кривыми «ж=г» и «к=г» — поле газа (г) и между кривыми «к=ж» и «к=г» — поле кристаллического состояния (к) (см. рис. 1.3, б).

При любых значениях температуры и давления внутри поля система однофазна. Число степеней свободы однофазной системы равно:

$$C=1-1+2=2$$

Следовательно, можно изменять произвольно в определенных пределах (в пределах поля) давление и температуру, не вызывая при этом изменения числа и вида фаз.

Диаграмма, подобная представленной на рис. 1.3, б, выражающая зависимость состояния системы и фазовых равновесий в ней от внешних условий (и от состава для более чем однокомпонентных систем), называется *фазовой диаграммой*, или *диаграммой состояния*.

По диаграмме состояния легко определить характер поведения системы при изменении внешних условий или же предсказать число сосуществующих фаз при заданных внешних условиях.

Пусть точка K_1 (рис. 1.4) характеризует состояние кристаллического вещества при температуре T_{K1} и давлении p_1 . Процесс нагревания вещества при постоянном давлении p_1 соответствует перемещению точки K_1 по прямой $K_1P_1I_1G_1$. На участке K_1P_1 подводимая теплота поглощается кристаллической решеткой вещества. Так как давление в системе постоянно и изменяется только один параметр состояния, а именно, температура, то число степеней свободы следует определять не по формуле (1.4), а по (1.5). На участке K_1P_1 число степеней свободы $C=1$, поэтому изменение температуры не должно приводить к изменению числа фаз, т.е. система остается однофазной.

В точке P_1 , т.е. при температуре T_{P1} прямая $K_1P_1I_1G_1$ пересекает кривую зависимости температуры плавления от давления, точка P_1 соответствует началу процесса плавления веществ-

ва. В этой точке система двухфазна и безвариантна, поэтому температура в системе при заданном давлении не может изменяться до тех пор, пока все кристаллы не превратятся в жидкость. Это означает, что подводимая к системе теплота расходуется на плавление вещества, т. е. количество подводимой теплоты равно энтальпии процесса плавления (в расчете на 1 моль вещества):

$$A_{(к)} = A_{(ж)} - Q_{пл} \quad \text{или} \\ A_{(к)} = A_{(ж)}; \quad \Delta H_{пл}$$

После того как вся кристаллическая фаза превратится в жидкость, система снова становится однофазной и одновариантной. Дальнейшее подведение теплоты идет на повышение кинетической энергии молекул жидкости.

Точке пересечения I_1 (см. рис. 1.4) соответствует начало процесса равновесного испарения жидкости. Жидкость испаряется при любых температурах, кипение же происходит только при строго определенной температуре, при которой давление насыщенного пара достигает значения внешнего давления. Кривая давления насыщенного пара жидкости выражает не только зависимость этого давления от температуры, но также показывает зависимость температуры кипения от давления в системе.

У всех веществ давление насыщенного пара с повышением температуры возрастает, и на диаграммах состояния кривая давления пара отклонена вправо от оси « p » (см. рис. 1.4). Увеличение давления приводит к повышению температуры кипения, и, наоборот, при уменьшении давления жидкости кипят при более низких температурах. Различие процессов испарения и кипения носит скорее кинетический характер, поэтому понятия «энтальпия кипения» и «энтальпия испарения» совпадают и в термодинамике обычно говорят только об энтальпии испарения, хотя часто относят ее к температуре кипения.

В точке I_1 система двухфазна; она состоит из пара и жидкости. Поэтому при постоянном давлении система безвариантна и температура в системе не изменяется. Вся подводимая теплота расходуется на разрыв связей между молекулами жидкости и перевод их в газовую фазу, т. е. количество теплоты есть энтальпия испарения:

$$A_{(ж)} = A_{(г)} - Q_{исп} \quad \text{или} \\ A_{(ж)} = A_{(г)}; \quad \Delta H_{исп}$$

Когда вся жидкость превратится в пар, система снова становится однофазной и одновариантной. При дальнейшем подведении теплоты она расходуется на повышение кинетической энергии молекул газа.

Выше с помощью диаграммы состояния было рассмотрено поведение вещества при давлении большем, чем при давлении,

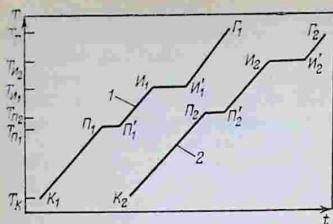


Рис. 1.5. Кривые нагревания при постоянном давлении p_1 (1) и p_2 (2); $p_2 > p_1$

соответствующем тройной точке. Если нагревать кристаллическое вещество при постоянном давлении ниже тройной точки (p_2), то до момента достижения давления насы-

щенного пара кристалла система будет однофазной и одновариантной. Когда температура повысится до значения, отвечающего температуре на кривой давления пара, система скачкообразно превращается в двухфазную, теряет одну степень свободы и при постоянном давлении становится безвариантной, т. е. ее температура не изменяется, пока все кристаллы не перейдут в газообразное состояние. Это означает, что вся подводимая к системе теплота расходуется на разрыв связей между частицами в кристаллической решетке (вещество сублимируется):

$$A_{(K)} = A_{(G)} - Q_{\text{субл}} \quad \text{или}$$

$$A_{(K)} = A_{(G)}; \quad \Delta H_{\text{субл}}$$

Таким образом, воспользовавшись диаграммой состояния, можно предсказать поведение системы при нагревании.

Рассмотрим, как экспериментально определяются значения температуры или давления фазовых переходов, т. е. как осуществляется построение диаграммы состояния.

Пусть при постоянном давлении p_1 кристалл некоторого вещества нагревают, начиная от температуры T_K , и через некоторые определенные промежутки времени (30 с, 1 мин или 10 мин) измеряют температуру этого вещества. Построением графика температуры как функции времени $T = f(t)$ получают кривую изменения температуры образца во времени — *кривую нагревания* (рис. 1.5).

Участок K_1P_1 отвечает равномерному нагреванию кристалла и соответствует участку K_1P_1 на диаграмме состояния (см. рис. 1.4).

Повышение температуры различных веществ при одинаковом количестве поглощенной теплоты зависит от теплоемкости вещества. Чем выше теплоемкость, тем больше теплоты следует подвести для достижения одной и той же температуры. Поэтому для разных веществ наблюдается различная скорость повышения температуры при подводе одинакового количества теплоты. На этом основан один из методов определения теплоемкости: измеряют скорость повышения температуры при нагревании некоторого количества вещества с известной теплоемкостью, затем точно при тех же условиях нагревания измеряют скорость повышения температуры такого же количества вещества с неизвестной теплоемкостью. Сравнением кривых нагревания находят теплоемкость второго вещества.

При некоторой температуре T_m начинается плавление вещества и вся подводимая к системе теплота расходуется на этот процесс. В результате кристалл превращается в безвариантную двухфазную систему, и при постоянном давлении, заданном методикой эксперимента, температура ее также должна оставаться постоянной. Процесс плавления отображается на кривой нагревания горизонтальным отрезком прямой P_1P_1' . Длина этого отрезка зависит от скорости нагревания, массы вещества и энтальпии плавления.

При равных скоростях подведения теплоты к одинаковым количествам веществ продолжительность остановки в повышении температуры (процесс плавления) прямо пропорциональна энтальпии фазового перехода. Используя эту зависимость, можно определять энтальпию фазовых переходов. Для этого достаточно измерить время, в течение которого температура некоторого количества вещества с неизвестной энтальпией перехода не изменяется при подведении теплоты, затем при тех же условиях провести опыт с другим веществом с известной энтальпией фазового перехода. Сравнив измеряемые значения времени (длины горизонтальных отрезков на кривых температура — время), легко вычислить требуемую энтальпию.

По окончании плавления всего вещества последующее нагревание снова вызывает повышение температуры системы (жидкости), чему соответствует участок $P_1'I_1$ на кривой нагревания. Этот участок кривой характеризует однофазную и одновариантную жидкую систему. При нагревании в определенный момент жидкость приобретает температуру, при которой химические потенциалы жидкости и пара становятся равными, и образуется двухфазная система из жидкости и насыщенного пара. На кривой нагревания отмечается горизонтальный отрезок I_1I_1' , свидетельствующий о постоянстве температуры системы.

После превращения всей жидкости в пар (газ) температура системы при дальнейшем нагревании постепенно повышается, чему отвечает участок $I_1'G_1$. При достижении газом высокой температуры возможно протекание различных процессов распада молекул, которые требуют дополнительных количеств теплоты, что приводит к более или менее значительным изменениям в форме кривой температура — время.

Проведение одного эксперимента, подобного описанному, позволяет получить следующие данные: температуру фазового перехода, равную температуре, которой соответствует горизонтальный отрезок на кривой нагревания, и равновесное давление фазового перехода, равное заданному в эксперименте давлению (это может быть атмосферное давление, при котором проводится опыт). При температуре кипения заданное давление отвечает равновесному давлению насыщенного пара жидкости.

Одна кривая нагревания, полученная в рассмотренном выше эксперименте, позволяет нанести одну точку соответствующей кривой фазового превращения на диаграмме состояния. Для

построения всей кривой не обязательно проводить много опытов, достаточно по крайней мере двух. Для этого проводят еще один цикл нагревания кристаллического вещества при более высоком давлении p_2 и строят вторую кривую нагревания 2 (см. рис. 1.5). На этой кривой имеются два горизонтальных участка P_2P_2' и H_2H_2' , отвечающие соответственно плавлению вещества и кипению вещества при давлении p_2 .

Ниже показано, как, зная минимум две температуры фазового перехода при двух давлениях, можно построить часть кривой диаграммы состояния однокомпонентной системы.

Остановимся сначала на кривой давления насыщенного пара жидкости. Вспомним, что равновесное давление пара численно равно константе равновесия процесса его образования, т. е. $K_p = p_r$. Константа равновесия зависит от температуры:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Составим систему двух уравнений для двух известных значений давления пара (давление, задаваемое в опыте) при двух температурах (температура, соответствующая горизонтальным участкам на кривых нагревания):

$$-RT_1 \ln p_1 = \Delta H^\circ - T_1\Delta S^\circ$$

$$-RT_2 \ln p_2 = \Delta H^\circ - T_2\Delta S^\circ$$

Решением этой системы уравнений относительно неизвестных величин ΔH° и ΔS° можно найти значения энтальпии и энтропии испарения, а также уравнение зависимости давления пара от температуры:

$$-RT \ln p = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{или} \\ \ln p = a + b/T$$

где $a = \Delta S^\circ/R$; $b = -\Delta H^\circ/R$

По выведенному уравнению, вычислив давления пара при нескольких промежуточных температурах (интерполяцией) и при нескольких температурах выше и ниже изученных (экстраполяцией), легко построить искомую кривую нагревания.

При перемещении по кривой давления пара над жидкостью в область высоких температур и давлений свойства газа и жидкости все более сближаются и наконец наступает *критическое состояние*, при котором различия между жидкостью и газом исчезают. Достижение критического состояния отображается на кривой *критической точкой*, которой отвечают строго определенные *критическое давление* и *критическая температура*. В критической точке все термодинамические свойства сосуществующих фаз становятся одинаковыми, поэтому система в критической точке безвариантна. Выше критической точки ни при каком давлении не происходит разделения вещества на две фазы — жидкую и газообразную.

Наряду с кривыми нагревания для построения диаграмм состояния часто используют кривые охлаждения. Для этого нагревают вещество до достаточно высокой температуры, дают ему самопроизвольно охладиться и регистрируют температуру через определенные промежутки времени.

В соответствии с законом Ньютона скорость охлаждения тела пропорциональна разности его температуры и температуры окружающей среды. Поэтому температура нагретого тела понижается равномерно с непрерывно убывающей скоростью.

При нагревании и охлаждении веществ возможны явления перегрева и переохлаждения. Нагреть кристалл выше температуры плавления не удастся, но переохлаждение жидкости ниже этой температуры — явление очень распространенное. Также очень легко происходит перегревание жидкости выше температуры кипения. В результате этих явлений температура, соответствующая горизонтальному участку на кривой нагревания или охлаждения, может не отвечать температурам равновесных фазовых переходов. Чтобы избежать подобного рода неточностей, строят несколько кривых нагревания и охлаждения при различных скоростях изменения температуры или принимают специальные экспериментальные приемы, позволяющие избежать перенагревания или переохлаждения.

Аналогичные закономерности, характеризующие процесс испарения жидкости, относят и к процессу возгонки (сублимации). Однако при изучении этих процессов с участием кристаллической фазы следует учитывать возможность полиморфных превращений кристаллического вещества и указывать, к какой модификации относятся полученные данные.

Следует отметить, что способ построения диаграмм состояния по кривым температура — время применяется в основном для определения кривой плавкости (плавления) и областей устойчивости полиморфных модификаций, если превращения сопровождаются достаточно большими тепловыми эффектами.

Сведения о фазовом состоянии системы можно получить и другим способом, а именно, измерением давления насыщенного пара над жидкостью или кристаллическим веществом во времени при изменении внешнего давления при постоянной температуре. По мере понижения давления пара над веществом система приходит в состояние, характеризуемое точкой на кривой испарения или возгонки. При этом однокомпонентная система становится двухфазной. Пока все вещество (кристаллы, жидкость) не превратится в пар, равновесное давление в системе не может быть понижено. На кривой давление насыщенного пара — время, построенной аналогично кривой нагревания, обнаруживается горизонтальный участок, соответствующий процессу возгонки или кипения.

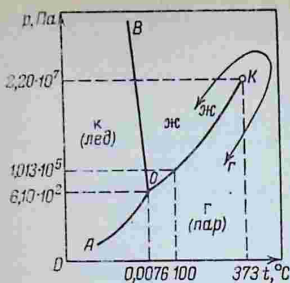


Рис. 1.6. Диаграмма состояния воды.
Масштаб произвольный

Проведя по крайней мере два эксперимента по изучению изменения давления насыщенного пара во времени (при двух значениях температуры) над твердым веществом (возгонка) и над жидкостью (испарение) и обработав результаты описанным выше способом, можно построить кривые возгонки и испарения на диаграмме состояния вещества.

Экспериментально определить положение тройной точки довольно сложно, так как трудно подобрать такие температуру и давление, при которых сосуществуют в равновесии три фазы — кристалл, жидкость и насыщенный пар. Однако температуру и давление тройной точки, как точки пересечения кривых давления пара над жидкостью и кристаллом, легко вычислить по уравнениям давления пара над жидкостью и над кристаллом, приняв равными температуры или давления в обоих уравнениях.

Из экспериментально найденных значений температуры фазового перехода T и изменения энтальпии ΔH° легко рассчитать изменение энтропии ΔS° при фазовом переходе. Изобарные потенциалы веществ, находящихся в равновесии, равны. Поэтому при равновесии

$$\Delta G^\circ = 0 \quad \text{и} \quad \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 0$$

Откуда

$$\Delta S^\circ = \Delta H^\circ / T \quad (1.7)$$

Данные по изменению энтропии в фазовом переходе позволяют судить о характере превращения веществ и их строении.

§ 4. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ВОДЫ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ

Диаграмма состояния воды в области невысоких давлений представлена на рис. 1.6. Только при одном сочетании значений температуры и давления, а именно $0,0076^\circ\text{C}$ и $610,381 \text{ Па}$ — тройная точка (точка O на диаграмме), — одновременно сосуществуют три фазы. Следует отметить, что температура 0°C , которую считают температурой плавления льда, отвечает равновесию между льдом и водой, насыщенным воздухом при давлении $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

Кривая OA показывает равновесные условия между льдом и паром и характеризует зависимость давления насыщенного пара льда от температуры. Кривая OB отвечает равновесным условиям между льдом и жидкостью и представляет зависимость температуры замерзания воды от давления. Кривая OK изображает равновесные условия между жидкостью и паром и представляет зависимость давления насыщенного пара жидкой воды от температуры или зависимость температуры кипения воды от внешнего давления.

Точка K — критическая точка воды. Выше температуры 373°C вода не может находиться в жидком состоянии ни при каком сколь угодно большем давлении, чем $219,82 \cdot 10^5$ Па. Выше критической температуры ни при каком давлении не происходит разделения на жидкую и газообразную фазы. В областях, лежащих за пределами кривой давления насыщенного пара и критической точки, можно осуществить непрерывный переход жидкости в пар и пара в жидкость $ж \leftrightarrow г$ (этот переход на диаграмме показан стрелками).

По сравнению с диаграммами состояния других веществ диаграмма состояния воды обнаруживает ряд особенностей. В жидкой воде молекулы расположены очень упорядоченно благодаря сильным взаимодействиям, обусловленным в основном водородными связями, что сказывается на наклоне кривых плавления и испарения и на значениях относящихся к ним термодинамических данных.

В ряду водородных соединений элементов VI группы $\text{H}_2\text{O}—\text{H}_2\text{S}—\text{H}_2\text{Se}—\text{H}_2\text{Te}$ температура плавления почти линейно увеличивается для трех последних веществ (рис. 1.7). Если бы зависимость температуры плавления от номера периода n соблюдалась во всей группе, то лед плавился бы примерно при 170 K (-100°C). Однако температура плавления воды резко нарушает ожидаемую закономерность (почти на 100°C выше). Повидимому, это объясняется значительно более прочной кристаллической решеткой твердой воды по сравнению с кристаллическими решетками других гидридов.

Эта повышенная прочность обусловлена двумя главными причинами: 1) взаимодействием молекул через водородные связи и 2) углом между связями в молекуле воды благодаря sp^3 -гибридизации внешних электронных оболочек атома кислорода близким к $109,5^\circ$ (тетраэдрическому углу), в то время как в молекулах остальных гидридов из-за отсутствия гибридизации углы близки к 90° . Благодаря sp^3 -гибридизации и тетраэдрическому углу атом кислорода каждой молекулы H_2O в структуре льда связан двумя связями через заполненные sp^3 -орбитали с атомом водорода двух соседних молекул воды. Одновременно каждая молекула воды еще двумя связями своих атомов водорода соединена с двумя другими молекулами воды. В результате координационное число кислорода в структуре льда равно четырем и каждая молекула воды окружена четырьмя ближайшими соседями. Все водородные связи между молекулами энергетически равноценны, и кристаллическая структура льда напоминает структуру алмаза, если атом углерода мысленно заменить на

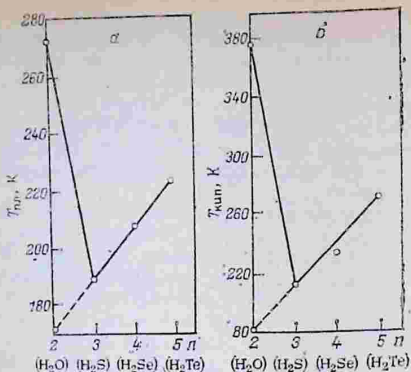


Рис. 1.7. Изменение температур плавления (а) и кипения (б) в ряду водородных соединений элементов VI группы

n - номер периода Периодической системы, в котором находится элемент

молекулу воды. В кристаллических соединениях H_2S , H_2Se и H_2Te из-за отсутствия sp^3 -гибридизации центрального атома связи между молекулами обусловлены в основном силами Ван-дер-Ваальса, которые в структуре льда играют значительно меньшую роль.

Изменение энтальпии при плавлении льда также аномально по сравнению с H_2S , H_2Se и H_2Te (рис. 1.8). Плавление льда требует значительно больше теплоты, чем это можно ожидать из сравнения энтальпий плавления других водородных соединений той же группы элементов.

Аналогичная аномалия воды наблюдается и при рассмотрении энтропии плавления (рис. 1.9). В соответствии с формулой (1.7) изменение энтропии при плавлении льда равно:

$$\Delta S_{пл} = \Delta H_{пл}^c / T_{пл} = 6009 / 273 = 22 \text{ Дж} / (\text{К} \cdot \text{моль})$$

Из сопоставления энтропий плавления водородных соединений элементов VI группы следует, что при плавлении льда происходит несравненно большее изменение в степени порядка. Структура льда характеризуется большей упорядоченностью в расположении молекул по сравнению со структурами других гидридов.

Плавление льда сопровождается уменьшением объема. Это имеет огромное значение для обеспечения жизни животных и растительных организмов при низких температурах: плавающий лед защищает нижние слои воды от замерзания. Уменьшение объема составляет $\sim 10\%$ и в согласии с принципом Ле Шателье с повышением давления температура плавления льда по-

нижается. Это находит отражение в наклоне кривой плавления по отношению к оси давления. Повышение давления на $130 \cdot 10^5$ Па приводит к тому, что температура плавления льда становится равной -1°C .

Эта температура ставит под сомнение обычно демонстрируемые опыты по плавлению льда при повышенном давлении. Нить с висящим на ней грузом постепенно погружается в лед, что объясняется не понижением температуры плавления льда, а, возможно, текучестью твердой воды, вызванной разрывом водородных связей. Трудно представить, что в сильный мороз конькобежец под действием своего веса может расплавить лед под лезвием конька. Возможно, здесь имеет место вращение молекул воды на поверхности (подобно роликам) или же их легкое смещение относительно друг друга, что вызывает эффект смазки. Температура плавления льда при давлении $500 \cdot 10^5$ и $1500 \cdot 10^5$ Па соответственно составляет около -4 и -16°C . Эти данные, по-видимому, можно использовать для объяснения причины таяния льда в нижних слоях ледников.

Исследование процесса перехода молекул воды из жидкой фазы в газообразную также доказывает существование водородных связей и высокий порядок расположения молекул воды в структуре жидкости. Температуры кипения водородных соединений элементов IV группы H_2S , H_2Se и H_2Te линейно возрастают с номером периода, в котором расположен элемент (см. рис. 1.7), и, если бы подобная закономерность сохранялась у воды, она кипела бы примерно при 180 K ($\approx -90^\circ\text{C}$). Истинная же температура кипения воды 100°C , т. е. почти на 200°C выше ожидаемой, что объясняется наличием в структуре воды водородных связей, препятствующих разрушению льдоподобной жидкой структуры.

Изменение энтальпии при испарении жидкости может быть вычислено, если известны, как минимум, два значения давления пара при двух температурах. Разрыв водородных связей в структуре жидкой воды требует дополнительного количества

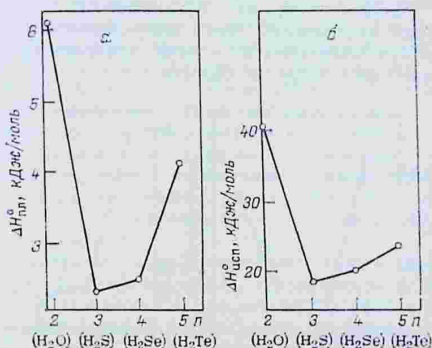


Рис. 1.8. Изменение энтальпии плавления (а) и испарения (б) в ряду водородных соединений элементов VI группы

энергии при испарении, что сказывается на аномально высокой энтальпии испарения жидкой воды (см. рис. 1.8).

Для многих жидкостей изменение энтропии испарения при температуре кипения равно 84—92 Дж/(К·моль) (*правило Трутона*). Это означает, что изменение степени порядка структур при переходе жидкого состояния в газообразное у многих веществ примерно одинаковое. Правило Трутона соблюдается, если состав жидкой фазы одинаков с составом пара вещества. У жидкостей, молекулы которых ассоциированы, $\Delta S^\circ_{\text{исп}}$ больше, чем требуется по правилу Трутона, так как в теплоту испарения включается теплота, затрачиваемая на разрушение групп молекул. Так, для воды

$$\Delta S^\circ_{\text{исп}} = 40\,660/373,15 = 109 \text{ Дж/(К·моль)}$$

Это значение энтропии испарения H_2O сильно отличается от энтропий испарения H_2S , H_2Se и H_2Te (см. рис. 1.9), значения которой из-за отсутствия водородных связей подчиняются правилу Трутона.

Аналогичная закономерность в изменении температур, энтальпий и энтропий фазовых переходов наблюдается и у водородных соединений главных подгрупп V и VII групп. Следовательно, сильно электроотрицательные элементы второго периода F, O и N проявляют высокую склонность к образованию водородной связи, что мало характерно для их аналогов из ниже лежащих периодов.

Анализ закономерностей в изменении термодинамических характеристик фазовых переходов веществ дает возможность получить представление о внутреннем строении и, в частности, о наличии межмолекулярных взаимодействий и водородных связей, исходя из значений легко экспериментально определяемых температур плавления и кипения, давления пара над фазами, плотностей фаз и других свойств.

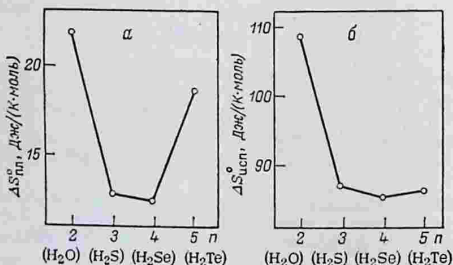


Рис. 1.9. Изменение энтропии плавления (а) и испарения (б) в ряду водородных соединений элементов VI группы

Следует отметить, что фазовые переходы (испарение, сублимация и плавление) — это не только физические процессы изменения состояния, но и в значительной степени химические процессы разрыва и образования связей, сопровождающиеся изменением энтальпии и энтропии в системе.

ГЛАВА 2

ГАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И РЕАКЦИИ В ГАЗОВЫХ ФАЗАХ

§ 5. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ГАЗОВ

Природа газового состояния обсуждалась при выводе уравнения состояния газов и при изучении кинетической теории газов. При высоких температурах и низких концентрациях или давлениях в газовой системе (расстояния между частицами при этих условиях велики и намного превосходят их собственные размеры) частицы могут свободно перемещаться, не взаимодействуя друг с другом, и состояние вещества соответствует максимальной степени беспорядка — поведение газовой системы отвечает поведению идеального газа.

Для повышения температуры различных веществ, и в том числе газообразных, на одно и то же число градусов требуются различные количества теплоты. При этом обнаруживается, что чем сложнее молекула и чем выше молекулярная масса газообразного вещества, тем больше теплоты следует затратить. Для того чтобы можно было сравнивать газы по их способности повышать температуру при подведении теплоты, пользуются количественной мерой, называемой *теплоемкостью*.

Теплоемкость — это отношение количества теплоты, получаемого веществом при нагревании или отдаваемого при охлаждении, к соответствующему изменению температуры вещества. Если теплоемкость относится к единице массы вещества, то она называется *удельной теплоемкостью*, к 1 моль вещества — это *молярная теплоемкость*.

В зависимости от условий измерения теплоемкости различают *изохорную* C_V и *изобарную* C_p теплоемкости. Изохорная теплоемкость определяется при условии, когда при нагревании (охлаждении) объем системы сохраняется постоянным и вся сообщаемая (отводимая) теплота расходуется на увеличение (снижение) внутренней энергии тела. Если измерение теплоемкости проводится при постоянном давлении, часть теплоты идет на повышение внутренней энергии вещества, численно равное изо-

хорной теплоемкости, а другая часть — на работу расширения A против внешнего давления. Определяемая при таких условиях теплоемкость называется изобарной, она равна:

$$C_p = C_v + A \quad (2.1)$$

Если для твердых тел и жидкостей изменение объема при изменении температуры незначительно и $C_p \approx C_v$, то для газов работа расширения A должна быть учтена. Известно, что при нагревании 1 моль газа при постоянном давлении на 1 К (или 1 °С) производится работа, численно равная универсальной газовой постоянной $R = 8,314$ Дж/(К·моль). Следовательно

$$C_p = C_v + R = C_v + 8,314 \text{ [Дж/(К·моль)]} \quad (2.2)$$

Кинетическая энергия 1 моль одноатомного газа равна

$$E = \frac{3}{2} RT \quad (2.3)$$

При изменении температуры одноатомного газа на 1 К при постоянном объеме изменение энергии составляет

$$\Delta E = E_{T+1} - E_T = \frac{3}{2} R(T+1) - \frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} R \quad (2.4)$$

Изменение энергии ΔE , очевидно, представляет изохорную теплоемкость газа

$$C_v = \frac{3}{2} R = \frac{3}{2} \cdot 8,314 \text{ Дж/(К·моль)} \approx 12,471 \text{ Дж/(К·моль)} \approx 12 \text{ Дж/(К·моль)} \quad (2.5)$$

Изобарная теплоемкость одноатомного газа равна

$$C_p = C_v + R = 20,785 \text{ Дж/(К·моль)} \approx 21 \text{ Дж/(К·моль)} \quad (2.6)$$

Экспериментально определенные изобарные и изохорные теплоемкости гелия, неона, аргона и других одноатомных газов хорошо совпадают с вычисленными значениями и не зависят от молярной массы: $C_{p,298,15} = 20,786$ Дж/(К·моль).

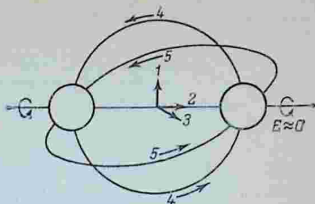
Из данных по температурной зависимости теплоемкости рассчитывают значения энтропий веществ. Интересно отметить, что несмотря на одинаковые значения теплоемкости благородных газов [20,786 Дж/(К·моль)], их энтропии различны и возрастают с ростом атомной массы:

	$C_{p,298,15}$ Дж/(К·моль)	S_{298}^0 Дж/(К·моль)		$C_{p,298,15}$ Дж/(К·моль)	S_{298}^0 Дж/(К·моль)
He	20,786	126,043	Kr	20,786	163,971
Ne	20,786	133,666	Xe	20,786	169,573
Ar	20,786	154,733	Rh	20,786	167,762

Теплоемкость газов характеризует среднюю энергию теплового движения его молекул. Поступательное движение частицы в пространстве в любом произвольном направлении может быть разложено по трем взаимно перпендикулярным направлениям или, что то же самое, по трем координатным осям. В этом случае говорят, что частица имеет *три степени свободы* поступа-

Рис. 2.1. Степени свободы движения двухатомной молекулы:

1, 2, 3 — поступательное движение; 4, 5 — вращательное движение



тельного движения. Если бы молекула двигалась только по одной координатной оси, т.е. обладала бы одной степенью свободы, кинетическая энергия поступательного движения одной молекулы равнялась $\frac{1}{2}k_B T$ (k_B — постоянная Больцмана), а одного моля ($6,02 \cdot 10^{23}$ молекул) — $\frac{1}{2}RT$. При движении молекулы газа по плоской поверхности ее движение описывается изменением координат по двум осям, и молекула имеет две степени свободы; в этом случае кинетическая энергия 1 моля газа составляет $\frac{2}{2}RT = RT$. При движении в пространстве по трем координатным осям молекулы обладают уже тремя степенями свободы, и кинетическая энергия 1 моля газа равна $\frac{3}{2}RT$. Таким образом, на каждую степень свободы движения молекулы приходится энергия, равная $\frac{1}{2}k_B T$, а в пересчете на 1 моль газа — $\frac{1}{2}RT$. Эта величина, как условно принято считать, не зависит от вида движения молекулы. Если молекула имеет более трех степеней свободы движения, т.е. кроме поступательного движения совершает, например, вращательное движение в одном направлении, то и на вращательное движение приходится энергия, также равная $\frac{1}{2}RT$ в расчете на 1 моль газа.

Двухатомные молекулы имеют пять степеней свободы: три степени свободы поступательного движения и две степени свободы вращательного движения (рис. 2.1). Вращательное движение двухатомных молекул осуществляется вокруг осей, перпендикулярных линии, соединяющей атомы. Вращение вокруг линии (оси), соединяющей атомы, требует очень малого количества энергии, которое можно не учитывать.

Таким образом, теплоемкости двухатомного газа, рассчитанные как энергия, приходящаяся на пять степеней свободы, должны составлять:

$$C_V = 5 \cdot \frac{1}{2}R = 20,785 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} \approx 21 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} \quad (2.7)$$

$$C_P = C_V + R = 29,099 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} \approx 29 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} \quad (2.8)$$

Однако теплоемкости многих двухатомных газов, полученные опытным путем, отличаются от вычисленных значений и зависят от температуры. Это объясняется тем, что при повышении температуры энергия расходуется также на внутримолекулярные колебания и другие виды движений, не учитываемых в формулах. Теплоемкости некоторых двухатомных газов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Теплоемкость C_p [в Дж/(К·моль)] некоторых газов при 298,15 К

Двухатомные газы				Трех- и многоатомные газы			
Газ	C_p	Газ	C_p	Газ	C_p	Газ	C_p
H ₂	28,832	Br ₂	36,054	O ₃	39,246	N ₂ O	38,618
O ₂	29,351	I ₂	36,890	H ₂ O	33,577	NO ₂	37,489
N ₂	29,124	HF	29,137	H ₂ O ₂	43,137	NO ₃	46,861
CO	29,112	HCl	29,133	CO ₂	37,112	N ₂ O ₃	65,270
NO	29,874	HBr	29,142	SO ₂	39,874	N ₂ O ₄	78,659
F ₂	31,338	HI	29,149			N ₂ O ₅	94,977
Cl ₂	33,941						

По мере увеличения молярной массы газа возрастает отклонение теплоемкости от расчетной величины. Это объясняется увеличением вклада энергии вращения молекулы вдоль оси, соединяющей атомы, а также тем, что часть подводимой энергии расходуется на разрушение межмолекулярных сил.

У трехатомных молекул появляется третья степень вращательного движения, поэтому расчетные теплоемкости составляют:

$$C_v = 6 \cdot \frac{1}{2} R = 3R = 24,942 \text{ Дж/(К·моль)} \approx 25 \text{ Дж/(К·моль)} \quad (2.9)$$

$$C_p = 3R + R = 4R = 33,256 \text{ Дж/(К·моль)} \approx 33 \text{ Дж/(К·моль)} \quad (2.10)$$

Теплоемкости газов, молекулы которых состоят из трех и более атомов, сильно отличаются от расчетных значений и возрастают по мере увеличения числа атомов в молекуле (см. табл. 2).

В ряду однотипных соединений элементов одной группы теплоемкость, как правило, возрастает. Например, теплоемкость водородных соединений элементов V и VI групп при 298,15 К составляет:

C_p , Дж/(К·моль)		C_p , Дж/(К·моль)	
NH ₃	35,564	H ₂ O	33,577
PH ₃	37,112	H ₂ S	34,225
AsH ₃	38,576	H ₂ Se	34,426
SbH ₃	41,380	H ₂ Te	35,564

Изучение теплоемкостей дает ценные сведения о структуре вещества, а также о термодинамике и кинетике процессов, проходящих в нем при изменении температуры. Рассмотрим несколько примеров.

Сопоставление теплоемкостей SO₂ и CO₂ при низких температурах показывает, что молекула SO₂ имеет шесть степеней свободы и ведет себя как трехатомная, а молекула CO₂ — только пять степеней свободы, т. е. поведение ее соответствует двух-

атомной молекуле. Недостаток одной степени свободы объясняется тем, что молекула CO_2 — линейная и вместо трех степеней свободы вращательного движения она имеет только две. Линейность молекулы CO_2 подтверждается отсутствием у нее дипольного момента. Факт линейности молекулы CO_2 позволяет предположить, что углерод находится в состоянии sp -гибридизации и каждая связь $\text{C}=\text{O}$ составлена из одной σ -связи и одной π -связи. Плоскости двух π -связей расположены относительно друг друга под углом 90° . Высокий дипольный момент молекулы SO_2 , нелинейность молекулы, вытекающая из теплоемкости газа и угол между связями, равный $119,5^\circ$, говорят о sp^2 -гибридном состоянии атома серы в молекуле SO_2 .

При стандартной температуре экспериментальное значение изобарной теплоемкости диоксида углерода, $C_p = 37,11$ Дж/(К·моль), заметно превосходит расчетные значения, 33 Дж/(К·моль), что вызвано различного рода колебательными движениями атомов в молекуле. Таким образом, сведения о теплоемкостях газов позволяют выяснить характер внутримолекулярных движений.

Интересно отметить, что молекула другого оксида углерода C_3O_2 построена совершенно так же, как и CO_2 , с атомами кислорода на концах молекулы, и линейна. При низких температурах C_3O_2 ведет себя как двухатомный газ. В молекуле C_3O_2 каждая связь расположена в плоскости, перпендикулярной плоскостям двух соседних π -связей. Одновременное сопоставление всех свойств изучаемой молекулы (низкотемпературная теплоемкость, отсутствие дипольного момента, спектральные данные и другие) позволяют предположить линейное строение молекулы C_3O_2 и сделать выводы об электронных состояниях атомов.

При сравнении теплоемкостей простейших углеводородов обнаруживается резкое уменьшение теплоемкости при переходе от этана к этилену и ацетилену:

	C_2H_6	C_2H_4	C_2H_2	C_2H
C_p , 298, Дж/(К·моль)	35,606	52,677	42,928	44,057

Это вызвано появлением у этилена и ацетилена соответственно одной и двух π -связей. В молекуле этана группы CH_3 могут вращаться вокруг σ -связи $\text{C}-\text{C}$, что приводит к повышению теплоемкости. В молекуле этилена вращение групп CH_2 вокруг связи $\text{C}=\text{C}$ запрещено из-за π -связи. Молекула ацетилена линейна, теплоемкость ацетилена хотя и намного ниже, чем этана, но выше, чем этилена. Отсутствие угловых связей в этой молекуле (ее линейность) приводит к росту вклада колебательного движения (вдоль линии $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$) в теплоемкость этого вещества.

На основании данных по изучению теплоемкости молекуляр-

ного водорода было открыто явление вращения протонов в ядрах атомов и введено представление о спине частиц, составляющих ядро.

§ 6. РЕАКЦИИ ВЕЩЕСТВ В ГАЗОВОМ СОСТОЯНИИ

В научно-исследовательской и технологической практике часто пользуются смесями газов. Газовыми смесями являются и все встречающиеся в природе газовые системы. Если газы в смеси находятся при низком давлении и взаимодействием между молекулами можно пренебречь, то можно считать, что компоненты смеси ведут себя независимо друг от друга. Смеси, удовлетворяющие этому условию, называются *идеальными*.

Газовые смеси правильнее считать растворами, т. е. однофазными системами переменного состава, состоящими из двух или более компонентов. Смесь идеальных газов, подчиняющихся уравнению Менделеева — Клапейрона, представляет собой идеальный раствор газов.

Каждому газу в смеси отвечает его собственное парциальное давление. *Парциальным давлением* компонента газовой смеси называется то давление, которое оказывал бы газ, входящий в смесь, если бы из нее были удалены все остальные газы при условии сохранения постоянными температуры и объема.

Общее давление газовой смеси определяется *законом Дальтона* (1801 г.): общее давление смеси газов, занимающей определенный объем, равно сумме парциальных давлений, которыми обладал бы каждый отдельно взятый газ, если бы он занимал объем, равный объему смеси газов (при $T = \text{const}$):

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n \quad (2.11)$$

где p — общее давление; $p_1, p_2, p_3, \dots, p_n$ — парциальные давления компонентов.

Парциальные давления компонентов в газовой смеси удобно использовать для вычисления константы равновесия реакции K_p , которая связана с концентрационной константой равновесия K_c выражением

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad (2.12)$$

где Δn — разность коэффициентов при формулах газообразных веществ в правой и левой частях уравнения реакции, т. е. изменение числа молей газа в результате реакции.

Применим правило фаз к газовым системам. Если система состоит из нескольких не взаимодействующих между собой веществ, то число независимых компонентов равно числу составляющих веществ. Например, в системе, состоящей из водорода H_2 , гелия и неона, исключены (при обычных и высоких температурах) какие-либо химические взаимодействия и поэтому число компонентов равно числу составляющих систему веществ.

Если система состоит из газообразных веществ, которые вступают в химическое взаимодействие, то число независимых компонентов в такой реакционной системе уже не будет равно числу ее составляющих веществ. Например, в системе из оксидов азота NO_2 и N_2O_4 :



число независимых компонентов равно не двум, а единице, что показывает выражение константы равновесия, постоянной при заданной температуре:

$$K_p = p_{\text{N}_2\text{O}_4} / p_{\text{NO}_2}^2$$

Из этого выражения очевидно, что состав равновесной системы NO_2 — N_2O_4 определяется парциальным давлением (концентрацией) только одного вещества — или NO_2 , или N_2O_4 , а парциальное давление другого газа будет иметь строго определенное значение, т.е. в системе имеется только один независимый компонент. Равновесие данной системы определяется двумя параметрами — давлением и температурой ($n=2$) и поэтому число степеней свободы для системы NO_2 — N_2O_4 равно:

$$C = K - \Phi + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$$

т.е. система двухвариантна. Таким образом, для произвольно выбранных температуры и давления состав системы NO_2 — N_2O_4 определяется парциальными давлениями p_{NO_2} или $p_{\text{N}_2\text{O}_4}$, которые связаны между собой двумя соотношениями: константой равновесия и $p_{\text{NO}_2} - p_{\text{N}_2\text{O}_4} = p$ (где p — общее давление).

Система, состоящая из газообразных водорода, иода и иодоводорода, реагирующих по уравнению



имеет два независимых компонента. Это означает, что, имея любые два из составляющих систему веществ, можно получить равновесную систему, состоящую из трех веществ, осуществив реакцию или в прямом, или в обратном направлениях.

Так как давление в соответствии с принципом Ле Шателье не влияет на равновесие этой реакции, то $n=1$, и поэтому число степеней свободы для системы H_2 — I_2 — HI равно:

$$C = 2 - 1 + 1 = 2$$

Система H_2 — I_2 — HI двухвариантна, и равновесие определяется температурой и составом исходной смеси.

Равновесную систему H_2 — I_2 — HI можно получить также, исходя только из иодоводорода,



Следовательно, условие равновесия этой системы можно выразить также (помимо константы равновесия) через равенство парциальных давлений водорода и иода: $p_{H_2} = p_{I_2}$.

Для этой равновесной системы число независимых компонентов уменьшается на два: $K=3-2=1$, т.е. в этом случае система ведет себя как однокомпонентная. Действительно, равновесная система H_2-I_2-HI может быть получена из одного иодоводорода. Из этого примера видно, что число независимых компонентов есть наименьшее число составляющих систему веществ, достаточное для определения состава любой фазы системы.

Процессу образования иодоводорода по реакции



при $410^\circ C$ отвечает константа скорости прямой реакции $k_{пр} = 0,0659$ (условные ед.) и константа скорости обратной реакции $k_{обр} = 0,00137$. Напомним, что константа скорости реакции не зависит от времени ее измерения. Частное от деления констант скоростей прямой и обратной реакций, определенных в любой момент времени, даже далекий от состояния равновесия, представляет собой константу равновесия. Для системы H_2-I_2-HI константа равновесия составляет:

$$K_p = K_c = k_{пр}/k_{обр} = 0,0659/0,00137 = 48$$

По известному значению константы равновесия при данной температуре и по исходным концентрациям (парциальным давлениям) веществ можно вычислить их равновесные концентрации. Проиллюстрируем такой расчет на следующих примерах.

В сосуде емкостью 1 л смешаны при $410^\circ C$ по 1 моль водорода и иода. Если к моменту наступления равновесия прореагировало x моль водорода и такое же количество иода, то значит, образовалось $2x$ моль иодоводорода и осталось по $(1-x)$ моль водорода и иода. Так как объем газовой системы равен 1 л, то равновесные молярные концентрации веществ, входящих в систему, составят:

$$[H_2] = [I_2] = 1 - x \text{ моль/л}$$

$$[HI] = 2x \text{ моль/л}$$

Подставим эти концентрации в выражение константы равновесия:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{4x^2}{(1-x)^2} = 48$$

Решая это уравнение, получаем $x = 0,776$ и находим равновесные концентрации веществ:

$$[H_2] = [I_2] = 1 - 0,776 = 0,224 \text{ моль/л}$$

$$[HI] = 2 \cdot 0,776 = 1,552 \text{ моль/л}$$

Пусть исходная газовая смесь состоит из 2 моль водорода и 1 моль иода. Если к моменту равновесия прореагировало x моль иода, то должно прореагировать такое же количество водорода, образоваться $2x$ моль иодоводорода и остаться $(2-x)$ моль водорода и $(1-x)$ моль иода.

Из уравнения

$$K_c = \frac{4x^2}{(2-x)(1-x)} = 48$$

находим $x=0,932$ моль/л и вычисляем равновесные концентрации компонентов системы:

$$[H_2] = 2 - 0,932 = 1,068 \text{ моль/л}$$

$$[I_2] = 1 - 0,932 = 0,068 \text{ моль/л}$$

$$[HI] = 2 \cdot 0,932 = 1,864 \text{ моль/л}$$

Следовательно, увеличение начальной концентрации водорода приводит к более полному расходованию иода и увеличению выхода иодоводорода.

По известным равновесным концентрациям кроме константы равновесия можно вычислить исходные концентрации реагирующих веществ. Предположим, в системе $H_2—I_2—HI$ равновесие установилось при следующих концентрациях веществ:

$$[H_2] = 0,004 \text{ моль/л}; \quad [I_2] = 0,025 \text{ моль/л}; \quad [HI] = 0,08 \text{ моль/л}$$

Согласно уравнению реакции из 1 моль H_2 и 1 моль I_2 образуется 2 моль HI . Следовательно, для образования 0,08 моль HI требуется 0,04 моль H_2 и 0,04 моль I_2 . Таким образом, начальные концентрации веществ должны быть равны:

$$C_{H_2} = 0,04 + 0,04 = 0,08 \text{ моль/л}$$

$$C_{I_2} = 0,025 + 0,04 = 0,065 \text{ моль/л}$$

Пользуясь аналогичными рассуждениями, можно вычислить равновесные концентрации веществ в реакционной системе, если известны исходные концентрации и равновесная концентрация одного из реагентов.

В выражении константы равновесия концентрации указаны в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам веществ в уравнении химической реакции. Однако в выражениях констант скоростей прямой и обратной реакций показатели степени при концентрациях в общем случае не совпадают со стехиометрическими коэффициентами. Это объясняется тем, что кинетические уравнения, выражающие зависимость скорости реакции от концентрации участвующих веществ, относятся или к самой медленной реакции, если процесс совершается через последовательные стадии, или к самой быстрой реакции, если процесс совершается путем параллельных стадий. Суммарное стехиометрическое уравнение реакции представляет собой сумму

всех реакций, проходящих в равновесной системе, а константа равновесия есть произведение констант равновесия этих реакций.

Константа равновесия характеризует состав и энергетическое состояние системы при данной температуре, а выражение константы скорости позволяет объяснить механизм достижения реакции равновесного (или другого) состояния. Например, процесс разложения фосфина и константа равновесия этой реакции описываются уравнениями:



Хотя в выражении константы равновесия концентрация фосфина, показывающем экспериментально определенную зависимость скорости реакции, концентрация фосфина указывается в первой степени:

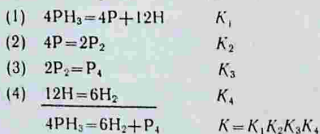
$$v = kC_{\text{PH}_3}$$

и реакция разложения PH_3 имеет первый порядок.

В рассматриваемой реакционной системе спектроскопическим методом обнаружены свободные атомы водорода, фосфора и молекулы P_2 . Можно предположить, что процесс протекает через следующие последовательные стадии:

- (1) $\text{PH}_{3(\text{г})} = \text{P}_{(\text{г})} + 3\text{H}$ (медленная)
- (2) $2\text{P}_{(\text{г})} = \text{P}_{2(\text{г})}$ (быстрая)
- (3) $2\text{P}_{2(\text{г})} = \text{P}_{4(\text{г})}$ (быстрая)
- (4) $2\text{H}_{(\text{г})} = \text{H}_{2(\text{г})}$ (быстрая)

Самая медленная стадия — мономолекулярная реакция первого порядка, и она обуславливает первый порядок всего процесса в целом. Сложением уравнений всех стадий с учетом стехиометрических коэффициентов получаем суммарное уравнение процесса, а перемножением констант равновесия отдельных стадий — константу равновесия процесса в целом:



Чтобы предложить механизм реакции, необходимо знать кинетическое уравнение процесса (порядок по компонентам), состав реагирующей смеси и учесть, что наиболее предпочтительны стадии, проходящие через столкновение двух частиц (бимолекулярные реакции). Экспериментально определяемое

кинетическое уравнение иногда удается объяснить с помощью механизма, включающего стадию, в которой быстро достигается состояние равновесия.

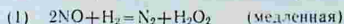
В качестве примера рассмотрим реакцию



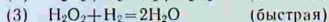
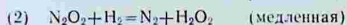
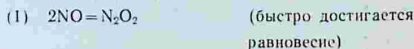
которая подчиняется кинетическому уравнению скорости третьего порядка:

$$v = kC_{\text{NO}}^2C_{\text{H}_2}$$

В связи с тем, что в реагирующей смеси спектроскопическим методом были обнаружены молекулы пероксида водорода, можно предположить, что процесс состоит из двух стадий:



Первая стадия, являясь более медленной, обуславливает наблюдающийся третий порядок процесса. Однако такое объяснение не может считаться удовлетворительным из-за того, что вероятность одновременного столкновения двух молекул NO и молекулы H₂ крайне мала. Поэтому был предложен другой механизм реакции, включающий три стадии:



Вторая стадия, как самая медленная, лимитирует скорость всего процесса. Скорость этой стадии выражается уравнением:

$$v_2 = k_2C_{\text{N}_2\text{O}_2}C_{\text{H}_2}$$

Но концентрация N₂O₂ определяется равновесными условиями стадии (1):

$$K_c = [\text{N}_2\text{O}_2]/[\text{NO}]^2$$

Откуда находим, что

$$[\text{N}_2\text{O}_2] = K_c[\text{NO}]^2$$

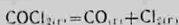
Подставляя концентрацию N₂O₂ в кинетическое уравнение второй стадии, получаем:

$$v_2 = k_2K_cC_{\text{NO}}^2C_{\text{H}_2} = kC_{\text{NO}}^2C_{\text{H}_2}$$

Это уравнение совпадает с кинетическим уравнением, выведенным из экспериментальных данных по зависимости скорости от концентрации реагирующих веществ.

Среди газовых реакций нередко встречаются реакции, имеющие дробный порядок, чаще всего 1/2 и 3/2. Обычно это говорит об участии атомов, образующихся при диссоциации молекул.

Так, реакция распада оксида-дихлорида углерода (фосгена) COCl_2 :



первого или второго порядка, как это можно было бы ожидать, а имеет порядок $3/2$. При объяснении причины этого явления следует принять во внимание тот факт, что реакция распада чистого фосгена в первый момент времени протекает очень медленно (большой индукционный период), добавление незначительных количеств хлора резко ускоряет процесс.

Предложен следующий механизм распада фосгена:

- (1) $\text{Cl}_2 = 2\text{Cl}$ (равновесие устанавливается быстро)
- (2) $\text{Cl} + \text{COCl}_2 = \text{COCl} + \text{Cl}_2$ (медленная)
- (3) $\text{COCl} = \text{CO} + \text{Cl}$ (быстрая)
- (4) $\text{Cl} + \text{Cl} = \text{Cl}_2$ (быстрая)

Для начала реакции необходимо присутствие атомов хлора, получающихся по стадии (1) в результате диссоциации молекул хлора. Концентрация атомного хлора определяется константой равновесия диссоциации хлора при данной температуре:

$$K_1 = [\text{Cl}]^2 / [\text{Cl}_2] \quad \text{или} \quad [\text{Cl}] = K_1^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2}$$

Вторая стадия — самая медленная из перечисленных, и она ограничивает скорость всей реакции в целом, т. е. скорость распада фосгена выражается уравнением:

$$v_2 = -\frac{dC_{\text{COCl}_2}}{dt} = k_2 C_{\text{COCl}_2} C_{\text{Cl}} = k_2 C_{\text{COCl}_2} K_1^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2} = k C_{\text{COCl}_2} C_{\text{Cl}_2}^{1/2}$$

Из полученного выражения следует, что по фосгену — реакция первого порядка, по хлору — ее порядок $1/2$, и общий порядок равен $3/2$, что и наблюдается на опыте.

Другим интересным примером реакции с дробным порядком является превращение двух изомеров водорода, которые были обнаружены методом исследования низкотемпературной теплоемкости, а кинетика превращения изучена по изменению теплоемкости во времени.

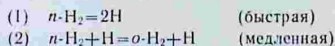
На основании изучения водорода методом низкотемпературной теплоемкости было открыто существование двух изомеров водорода H_2 — параводорода и ортоводорода, отличающихся спинами протонов. Теплоемкость водорода при низких температурах значительно ниже, чем следует ожидать для двухатомного газа. Так, для водорода она приближается к $12,6 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$ [вместо расчетной $20,8 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$]. Такое поведение молекул водорода связано с квантовыми явлениями при собственном вращении протона в ядрах атомов. Два протона в молекуле H_2 могут различаться спинами. В ортоводороде спины протонов параллельны, в параводороде — антипараллельны. При

комнатных температурах водород представляет собой равновесную смесь трех частей ортоводорода и одной части параводорода, но при температуре жидкого воздуха (≈ 80 К) водород состоит из практически чистого параводорода.

По химическим свойствам пара- и ортоводород идентичны, но различаются некоторыми физическими свойствами. Так, температура плавления пара- и ортоводорода соответственно равна 13,83 и 13,95 К, а температура кипения составляет 20,26 и 20,39 К. Энтальпия превращения обычного водорода (равновесная смесь изомеров) в параводород при 0 К составляет $\Delta H = -1,41$ кДж/моль.

Параводород термодинамически устойчив только при низких температурах. Согласно законам квантовой механики прямой переход молекул изомеров друг в друга запрещен. Однако при комнатных температурах параводород медленно превращается в ортоводород до образования равновесной смеси. Переходы ускоряются катализаторами, а также стенками сосуда. Скорость превращения параводорода в ортоводород может быть определена измерением во времени теплоемкости газовой смеси изомеров. Порядок этой реакции выражается дробным числом $3/2$.

Для объяснения наблюдаемого порядка предполагают, что превращение совершается в две стадии:



Вторая медленная стадия, представляющая реакцию обмена, является лимитирующей. Ее скорость равна:

$$v_2 = k_2 C_{n\text{-H}_2} C_{\text{H}}$$

Концентрация атомов водорода вычисляется по константе равновесия первой стадии:

$$K_1 = [\text{H}]^2 / [n\text{-H}_2] \quad \text{и} \quad C_{\text{H}} = K_1^{1/2} C_{n\text{-H}_2}$$

Подставляя выражение для C_{H} в уравнение скорости, получаем:

$$v_2 = k_2 C_{n\text{-H}_2} K_1^{1/2} C_{n\text{-H}_2}^{1/2} = k C_{n\text{-H}_2}^{3/2}$$

Таким образом, порядок реакции превращения параводорода в ортоводород равен действительно $3/2$.

В табл. 3 приведены кинетические характеристики реакций дробных порядков ($1/2$ и $3/2$) и для сравнения нулевого, первого и второго порядков.

Остановимся на важной особенности реакций соединения двух активных частиц, в частности соединения атомов — рекомбинации. Реакции соединения атомов, например водорода или галогенов, с образованием молекулы проходят как тримолекулярные процессы и в присутствии каких-либо молекул, не участвующих в реакции. Третья частица M необходима для отвода

Таблица 3. Кинетические характеристики реакций различных порядков

Порядок реакции	Скорость реакции dC/dt	Константа скорости k	Период полупревращения $\tau_{1/2}$
0	$-k$	$\frac{1}{t} (C_0 - C)$	$\frac{C_0}{2k}$
1/2	$-kC^{1/2}$	$\frac{1}{t} (2C_0^{1/2} - 2C^{1/2})$	$\frac{2 - 2^{1/2}}{k} C_0^{1/2}$
1	$-kC$	$\frac{1}{t} \left(\ln \frac{C_0}{C} \right)$	$\frac{0,69}{k}$
3/2	$-kC^{3/2}$	$\frac{1}{t} (2C^{-1/2} - 2C_0^{-1/2})$	$\frac{2^{3/2} - 2}{k} \cdot \frac{1}{C_0^{1/2}}$
2	$-kC^2$	$\frac{1}{t} (C^{-1} - C_0^{-1})$	$\frac{1}{k} \cdot \frac{1}{C_0}$

C_0 и C — соответственно концентрация в начальный момент времени $t=0$ и текущий момент t .

от образующейся молекулы энергии. Например, для галогенов Γ реакции рекомбинации описываются уравнениями:



Ниже приведены константы скоростей реакций рекомбинации для брома и иода в присутствии различных молекул M



(константа скорости рекомбинации атомов иода с участием молекул бензола принята равной 100):

	He	Ar	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂	C ₆ H ₆
Br	0,8	1,3	2,5	3,2	3,6	5,4	27
I	1,8	3,8	6,6	10	12	18	100

Следует отметить, что скорости рекомбинации тяжелых атомов выше, чем легких. Несмотря на то что энергия связи в молекуле I_2 меньше, чем в молекуле Br_2 , константа скорости образования молекул иода выше, так как более тяжелая молекула иода может нести большую избыточную энергию, не разрушаясь на атомы.

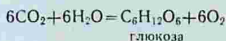
Таким образом, даже на простейшую реакцию взаимодействия двух атомов накладываются сильные кинетические затруднения: 1) частицы должны обладать энергией, не меньшей энергии активации; 2) необходимо присутствие третьей частицы для отвода энергии, выделяющейся в реакции; 3) спины неспаренных электронов, ответственных за образование связи, долж-

ны быть противоположными; 4) столкновение частиц должно осуществляться через наиболее реакционноспособные их части (что отражается энтропией активации), и др.

§ 7. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Реакции, которые протекают под действием света, называются *фотохимическими*. Под светом понимается видимый свет, инфракрасное и ультрафиолетовое излучения. Эффективность действия света зависит от его энергии: чем короче длина волны (т.е. чем больше смещено излучение в ультрафиолетовую область спектра), тем выше энергия излучаемых фотонов и тем сильнее воздействие кванта света на облучаемую частицу — атом, ион или молекулу.

С термодинамической точки зрения фотохимические реакции можно разделить на два класса. Один класс объединяет реакции, которые в данных условиях термодинамически (самопроизвольно) проходить неспособны, для их протекания необходима затрата энергии, которая передается в виде световой энергии. Важнейшим примером такого процесса является фотосинтез, осуществляемый растениями. Он состоит из серии реакций, которые в сумме описываются уравнением синтеза углеводов из диоксида углерода и воды:



Эта реакция сопровождается увеличением энтальпии, уменьшением энтропии и, следовательно, увеличением изобарного потенциала ($\Delta G > 0$). К этому же классу реакций относятся фотографические процессы, в основе которых лежит способность галогенидов серебра разлагаться под действием света.

Ко второму классу фотохимических реакций относятся реакции, которые термодинамически способны при данных условиях протекать самопроизвольно, но не протекают из-за высокой энергии активации. Для этих реакций свет играет роль возбудителя, инициатора реакции.

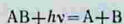
Остановимся на реакциях второго типа. Механизм действия света на развитие реакции проявляется по-разному. При поглощении реагирующей частицей кванта света $h\nu$ могут протекать следующие процессы, являющиеся начальными стадиями фотохимической реакции:

- 1) переход частицы в возбужденное состояние

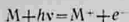


Повышенный запас энергии частицы делает ее способной к реакции с другими частицами;

- 2) диссоциация частицы на атомы или другие частицы



3) ионизация молекулы или атома при поглощении кванта света:



Соотношение между количеством поглощенной энергии и количеством прореагировавшего вещества впервые было установлено К. А. Тимирязевым, доказавшим, что эти количества строго подчиняются закону сохранения энергии. Позже А. Эйнштейн вывел формулу, являющуюся математическим выражением закона фотохимической эквивалентности, согласно которому каждая молекула, реагирующая под действием света, поглощает только один квант световой энергии. Следовательно, в любой элементарной реакции может принимать участие только один квант света, т.е. число прореагировавших молекул должно равняться числу поглощенных квантов.

Количество энергии, поглощенное 1 моль прореагировавшего вещества, выражается уравнением:

$$E=N_A h\nu=N_A \frac{hc}{\lambda} \quad (2.13)$$

где N_A — постоянная Авогадро, моль⁻¹; h — постоянная Планка; ν — частота колебаний света, с⁻¹; λ — длина волны света, м; c — скорость света, м·с⁻¹.

Например, оранжевый свет имеет длину волны $\lambda=6 \cdot 10^{-7}$ м, т.е. его энергия равна:

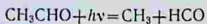
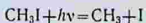
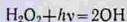
$$E = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3,0 \cdot 10^8}{6 \cdot 10^{-7}} = 1,994 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль} \approx 199 \text{ кДж/моль}$$

Этой энергии достаточно только для того, чтобы разорвать не слишком прочную химическую связь. В видимом свете наименьшей энергией обладает красная часть спектра ($\lambda \approx 7,5 \times 10^{-7}$ м, $E=158$ кДж/моль), наибольшей — фиолетовая часть ($\lambda \approx 4 \cdot 10^{-7}$ м, $E=297$ кДж/моль). Невидимые ультрафиолетовые лучи имеют еще большую энергию, чем и объясняется их высокая фотохимическая активность.

Под действием ультрафиолетового света с длиной волны $\approx 2 \cdot 10^{-7}$ м, т.е. с энергией ≈ 628 кДж/моль, молекулы хлора, брома и иода распадаются на атомы:



Ультрафиолетовые лучи способны разрушать и более сложные молекулы:



Существует много реакций, в которых число прореагировавших молекул не равно числу поглощенных квантов. Поэтому для характеристики фотохимических реакций введено понятие *квантового выхода* γ . Квантовым выходом называется отношение числа прореагировавших (разложившихся или образовавшихся) молекул к числу поглощенных квантов.

Для истинно фотохимических процессов (элементарных процессов) квантовый выход всегда равен единице и именно эти процессы подчиняются закону фотохимической эквивалентности. Такие процессы называются *первичными*. Первичные процессы непосредственно вызываются действием света в отличие от вторичных, не требующих освещения, но протекающих вслед за первичными с участием продуктов первичных процессов.

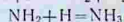
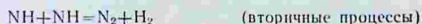
В зависимости от квантового выхода фотохимические процессы можно разделить на три группы.

1. Реакции с квантовым выходом, равным единице ($\gamma = 1$). Это элементарные химические реакции и небольшое число других реакций, например разложение сероводорода в бензольном растворе или образование из водорода и кислорода пероксида водорода [$\lambda = (2,070 - 2,537) \cdot 10^{-7}$ м, поглощающая квант света молекула O_2].

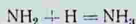
2. Реакции с квантовым выходом меньше единицы ($\gamma < 1$). Примером такой реакции может служить разложение аммиака [$\lambda = (2,0 - 2,2) \cdot 10^{-7}$ м]:



Квантовый выход этой реакции равен 0,14—0,20 при 20 °С и 0,5 при 500 °С. Механизм реакции можно представить следующим образом:



Большая часть продуктов первичной реакции вновь образует молекулы исходного вещества, что и является причиной столь низкого квантового выхода. Увеличение квантового выхода с повышением температуры объясняется тем, что вероятность реакции

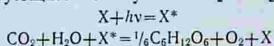


с ростом температуры уменьшается (по принципу Ле Шателье равновесие смещается влево).

Большинство фотохимических газовых реакций, проходящих при невысоких давлениях, имеет квантовый выход меньше единицы. Это вызвано тем, что образующиеся в первичной реакции возбужденные молекулы, не успевая прореагировать, испускают квант света, переходя в обычное состояние. При повышении

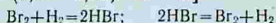
давления вероятность столкновения возбужденной молекулы с другой молекулой увеличивается и квантовый выход возрастает. Однако иногда увеличение давления в системе, достигаемое введением не реагирующих веществ, в частности благородных газов, снижает квантовый выход. Это объясняется тем, что при столкновении с активными молекулами не участвующим в реакции молекулам передается избыточная энергия. По этой же причине квантовый выход фотохимических реакций в растворах также часто бывает ниже единицы — молекулам растворителя передается избыточная энергия частиц — продуктов первичной реакции.

Квантовый выход реакции фотосинтеза составляет $\approx 0,1$. Под действием света молекула хлорофилла X переходит в активное состояние, активная молекула затем отдает свою энергию взаимодействующим молекулам CO_2 и H_2O :



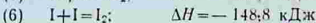
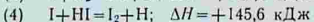
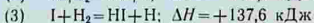
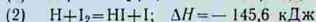
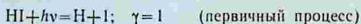
Следовательно, для синтеза одной молекулы глюкозы и образования шести молекул кислорода требуется шесть квантов света.

3. Реакции с квантовым выходом больше единицы ($\gamma > 1$). Эти реакции, в свою очередь, можно разделить на две подгруппы. К первой подгруппе относятся процессы, квантовый выход которых равен 2 или 3 или близок к этим числам; во вторую подгруппу входят реакции с квантовым выходом от 10 до 10^6 и выше. Для реакции образования бромоводорода из простых веществ $[\lambda = (5,00 - 5,78) \cdot 10^{-7} \text{ м}]$ и обратного процесса распада молекул HBr $[\lambda = (2,07 - 2,54) \cdot 10^{-7} \text{ м}]$



квантовый выход соответственно равен $\gamma = 0 - 2$ (в зависимости от условий реакции) и $\gamma = 2$.

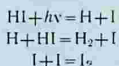
Фотохимический распад иодоводорода характеризуется следующими процессами:



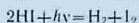
Из указанных вторичных процессов (1) — (7) возможно протекание не всех реакций. Рассмотрим, какими приемами следует пользоваться для отбора реакций, имеющих реальные значения ΔH . Реакции (3) и (4) проходят с увеличением энтальпии.

Их энергии активации должны быть по крайней мере выше указанных значений ΔH , поэтому протекание этих реакций маловероятно. Это означает, что атомы иода расходятся в других реакциях, а атомы водорода образуются только по первичной реакции. Из-за малой концентрации атомов водорода столкновение двух атомов водорода по реакции (5) маловероятно, и эта реакция также должна быть исключена из рассмотрения. По той же причине следует отказаться и от реакции (7). Вследствие высокой концентрации молекул HI практически все атомы водорода взаимодействуют по реакции (1). Увеличение количества атомов иода в результате протекания реакции (1) говорит о возможности соединения двух атомов иода в молекулу по реакции (6). Образовавшиеся молекулы I_2 удаляются из сферы реакции, исключая тем самым реакцию (2).

Следовательно, фотохимический процесс разложения подоводорода сводится к одной первичной и двум вторичным реакциям:



Суммарная реакция выражается уравнением:

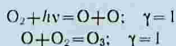


Действительно, один квант света превращает две молекулы подоводорода в молекулы водорода и иода.

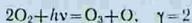
Под действием ультрафиолетового облучения кислород переходит в озон. Этим процессом объясняется образование в верхних слоях атмосферы озонового слоя, поглощающего ультрафиолетовое солнечное излучение. Благодаря этому коротковолновая часть солнечной радиации, опасная для живых организмов и растительности, не достигает земной поверхности.

Реакция образования озона в зависимости от условий и ее механизмов может проходить с квантовыми выходами, равными двум или трем.

Предполагают, что в верхних слоях атмосферы (на высоте 25 км от поверхности Земли) под действием солнечной ультрафиолетовой радиации молекулы кислорода распадаются на атомы, которые, взаимодействуя с молекулами O_2 , дают молекулы озона:



Суммарно процесс записывается в виде уравнения:

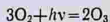


Обнаружено, что при давлении кислорода $\sim 5 \cdot 10^6$ Па квантовый выход реакции возрастает до трех. Предполагают, что при

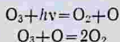
этих условиях первичным процессом является возбуждение молекулы кислорода, которая из-за высокого давления не успевает распадаться на атомы и взаимодействует при тройном столкновении с двумя другими невозбужденными молекулами кислорода:



Следовательно, квантовый выход реакции равен трем, так как один квант света приводит к участию в реакции трех молекул кислорода:



Распад молекулы озона в зависимости от внешних условий может проходить по различным направлениям. При малых концентрациях озона под действием ультрафиолетовой радиации разложение совершается в две стадии:



Эксперимент показывает, что скорость разложения озона зависит не только от его концентрации, но и от концентрации кислорода:

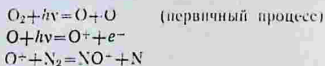
$$-dC_{\text{O}_3}/dt = kC_{\text{O}_3}^2/C_{\text{O}_2}$$

Слой с максимальной концентрацией озона располагается на высоте около 25 км над поверхностью Земли. В этом слое реакции образования и распада озона протекают наиболее интенсивно.

Не меньшее значение для жизни на Земле имеют ионы NO^+ , NO_2^- , O_2^+ , O_2^- и другие, образующиеся на высотах 100—400 км по различным ионно-молекулярным реакциям.

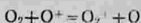
Положительно заряженные молекулярные ионы не образуются путем прямого отрыва электрона от нейтральной молекулы, так как при поглощении кванта света молекула переходит в возбужденное состояние и энергия успевает распределиться по молекуле прежде, чем произойдет отрыв от нее электрона.

Учитывая достаточно высокую концентрацию в атмосфере молекул N_2 и O_2 , а также то, что энергия связи $\text{O}-\text{O}$ меньше энергии связи $\text{N}-\text{N}$, можно предположить следующий механизм образования иона NO^+ :

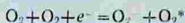


В этом процессе первичной реакцией является фотохимическая диссоциация молекулы кислорода на атомы. Следующая стадия представляет собой фотохимическую ионизацию атома кислорода. Двойное столкновение иона O^+ и молекулы азота приводит к образованию заряженной частицы NO^+ .

По аналогичному механизму бимолекулярной реакции происходит образование заряженной частицы O_2^+ :



Отрицательно заряженная частица O_2^- образуется в результате тримолекулярной реакции:



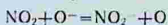
(электрон — это тоже реагирующая частица).

Вторая молекула кислорода служит для отвода избыточной энергии.

Атомы кислорода, образовавшиеся по первичной реакции, могут присоединять электрон:



Молекулы обычно не присоединяют электроны, поэтому можно предположить, что образование обнаруженного в верхних слоях атмосферы иона NO_2^- происходит по реакции:

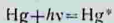


Таким образом, процесс формирования сложных молекулярных ионов включает в себя в качестве первичных реакций диссоциацию двухатомных молекул и ионизацию атомов, и только во вторичных процессах заряженные атомы обмениваются зарядами со сложными молекулами.

Реакции с квантовым выходом много больше единицы — это цепные реакции. Заметим, что все цепные реакции термодинамически возможны ($\Delta G < 0$).

К особой группе фотохимических реакций относятся так называемые *сенсibilизированные реакции*.

При облучении светом длиной волны $\lambda = 2,537 \cdot 10^{-7}$ м газообразного водорода его молекулы не диссоциируют, но при введении паров ртути обнаруживается образование свободных атомов водорода. Атомы ртути поглощают квант света указанной длины волны и переходят в возбужденное состояние, возбужденные атомы ртути передают свою энергию молекуле водорода:



Таким образом, в сенсibilизированных реакциях участвуют не те молекулы, которые поглощают кванты света, а другие, которые сами не чувствительны к излучению данной длины волны и получают энергию от поглотивших ее молекул. Так, хлорофилл — сенсibilизатор фотосинтеза.

Световое излучение является одним из самых сильных факторов, способствующих прохождению химических процессов. Под действием света и особенно ультрафиолетового излучения



Рис. 2.2. Схема возникновения резонансной и спонтанной люминесценции

разрушаются многие неорганические и органические вещества. Кванты света легко переводят частицы в возбужденное состояние, а при достаточной энергии их ионизируют, т.е. под действием кванта света от частицы отрывается электр-

он — образуется положительный ион.

Возбужденная частица, образовавшаяся в результате поглощения кванта света, имеет избыточную энергию, благодаря которой электроны в ней переходят на более высокие энергетические уровни и подуровни. Обратный переход из возбужденного состояния в основное сопровождается испусканием кванта света. Это явление называется *люминесценцией*.

Возможны два пути перехода частицы из возбужденного состояния в основное (рис. 2.2). Первый путь — это непосредственный переход в основное состояние, в результате чего развивается *резонансная люминесценция* (раньше это явление называли *флюоресценцией*).

Второй путь состоит в том, что частица, прежде чем возвратиться в основное состояние, переходит в метастабильное (неустойчивое) энергетически более низкое состояние. Этот переход не сопровождается излучением света. Далее совершается переход в основное состояние с испусканием кванта света, но другой частоты — *спонтанная люминесценция* (раньше это явление называлось *фосфоресценцией*).

Основное отличие флюоресценции от фосфоресценции состоит в том, что флюоресценция происходит в течение очень короткого промежутка времени ($\approx 10^{-8}$ с), это быстрозатухающая (резонансная) люминесценция. Фосфоресценция — длительная (спонтанная) люминесценция — происходит в течение значительно большего промежутка времени. Вещество (обычно кристаллы или жидкости) может фосфоресцировать в течение нескольких секунд и даже часов после прекращения облучения.

В возбужденном состоянии молекулы проявляют резко отличные свойства. Например, при возбуждении молекулы ацетилена она из линейной превращается в угловую с увеличением расстояния между атомами углерода:

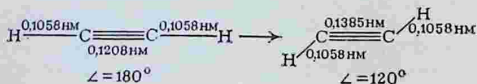
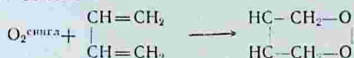


Рис. 2.3. Распределение электронов по орбиталям молекулы кислорода в основном триплетном и возбужденном синглетном состояниях

Возбужденная молекула кислорода отличается по свойствам от молекулы в основном состоянии. При возбуждении

два электрона с $\pi_{\text{разр}}$ и $\pi_{\text{разр}}$ -молекулярных орбиталей переходят в спаренное состояние на $\sigma_{\text{разр}}$ -молекулярную орбиталь (рис. 2.3). Это синглетное состояние молекулы кислорода. Синглетная молекула кислорода диамагнитна. Она способна вступать в реакции окисления, не идущие под действием нормального кислорода. В таком состоянии молекула кислорода напоминает молекулу этилена, для которой характерны реакции присоединения. Действительно, наиболее типичные реакции синглетного кислорода — образование циклических соединений с органическими молекулами, имеющими у крайних углеродных атомов двойные связи:



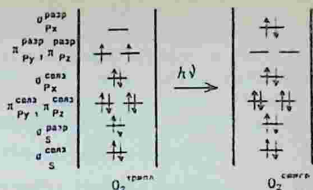
Отметим, что облучение светом смещает равновесие химических реакций в ту же сторону, что и повышение температуры, т.е. увеличивается константа равновесия реакции, идущей с поглощением теплоты или возрастанием энтальпии, и уменьшается константа равновесия реакции с $Q > 0$ или $\Delta H < 0$. Заметное смещение равновесия наблюдается только у реакций с квантовым выходом, близким к единице.

Отличительной особенностью фотохимических реакций является независимость их скорости от температуры, т.е. энергия активации реакции равна нулю. Скорость фотохимической реакции определяется только вероятностью поглощения квантов света, которая практически не зависит от температуры.

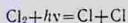
§ 8. ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

Ряд химических реакций протекает через стадию образования активных частиц — чаще всего это свободные атомы, неустойчивые молекулы или радикалы. Активные частицы вступают в реакции с исходными веществами, в результате снова возникают активные частицы. Такая последовательность периодически повторяющихся химических процессов называется *цепной реакцией*.

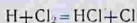
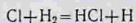
Цепные реакции — это совокупность последовательно протекающих реакций, в которой реагентами очередного развивающегося процесса служат продукты предыдущего процесса.



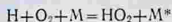
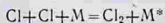
Типичным примером цепной реакции может служить взрывоподобный процесс взаимодействия хлора с водородом, для развития которого реакционную смесь достаточно осветить на ничтожно малое время. Этот процесс начинается со стадии химического распада молекулы хлора на атомы при поглощении кванта света — *зарождения цепи*:



За этой стадией следует группа непрерывно повторяющихся реакций с участием активных частиц и образованием новых активных частиц без воздействия света — *продолжение цепи*:



Кроме этих реакций одновременно протекают процессы, которые приводят к исчезновению активных частиц — *обрыву цепи*. Реакции обрыва цепи могут проходить при столкновении активных частиц со стенками реакционного сосуда, при тройном соударении с частицей М, к которой переходит выделившаяся энергия, при взаимодействии с различными примесями, например молекулами кислорода:



Несмотря на постоянно идущий процесс обрыва, в цепи последовательно протекающих реакций их число (длина цепи) может достигать 10—100 тысяч.

Цепные реакции по ряду признаков отличаются от обычных реакций, происходящих с перегруппировкой атомов. Так, скорость цепных реакций зависит от размеров, формы и материала реакционного сосуда (на его стенках проходит дезактивация частиц, т.е. обрыв цепи); от добавок посторонних веществ и т.п. Кроме того, цепные реакции характеризуются очень высоким квантовым выходом. Например, в процессе взаимодействия водорода и хлора одному поглощенному кванту света отвечает около ста тысяч прореагировавших молекул хлора и водорода, т.е. $\gamma = 1 \cdot 10^5$. Другая особенность цепных реакций состоит в том, что в ходе этих реакций одна из стадий, протекающая самопроизвольно с уменьшением энтальпии (или ΔG), может вызвать процессы, сопровождающиеся увеличением энтальпии.

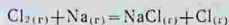
Большая скорость цепных реакций объясняется высокой реакционной способностью активных частиц, вызывающих развитие цепной реакции. Эти частицы имеют одиночные неспаренные электроны или не полностью насыщенные химические связи.

Реакции зарождения цепи могут происходить не только под действием квантов света. Так, введение в смесь водорода и хло-

Таблица 4. Энергия активации отдельных стадий взаимодействия атомов и молекул водорода и галогенов ($\Gamma = F, Cl, Br, I$)

№	Реакция	$E_{\text{акт}}, \text{кДж/моль}$			
		F	Cl	Br	I
1	$\Gamma_2 + H_2 = 2H\Gamma$	>105	210	172	172
2	$\Gamma_2 = 2\Gamma$	155	250	188	142
3	$\Gamma + H_2 = H\Gamma + H$	33	21	75	138
4	$\Gamma_2 + H = H\Gamma + \Gamma$	17	8	5	0
5	$H\Gamma + H = H_2 + \Gamma$	151	17	4	4

ра ничтожного количества паров натрия или калия приводит к цепной реакции. В этом случае зарождение цепи обусловлено реакцией:



Реакция прямого взаимодействия молекул водорода и хлора в их смеси практически не протекает из-за очень высокой энергии активации. Не обнаружены также реакции соединения атомов водорода и хлора с образованием хлороводорода. Это объясняется как низкими концентрациями атомов водорода и хлора, так и тем, что энергия возникающей молекулы HCl , содержащая избыточные энергии атомов и энергию связи, очень велика, и эта молекула сразу же снова распадается на атомы.

По такой же энергетической причине реакции обрыва цепи очень редко проходят при соударении активных частиц. Чтобы предотвратить распад молекулы, избыток энергии должен быть передан или стенке реакционного сосуда, или какой-либо другой частице. Именно поэтому скорости цепных реакций сильно зависят от размера, формы и материала стенок сосуда, от давления и от присутствия других газообразных веществ.

Цепной механизм взаимодействия галогенов с водородом, особенно характерный для фтора и хлора, позволяет объяснить значения энергии активации элементарных реакций между атомами и молекулами галогенов и водорода (табл. 4).

Протекание реакции образования любого галогеноводорода через стадию прямого взаимодействия молекулярных галогенов и водорода (1) затруднено и маловероятно для всех галогенов из-за высокой энергии активации и из-за необходимости столкновения двух частиц. Зарождение цепной реакции между галогенами и водородом начинается со стадии диссоциации (2), которая имеет очень высокую энергию активации, хотя и заметно снижающуюся при переходе от хлора к йоду. Несмотря на высокую энергию активации, атомы галогенов, получающиеся при возбуждении по реакции (2) в небольшом количестве, взаимодействуя с молекулой водорода (3), дают молекулу галогено-

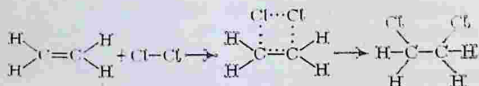
водорода и атом водорода. Последний по реакции с молекулой галогена (4) образует молекулу продукта (галогеноводород) и атом галогена, вновь повторяющий стадию (3). Реакция (4) благодаря невысокой энергии активации проходит легко для всех галогенов. По реакции (5) уменьшается концентрация атомов водорода, что способствует обрыву цепи. Из-за высокой энергии активации стадии (5) с участием фтора обрыв цепи по этой реакции, по-видимому, не происходит, но этот процесс протекает с другими галогенами.

Таким образом, реакцией, ответственной за развитие цепи, является стадия (3) — взаимодействие между атомом галогена и молекулой водорода. При переходе вниз по подгруппе галогенов энергия активации процесса (3) возрастает, а энергия активации обрыва цепи (5) понижается, вследствие чего цепной механизм реакции с участием иода, а также брома ослабляется. Порядок реакции брома с водородом зависит от концентраций реагентов и непрерывно изменяется в ходе реакции, что говорит об изменении механизма процесса. Взаимодействие иода с водородом проходит частично по цепному механизму, но в основном через образование промежуточного комплекса « H_2I_2 ».

Механизмы реакций, даже простых, могут быть очень сложными, и по мере развития экспериментальной техники сведения о кинетике реакции дополняются новыми деталями и представления о механизме изменяются. Высокая скорость реакции — необязательный признак цепной реакции (см. пример с реакцией образования пероводорода). Реакцию хлорирования этилена с образованием дихлорэтана



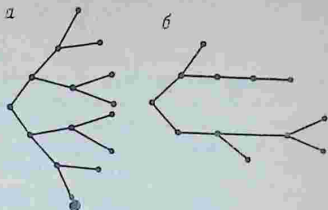
можно описать прямым взаимодействием этилена и хлора через стадию образования активного комплекса:



Однако вероятность расположения молекул при их столкновении, благоприятствующая образованию комплекса, очень мала, энтропия активации процесса низка и скорость протекания реакции по этому пути должна быть невысокой. Поэтому предпочтительнее другой механизм, а именно цепной, по которому реакция проходит несравненно быстрее.

Если в системе образуются атомы хлора, например при действии света на реакционную смесь, процесс осуществляется по цепному механизму. Атом хлора легко присоединяется по двойной связи C_2H_4 с возникновением молекулы C_2H_4Cl , которая способна оторвать один атом хлора от молекулы Cl_2 для обра-

Рис. 2.4. Схема разветвленного цепного процесса (а) и процесса с редкоразветвленной цепью (б)



зования конечного продукта $C_2H_4Cl_2$. Эти стадии имеют невысокие энергии активации, и такой путь протекания процесса обеспечивает более высокую его скорость.

Цепной механизм процесса взаимодействия этилена с хлором может быть представлен следующими стадиями:

- (1) $Cl_2 = Cl + Cl$
- (2) $C_2H_4 + Cl = C_2H_4Cl$
- (3) $C_2H_4Cl + Cl_2 = C_2H_4Cl_2 + Cl$
- (4) $C_2H_4Cl + Cl = C_2H_4Cl_2$
- (5) $C_2H_4Cl + C_2H_4Cl = C_4H_8Cl_2$
- (6) $Cl + Cl = Cl_2$

Из этих реакций стадии (1) и (2) являются последовательными, так как атом Cl , образующийся на первой стадии, служит исходной частицей для второй стадии. Стадии (4) и (5) протекают параллельно, так как в обоих процессах в качестве реагента принимает участие одна и та же частица. Таким образом, рассматриваемый цепной процесс включает *последовательно-параллельные стадии*. Две стадии реакций называются последовательно-параллельными, если они являются параллельными по отношению к одной и последовательными по отношению к другой из участвующих в этих стадиях частиц. Такими являются стадии (2) и (4). По отношению к Cl эти стадии являются параллельными, а по отношению к C_2H_4Cl — последовательными.

Реакции полимеризации также могут быть отнесены к цепным процессам, причем число стадий и длина цепи в процессе определяют длину полимерной молекулы.

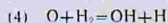
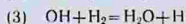
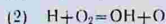
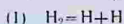
Рассмотренные выше процессы относятся к типу *неразветвленных цепных реакций*.

Если в результате одного первичного процесса возникают две или больше активные частицы, процесс называется *разветвленным цепным* (рис. 2.4). Из-за роста числа активных частиц скорость разветвленного процесса в целом в начальный момент времени будет лавинообразно возрастать до того момента, когда в результате снижения концентраций реагирующих веществ скорости всех реакций не начнут уменьшаться.

Путь развития цепного процесса в большой степени связан с условиями, при которых протекает взаимодействие веществ

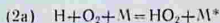
(давление и температура). Рассмотрим это на примере реакции водорода с кислородом.

Взаимодействие водорода и кислорода при низких давлениях и высоких температурах ($\approx 900^\circ\text{C}$) протекает как сильно разветвленная цепная реакция. Первичный химический акт в системе — реакция образования атомов. Энергия связи в молекулах водорода и кислорода соответственно равна 432,0 и 193,6 кДж/моль, поэтому можно ожидать, что диссоциация молекулы водорода, а не кислорода, дает свободные атомы, которые вызывают развитие цепного процесса:

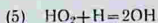


По реакции (1) образуются две активные частицы, которые на стадии (2) также дают по две активных частицы. Стадии (3) — (4) продолжают цепь. Образование в стадиях зарождения и продолжения цепи в среднем более чем одной активной частицы (а иногда и трех) приводит к скачкообразному, самоускоряющемуся, лавинообразному процессу.

Та же реакция между кислородом и водородом при высоких давлениях и более низкой температуре (500°C) протекает как процесс с *редкоразветвленной цепью* (см. рис. 2.4, б). При высоких давлениях, когда появляется возможность передачи избытка энергии другой частице М, взаимодействие атома водорода с молекулой кислорода приводит к образованию неустойчивой молекулы HO_2 :



Этот элементарный процесс — тримолекулярная реакция. Молекула HO_2 может взаимодействовать с атомом водорода, образовавшимся по уже известным стадиям цепного процесса:



Дальнейшие превращения молекул и атомов те же, что и в разветвленном цепном процессе.

При высоких температурах и низких давлениях большее значение приобретает стадия (2) по сравнению со стадией (2a), протекающей в основном при высоких давлениях и низких температурах. На стадии (2) возникают две активные частицы и далее развивается процесс по схеме с сильно разветвленными цепями. На стадии (2a) образуется только одна активная частица и реакция проходит по схеме с редкоразветвленными цепями.

При протекании процесса, включающего стадию (2a) образования частицы HO_2 (при высоких давлениях), в реакционной

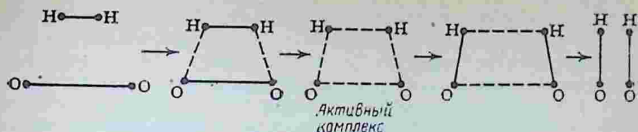
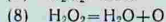
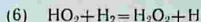
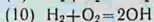


Рис. 2.5. Схема взаимодействия кислорода и водорода с образованием активного комплекса «H₂O₂»

смеси обнаруживаются молекулы пероксида водорода, которые могут распадаться или на две молекулы OH, или на молекулу воды и атом кислорода:

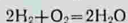


Начало цепной реакции между водородом и кислородом может быть положено не только диссоциацией молекулы водорода на атомы, но и прямым взаимодействием молекул H₂ и O₂ (хотя оно менее вероятно):

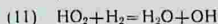


Образование молекул OH по реакции (10) можно представить как процесс с формированием промежуточного комплекса (рис. 2.5). Промежуточный активный комплекс «H₂O₂», как предполагают, имеет плоское строение в отличие от молекулы пероксида водорода H₂O₂, в которой связи H—O расположены под углом 95° к связи O—O, а относительно друг друга — под углом 120°.

Нет никаких экспериментальных данных, подтверждающих возможность образования молекулы воды из молекул водорода и кислорода, как это обычно пишут:



В этом процессе вероятность одновременной встречи трех частиц очень мала, еще более мала вероятность такого расположения молекул в пространстве, которое привело бы к химическому взаимодействию (энтропия активации имеет очень небольшое значение). Молекула воды образуется почти исключительно по стадии (3) взаимодействия OH и H₂ и в незначительном количестве по стадии (8) и по реакции



Интересно отметить, что в приведенном наборе реакций (1)—(6) нет ни одной реакции, по которой образовалась бы только одна частица, например:



Это объясняется тем, что одна частица должна нести очень большую избыточную энергию. Кроме того, исходя из геометрических представлений о характере связей в молекулах исходных веществ и продуктов, нельзя расположить в пространстве молекулу водорода и атом кислорода, чтобы в одну стадию произошло перераспределение электронов и образование новых связей.

В реакционной смеси водорода и кислорода в очень незначительных количествах обнаружены и более сложные молекулы: HO_2 , HO_4 , H_2O_3 , H_2O_4 и др.

Скорость разветвленных цепных реакций сильно зависит от давления, причем для многих процессов с повышением давления скорость резко возрастает и реакция протекает как взрыв, но при дальнейшем повышении давления скорость реакции резко уменьшается. Это объясняется тем, что при низком давлении столкновения между частицами очень редки и активные частицы, не прореагировав, отдают свою энергию стенкам сосуда. При высоком давлении вероятность столкновений активных частиц с молекулами конечного продукта реакции или с молекулами примесных веществ M возрастает, что приводит к обрыву цепи. Только в некотором интервале давлений реакции проходят как сильно разветвленные и могут сопровождаться взрывом.

Обнаружен другой тип разветвления цепи, осуществляемый за счет образования возбужденных частиц и их взаимодействия с молекулами исходных веществ. Например, процесс взаимодействия фтора и водорода протекает по стадиям:

- (1) $\text{F}_2 = 2\text{F}$
- (2) $\text{F} + \text{H}_2 = \text{HF}^* + \text{H}$
- (3) $\text{H} + \text{F}_2 = \text{HF}^* + \text{F}$
- (4) $\text{HF}^* + \text{H}_2 = \text{HF} + \text{H}_2^*$
- (5) $\text{H}_2^* + \text{F}_2 = \text{HF} + \text{H} + \text{F}$

На стадии (1) образуются атомы фтора, которые, реагируя с молекулами водорода (стадия 2), дают возбужденные молекулы HF^* за счет выделяющейся в ходе реакции теплоты. Эти возбужденные молекулы продолжают цепь (3) и в результате поставляют в систему возбужденные молекулы водорода H_2^* , участвующие в развитии цепи и дающие новые активные частицы — атомы водорода и фтора (стадия 5).

Кинетическим закономерностям газовых цепных реакций подчиняются многие взрывные процессы и, в частности, один из важнейших процессов — деление атомных ядер под действием нейтронов. Нейтроны освобождаются при делении ядер урана-235. Это объясняется тем, что в ядрах атомов тяжелых элементов отношение числа нейтронов к числу протонов больше, чем в ядрах атомов элементов средней массы, образующихся

при делении. Каждый из нейтронов, выделившихся при делении ядра, при достаточно высокой плотности вещества может вызвать деление еще одного ядра с одновременным образованием в среднем более чем одного нейтрона. В результате число делений и число нейтронов будет лавинообразно возрастать (принцип атомной бомбы). Если этот процесс тормозить, уменьшая концентрацию делящихся атомных ядер в смеси, или вводить другие вещества, поглощающие нейтроны, то можно регулировать скорость процесса. Этот прием используется в атомных энергетических установках.

§ 9. ТЕОРИЯ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ В ПРИЛОЖЕНИИ К ГАЗОВЫМ РЕАКЦИЯМ

Химическая реакция протекает при обязательном условии столкновения реагирующих частиц. Однако только очень немногие столкновения приводят к химическому взаимодействию и образованию продуктов реакции. В соответствии с теорией активных столкновений для осуществления реакции частицы должны преодолеть энергетический барьер, численно равный энергии активации. Константа скорости реакции k связана с энергией активации $E_{\text{акт}}$ выражением

$$k = \exp [-E_{\text{акт}}/(RT)] \quad (2.14)$$

В объяснении скорости реакции по этой теории кроме энергетического фактора большую роль играет стерический фактор, отражающий вероятность определенного расположения реагирующих частиц относительно друг друга. Стерический фактор P связан с энтропией активации выражением:

$$P = \exp [S_{\text{акт}}/R] \quad (2.15)$$

Полное выражение для константы скорости реакции записывается формулой:

$$k = ZP \exp [-E_{\text{акт}}/(RT)] = Z \exp [-E_{\text{акт}}/(RT)] \exp [S_{\text{акт}}/R] \quad (2.16)$$

где Z — коэффициент, которому придают значение числа столкновений в бимолекулярной реакции.

В теории активных столкновений стерический фактор должен быть меньше единицы, эта теория не объясняет протекания реакций со стерическими факторами больше единицы и крайне малыми его значениями (10^{-7} и ниже).

Некоторые недостатки теории активных столкновений исправляет теория переходного состояния, или теория активного комплекса. Основным положением в этой теории является представление о том, что взаимодействие исходных частиц с момента их столкновения до момента образования продуктов происходит через некоторое непрерывно изменяющееся переходное со-

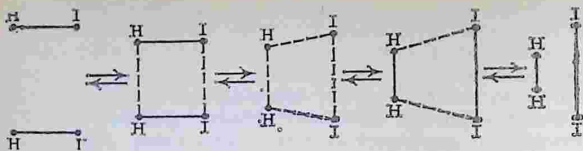


Рис. 2.6. Схема обратимой реакции образования и разложения иодоводорода. Сплошные линии между атомами означают прочные химические связи в молекуле, пунктирные — образующиеся или разрывающиеся связи

стояние — *активный комплекс*. Активный комплекс объединяет исходные вещества и продукты и одновременно процесс перераспределения электронной плотности между химическими связями.

В качестве примера процессов, протекающих с установлением переходного состояния, можно указать взаимодействие молекулы водорода с атомом дейтерия с образованием молекулы HD через комплекс «H₂D», образование двух частиц OH из H₂ и O₂ через комплекс «H₂O₂», взаимодействие молекул иода и водорода через образование комплекса «H₂I₂».

В теории переходного состояния существует правило, доказываемое математически и подтвержденное экспериментально, что для обратимых процессов все стадии прямой реакции и ее механизм совершаются в обратной последовательности для обратной реакции при сохранении постоянными условий протекания процессов.

На рис. 2.6 представлена схема обратимой реакции образования и разложения иодоводорода, протекающей через стадию формирования активного комплекса «H₂I₂». Очевидно, что для возможности образования активного комплекса в прямой и обратной реакциях расположение исходных молекул относительно друг друга не может быть произвольным, а должно быть строго определенным, т. е. при соблюдении надлежащей ориентации молекул. Стерический множитель для реакции распада иодоводорода равен 0,10, а для реакции его образования 0,33. Это означает, что требование надлежащей ориентации для реакции распада HI ниже, чем для обратной реакции его образования, или, что то же, энтропия активации распада HI меньше энтропии образования HI.

Рассмотрим кинетические характеристики бимолекулярной обратимой реакции



проходящей через стадии образования активного комплекса AB и его распада на конечные продукты



Скорость суммарной реакции превращения исходных веществ в продукты определяется уравнением

$$v = k C_A C_B$$

Можно предположить, что активный комплекс образуется быстро и находится в равновесии с исходными веществами. Запишем константу равновесия процесса

$$K' = \frac{C_{AB}}{C_A C_B}$$

Откуда получаем концентрацию комплекса АВ

$$C_{AB} = K' C_A C_B$$

Скорость всей реакции в целом пропорциональна концентрации комплекса ($v \sim C_{AB}$) и скорости распада комплекса ($v \sim v_{расп}$), поэтому можно записать:

$$v \sim C_{AB} v_{расп} \sim K' C_A C_B v_{расп}$$

Комплекс распадается, когда энергия колебательного движения химической связи в нем превышает некоторое предельное значение, при этом энергия колебательного движения частиц комплекса переходит в энергию поступательного движения образовавшихся продуктов реакции. Энергия колебательного движения определяется частотой колебаний связей ν . Чем больше частота колебаний, тем выше избыточная энергия молекулы, тем больше молекул (комплексов) распадается в единицу времени ($v_{расп} \sim \nu$). Следовательно, скорость всей реакции пропорциональна частоте колебаний связей, и можно записать

$$v \sim K' \nu C_A C_B$$

Частота колебаний связей ν определяется энергией теплового движения молекул, и чем выше температура, тем больше кинетическая энергия и выше скорость реакции.

Согласно теории теплового движения молекул в газе средняя кинетическая энергия поступательного движения 1 моль идеального газа при температуре T пропорциональна произведению RT (где R — универсальная газовая постоянная).

В расчете на одну молекулу газа $RT/N_A = k_B T$ (где k_B — постоянная Больцмана). Следовательно, средняя кинетическая энергия молекулы пропорциональна произведению $k_B T$:

$$e \sim k_B T$$

Одним из основных положений квантовой механики является постулат о поглощении и излучении энергии квантами. Квант энергии равен произведению постоянной Планка на частоту

$$e = h\nu$$

Откуда следует

$$h\nu \sim k_B T \text{ или } \nu \sim k_B T/h$$

Следовательно, скорость реакции подчиняется зависимости:

$$v \sim K' \frac{k_B T}{h} C_A C_B$$

Для записи уравнения следует ввести коэффициент пропорциональности, который можно включить в константу равновесия образования комплекса. С учетом этих математических операций выражение скорости обратимой бимолекулярной реакции, протекающей через возникновение переходного состояния, записывается следующим образом:

$$v = K \frac{k_B T}{h} C_A C_B \quad (2.17)$$

Полученное выражение приравниваем к кинетическому уравнению, записываемому исходя из химического уравнения реакции:

$$k C_A C_B = K \frac{k_B T}{h} C_A C_B$$

Откуда следует, что константа скорости реакции равна

$$k = \frac{k_B T}{h} K \quad (2.18)$$

Это выражение применимо к любой реакции, протекающей через образование активного комплекса.

Активный комплекс отличается от обычной молекулы лишь тем, что в нем проходит процесс образования одних связей и разрушения других. Для описания термодинамических характеристик активного комплекса, находящегося в состоянии, при котором вероятность его распада на исходные молекулы равна вероятности распада на продукты, т. е. имеющем максимум энергии, можно применить все известные термодинамические соотношения. Константа равновесия образования активного комплекса связана с изменением его изобарного потенциала соотношением (для стандартных условий):

$$\Delta G^\circ_{\text{компл}} = -RT \ln K_{\text{компл}} \quad (2.19)$$

$$\text{или } K_{\text{компл}} = \exp[-\Delta G^\circ_{\text{компл}}/(RT)] \quad (2.20)$$

Подставляя (2.20) в выражение константы скорости реакции (2.18), получаем:

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp[-\Delta G^\circ_{\text{компл}}/(RT)] \quad (2.21)$$

Величина $\Delta G^\circ_{\text{компл}}$ — это изменение изобарного потенциала при образовании комплекса, или, что то же самое, изобарный потенциал активации $\Delta G^\circ_{\text{акт}}$. Поэтому

$$\Delta G^\circ_{\text{акт}} = \Delta H^\circ_{\text{акт}} - T\Delta S^\circ_{\text{акт}} \quad (2.22)$$

где $\Delta H^\circ_{\text{акт}}$ — энтальпия активации; $\Delta S^\circ_{\text{акт}}$ — энтропия активации.

Подставляя (2.22) в уравнение (2.21), получаем:

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp[-\Delta H^\circ_{\text{акт}}/(RT)] \exp[\Delta S^\circ_{\text{акт}}/R] \quad (2.23)$$

По аналогии с ранее выведенными термодинамическими соотношениями можно показать, что

$$\Delta H^\circ_{\text{акт}} = \Delta U^\circ_{\text{акт}} + p\Delta V = \Delta U^\circ_{\text{акт}} + \Delta n_{\text{акт}} RT \quad (2.24)$$

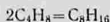
где $\Delta U^\circ_{\text{акт}}$ — изменение внутренней энергии при переходе исходных частиц в переходное состояние (активный комплекс) — *внутренняя энергия активации*; $\Delta n_{\text{акт}}$ — разность между числом молей активного комплекса, всегда равным единице в одном элементарном акте, и числом молей реагентов; для реакций мономолекулярных $\Delta n_{\text{акт}} = 0$; бимолекулярных $\Delta n_{\text{акт}} = -1$, тримолекулярных $\Delta n_{\text{акт}} = -2$.

Член $\Delta U^\circ_{\text{акт}} = \Delta H^\circ_{\text{акт}} - \Delta n_{\text{акт}} RT$ — это энергия активации реакции

$$E_{\text{акт}} = \Delta H^\circ_{\text{акт}} - \Delta n_{\text{акт}} RT \quad (2.25)$$

Энергию активации можно вычислить по уравнению Аррениуса, если известны, по крайней мере, две константы скорости при двух температурах. Энтропия активации рассчитывается по известной энергии активации процесса и температурной зависимости константы скорости реакции.

Рассмотрим пример расчета энтропии активации процесса димеризации бутилена:



Константа скорости этой реакции зависит от температуры следующим образом (450—650 К):

$$k = 9,2 \cdot 10^9 \exp[-99120/(RT)] \text{ [см}^3\text{/(с} \cdot \text{моль)]}$$

Энергия активации этой реакции равна $E_{\text{акт}} = 99120$ Дж/моль, тогда энтальпия активации составит

$$\Delta H^\circ_{\text{акт}} = E_{\text{акт}} + \Delta n_{\text{акт}} RT = 99120 + (1 - 2)RT = 99120 - RT$$

Например, $\Delta H^\circ_{\text{акт}}$ при 600 К составит:

$$\Delta H^\circ_{\text{акт}} = 99120 - 8,314 \cdot 600 = 94130 \text{ Дж/моль}$$

Приравнявая константу скорости, вычисленную по уравнению Аррениуса, к выражению, которое дает теория переходного состояния

$$9,2 \cdot 10^9 \exp[-99120/(RT)] = \frac{k_B T}{h} \exp[-94130/(RT)] \exp[\Delta S^\circ_{\text{акт}}/R]$$

и, учитывая, что $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К, $R = 8,314$ Дж/(К·моль) и $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, для 600 К получаем $\Delta S_{\text{акт}} = -68,3$ Дж/(К·моль).

Уменьшение энтропии активации указывает на то, что комплекс имеет большую степень порядка по сравнению с исходными частицами. Отрицательное значение энтропии активации объясняется также тем, что при соединении двух молекул в активный комплекс теряется степень свободы поступательного и вращательного движения. Для реакций ассоциации, димеризации и полимеризации энтропии активации обычно имеют большие численные значения. Если энтропия активации близка к изменению энтропии реакции, это говорит о том, что строение активного комплекса сходно со строением молекулы продукта реакции.

Теория активных столкновений и теория переходного состояния включают ряд важных общих положений (необходимость столкновения частиц для протекания реакции, условие обладания частицей энергии активации, требование надлежащей ориентации частиц в момент столкновения, отражаемое энтропией активации, и др.). Вместе с тем теория переходного состояния точнее описывает закономерности реакций, протекающих через стадию образования активного комплекса. К таким относятся следующие реакции:

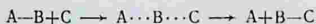
1. Диссоциация



2. Рекомбинация (процесс, обратный диссоциации)



3. Замещение



Например, замещение при атоме углерода



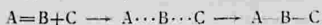
4. Реакция отрыва атома от молекулы под действием другого атома, например



К этому же типу относятся процессы переноса протона, лежащие в основе кислотно-основных равновесий:



5. Присоединение частицы по двойной связи, при этом образуются не две, а одна частица:



6. Элиминирование (реакция, обратная процессу присоединения) — от молекулы ABC отщепляется атом С с образованием π -связи в молекуле АВ



Стадия образования активного комплекса лежит в основе одного из объяснений причин каталитического действия.

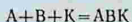
Согласно теории переходного состояния катализатор — это вещество, которое переводит реагирующие частицы в состояние активного комплекса, при этом образование комплекса является равновесным и быстрым процессом, а распад его на продукты реакции и исходный катализатор — относительно медленный процесс, определяющий общую скорость всего процесса в целом.

Некаталитический процесс, совершающийся через промежуточный комплекс, можно записать в общем виде уравнением:



С участием катализатора К процесс протекает в две ступени:

а) образование активного комплекса

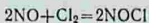


б) распад активного комплекса с регенерацией катализатора

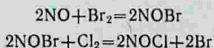


На рис. 2.7 изображена энтальпийная диаграмма для некатализируемой и каталитически ускоряемой реакции. Продукт D_1 может образоваться по некаталитическому пути через комплекс АВ или по каталитическому пути через комплекс АВК'. Продукт D_2 образуется с участием катализатора К" и никогда не получается без него. Термодинамически образование вещества D_2 более предпочтительно, чем D_1 , так как энергетический уровень D_2 расположен ниже уровня D_1 .

Гомогенные каталитические реакции в газовой фазе, ускоряемые газообразными катализаторами именно в объеме реакционной смеси (а не на стенках сосуда), — довольно редки. В качестве примера укажем реакцию оксида азота с хлором, проходящую по уравнению:



Газообразный бром ускоряет процесс благодаря образованию промежуточного комплекса NOBr, в котором затем бром замещается хлором:



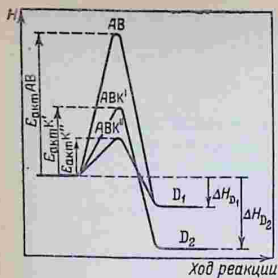


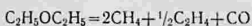
Рис. 2.7. Энтальпийная диаграмма реакций некаталитической $A+B=D$ и с участием катализаторов K' и K''

Катализатор изменяет не только скорость процесса, но иногда и влияет на состав продуктов реакции, причем по каталитической реакции могут получаться продукты термодинамически менее выгодные (по сравнению с продуктами некатализируемой реакции). Катализатор ускоряет

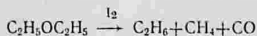
только реакции, протекание которых термодинамически возможно в данных условиях. Так как реакция может протекать по нескольким термодинамически возможным механизмам с образованием различных продуктов, то разные катализаторы, ускоряя реакцию, протекающую по одному из механизмов, в зависимости от своей природы обеспечивают получение различных продуктов.

К каталитическим реакциям, проходящим через стадию образования активного комплекса, приложимы кинетические закономерности, используемые в теории переходного состояния. Скорость образования активного комплекса выше скорости его распада на продукты и катализатор, поэтому скорость процессов в целом определяется скоростью распада активного комплекса. Скорость реакции прямо пропорциональна концентрации катализатора.

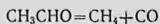
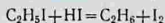
Процесс распада диэтилового эфира при нагревании происходит по уравнению:



При введении паров иода скорость процесса возрастает в 10^4 раз, но распад совершается с образованием уже других веществ:



Действие катализатора объясняют протеканием следующих стадий:



Термический распад диметилового эфира происходит в соответствии с уравнением:

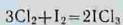


Реакция ускоряется водородом. Механизм этого процесса нельзя объяснить по аналогии с предыдущим примером, так как энергия связи молекулы H_2 столь велика, что ее разрыв на атомы не представляется возможным. Доказано, что ускоряющее действие водорода сводится к передаче молекулой водорода молекуле эфира при их столкновении энергии в количестве, достаточном для возбуждения и распада молекулы эфира. В ходе последующих столкновений водород снова приобретает утраченную энергию. Интересно, что другие молекулы He , Ne , CO_2 не проявляют каталитические свойства в этом процессе, и поэтому можно предположить, что в момент соударения реагирующих частиц образуется промежуточный комплекс, который сразу же после перераспределения энергии распадается, не успевая передать энергию молекуле эфира.

Молекулы водорода образуются в ходе реакции и ускоряют процесс, поэтому без предварительного введения водорода реакция некоторое время проходит медленно, но по мере выделения водорода ускоряется.

Реакции, которые каталитически ускоряются продуктами, получаемыми в этой же реакции, называются *автокаталитическими*, или *самоускоряющимися*. Скорость таких реакций в течение некоторого интервала времени возрастает. Автокаталитическую способность можно приписать хлору в процессе разложения фосгена.

Ряд реакций хлорирования органических веществ протекает со значительно большей скоростью в присутствии незначительных количеств иода. Иод участвует в образовании промежуточного соединения, но не с молекулой органического вещества, а с молекулой хлора:



В присутствии иода в реакционной системе образуются свободные атомы хлора, которые и осуществляют хлорирование органических соединений.

В заключение следует отметить, что теория переходного состояния применима не ко всем типам реакций. Вместе с тем переходное состояние — обязательная фаза любого элементарного акта химического процесса, оно присуще всем без исключения химическим реакциям. Понятие переходного состояния содержит глубокий мировоззренческий смысл — переход из одного состояния в другое, даже рассматриваемый как скачок, совершается в виде непрерывной последовательности фаз в течение определенного временного интервала. Переходное состояние — это и не молекула, и не процесс в отдельности, а общность, совокупность и молекулы, и процесса одновременно.

ЖИДКОЕ СОСТОЯНИЕ И РЕАКЦИИ В ЖИДКИХ ФАЗАХ

§ 10. ЖИДКОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

Силы взаимодействия между частицами жидкости значительно больше по сравнению с силами, действующими в газовых системах. В результате в жидкостях могут возникать упорядоченные участки, которые распадаются и снова образуются, поэтому энтропия жидкости ниже энтропии газа. В то же время малая прочность связей между частицами в жидкости обуславливает ее подвижность и текучесть. Сжимаемость жидкостей намного меньше, а плотность намного больше, чем у газов; количественно эти свойства близки к свойствам кристаллических тел. Их зависимость от температуры значительно меньше, чем у газов, но несколько сильнее, чем у твердых тел.

По многим свойствам жидкость занимает промежуточное положение между газами и кристаллическими (твердыми) веществами, и для описания поведения жидкостей используются закономерности, присущие газовому и кристаллическому состояниям. Однако внутреннее строение жидкостей значительно сложнее внутреннего строения газов и кристаллов.

Поведение жидкостей зависит от их химической природы и внешних условий. Как правило, чем ниже температура и чем ближе температура жидкости к температуре ее кристаллизации, тем в большей степени некоторые свойства жидкости приближаются к свойствам твердых веществ. И, наоборот, чем выше температура и чем ближе она к температуре кипения, тем больше сходства в поведении жидкостей и газов.

Влияние природы жидкости на ее поведение определяется силами взаимодействия между молекулами. Чем более полярны молекулы жидкого вещества, тем сильнее взаимодействие между ними и тем ближе по строению и поведению жидкости к твердым телам. Например, такие полярные вещества, как вода, аммиак, серная кислота, в жидком состоянии по поведению ближе к твердым веществам, а неполярные жидкости типа бензола или толуола, наоборот, по свойствам ближе к газам.

Чтобы понять характер взаимодействия между частицами, следует остановиться на типах связи, которая может возникать между частицами. Тип связи между частицами вещества в жидком состоянии в зависимости от энергии связи может изменяться в очень широких пределах — от межмолекулярных сил (сил Ван-дер-Ваальса) до истинно химической связи.

Напомним, что силы Ван-дер-Ваальса — это силы притяжения между молекулами вещества в газообразном, жидком и твердом состояниях. Эти силы могут возникать как между полярными, так и неполярными молекулами.

Каждая полярная молекула, являясь диполем, ориентирует окружающие ее молекулы так, чтобы их противоположно заряженные части располагались ближе друг к другу. При этом возможно образование не только пар молекул, но и групп — *ассоциатов*, построенных различно в зависимости от формы молекул.

На рис. 3.1 представлены различные ассоциаты полярных молекул; ассоциаты изображены на плоскости, в действительности же молекулы располагаются в трехмерном пространстве, образуя упорядоченные микрообъемы.

Возникающее электростатическое притяжение между полярными молекулами обусловлено *ориентационным эффектом*. Изучение структуры жидкостей показало, что они состоят из упорядоченных групп молекул, которые непрерывно образуются, в результате теплового движения распадаются и снова образуются из тех же и других частиц. Число частиц в ассоциате зависит от полярности молекул и температуры.

Межмолекулярное взаимодействие существует и между неполярными молекулами. Благодаря непрерывному перемещению электронов в атоме центры положительного и отрицательного зарядов в какой-то момент времени могут не совпадать, возникает мгновенный диполь, который, смещая электронные плотности в соседних молекулах, превращает их также в диполи. Образование мгновенных диполей и их вклад в структуру жидкости носит название *дисперсионного эффекта*.

Выделяют и третий тип межмолекулярного взаимодействия — *индукционное*, приводящее к проявлению *индукционного эффекта*. Суть этого эффекта состоит в том, что электрическое поле одной молекулы усиливает диполь второй молекулы, что приводит к росту сил притяжения. Индукционное взаимодей-

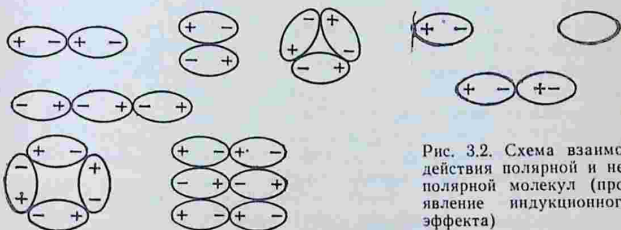


Рис. 3.2. Схема взаимодействия полярной и неполярной молекул (проявление индукционного эффекта)

Рис. 3.1. Схема образования ассоциатов полярных молекул

Таблица 5. Свойства благородных газов, связанные с дисперсионным эффектом

Вещество	Атомная масса*	Атомный радиус, нм	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$
He	4	0,122	—271	—269
Ne	20	0,160	—249	—246
Ar	40	0,192	—189	—186
Kr	84	0,198	—157	—153
Xe	131	0,218	—112	—108
Rn	122	0,220	—71	—62

* Приведено округленное значение.

ние особенно ярко проявляется, если среди полярных молекул распределены неполярные молекулы, тогда электрическое поле полярной молекулы индуцирует, наводит диполь в неполярной молекуле (рис. 3.2).

Дисперсионное, индукционное и ориентационное взаимодействия проявляются одновременно и способствуют образованию групп молекул и упорядоченных участков жидкости.

Дисперсионным эффектом объясняется взаимодействие между атомами благородных газов, приводящее к их сжижению. Чем больше размеры атомов, тем легче проявляется этот эффект и тем выше температура кипения жидкостей (и температура плавления), что иллюстрируют данные табл. 5. В основном дисперсионным эффектом обусловлено взаимодействие практически неполярных молекул CO . Взаимодействие молекул HCl также вызвано в первую очередь дисперсионным эффектом, далее в порядке ослабления следуют индукционный и ориентационный эффекты. Иной вклад вносят различные эффекты во взаимодействие молекул воды: наиболее сильно проявляется ориентационное взаимодействие, далее следуют дисперсионное и индукционное.

Высокая упорядоченность расположения молекул многих жидкостей, например воды, фтороводорода, аммиака и спирта, не может быть объяснена только действием сил Ван-дер-Ваальса. Для объяснения структуры жидкости используется представление о водородной связи. Образование этой связи обусловлено тем, что электронная орбиталь атома водорода имеет сферическую симметрию и формирует одну связь в результате перекрывания с орбиталью другого атома, при этом у атома водорода остаются возможности для взаимодействия с другими атомами и образуется водородная связь.

Водородная связь имеет наибольшую прочность в комбинациях водорода с наиболее электроотрицательными элементами второго периода Периодической системы: фтором (электроот-

рицательность равна 4,0), кислородом (3,5) и азотом (3,0). Считают, что связь атома водорода с атомами этих элементов сильно полярна и атом водорода приобретает положительный заряд, который способствует сближению электронных облаков другого атома с атомом водорода с образованием водородной связи. Однако такое объяснение возникновения водородной связи совершенно недостаточно хотя бы потому, что электроотрицательность хлора равна электроотрицательности азота, но хлор почти не участвует в образовании водородной связи.

Предполагают, что в жидком фтороводороде за счет водородных связей молекулы образуют зигзагообразные цепи $(\text{HF})_n$, которые также обнаружены в кристаллической и газообразной фазах:



Электронная s -орбиталь атома водорода, содержащая один электрон, перекрывается с p -орбиталью атома фтора, имеющей один электрон, и дополнительно с такой же p -орбиталью атома фтора другой молекулы HF. В результате все молекулы HF в цепи соединяются друг с другом через атомы водорода.

Наряду с электростатическим взаимодействием в образовании водородной связи, как предполагают, существенную роль играет донорно-акцепторное взаимодействие особого типа. Так, атом фтора, участвующий в водородной связи, может передавать пару электронов в частичное пользование атому водорода, у которого единственный электрон сильно оттянут в направлении к другому атому фтора.

Одна молекула воды может образовать четыре связи с другими молекулами за счет двух атомов водорода и двух гибридных несвязывающих орбиталей атомов кислорода, имеющих по паре электронов. При этом возникают пространственные полимеры $(\text{H}_2\text{O})_n$. С энергетической точки зрения образование их даже более предпочтительно, чем димеров или линейных и плоскостных структур. Лед представляет собой кристалл, в котором каждый атом кислорода связан с двумя атомами водорода своей молекулы воды, которые связаны с двумя другими молекулами воды и с двумя атомами водорода еще двух других молекул. При плавлении льда эти очень упорядоченные структуры разрушаются только частично, так что вода представляет собой «осколки» структур льда, «плавающих» среди более мелких группировок молекул воды.

В жидкой воде на долю ориентационного взаимодействия, т. е. взаимодействия диполь-диполь и через водородную связь,

приходится $\approx 75\%$ от всех сил, действующих между молекулами, на долю индукционного взаимодействия (благодаря наведенным диполям) $\approx 5\%$ и на долю дисперсионного взаимодействия (мгновенный диполь) $\approx 20\%$. Для сравнения укажем, что в жидком гелии осуществляется только дисперсионное взаимодействие (100%).

Жидкий аммиак также имеет очень упорядоченную структуру, но тенденция к упорядочению у него значительно слабее, чем у воды. Это объясняется более низкой электроотрицательностью азота и благодаря этому меньшей способностью образовывать водородную связь, а также наличием одной орбитали с парой электронов в молекуле NH_3 . Вследствие этого одна молекула аммиака может образовать дополнительно связь только с одним атомом водорода. Поэтому молекулы аммиака образуют в основном плоскостные структуры, а не пространственные, типичные для жидкой воды.

Сопоставление структур жидких аммиака, воды и фтороводорода показывает, что тип структуры — плоскостная, объемная или линейная — зависит как от числа атомов водорода в молекуле, так и от числа заполненных парами электронов sp^3 -гибридных орбиталей, способных участвовать в донорно-акцепторном взаимодействии с атомами водорода других молекул:

	Число атомов	Число заполненных sp^3 -орбиталей	Число связей	Структура
NH_3	3	1	3	плоскостная
H_2O	2	2	4	объемная
HF	1	3	2	линейная

Явление структурообразования было обнаружено даже у неполярных жидкостей, например у жидкого бензола, тетрахлорида углерода, а также у расплавленных металлов, солей и других соединений. Структуры жидких металлов имеют некоторые общие черты со структурами твердых металлов. Аналогичные явления характерны и для расплавленных оксидов металлов и их солей.

Один из методов изучения структуры жидкостей основан на исследовании вязкости. Вязкость отражает способность вещества оказывать сопротивление перемещению одной его части относительно другой. Вязкость очень чувствительна к молярной массе, строению молекул и межмолекулярным взаимодействиям.

Гидродинамические теории течения газов и жидкостей практически одинаковы, но механизмы течения этих систем, т. е. механизмы смещения частиц относительно друг друга, различны. Это подтверждается сравнением влияния температуры и давления на вязкость газов и жидкостей.

Для веществ в газовом состоянии характерно, что их вязкость увеличивается с повышением температуры и почти не за-

висит от давления. Для жидкостей вязкость увеличивается с ростом давления и уменьшается (экспоненциально) с повышением температуры.

Свойства воды обнаруживают исключение из этого правила, ее вязкость при температурах ниже 25 °С с ростом давления снижается, достигая минимального значения, и затем возрастает. Вязкость воды при 20 °С равна 1,002 мПа·с, что принимается в качестве эталона вязкости. Вязкость низкомолекулярных однотипных соединений в жидком состоянии растет с увеличением молярной массы.

Для большинства жидкостей зависимость вязкости η (или коэффициента вязкости) от температуры описывается уравнением:

$$\eta = A \exp[-E_{\text{вязк}}/(RT)] \quad (3.1)$$

где A — постоянная; R — универсальная газовая постоянная; T — температура; $E_{\text{вязк}}$ — энергия активации вязкого течения, т. е. тот энергетический барьер, который следует преодолеть для смещения слоя 1 моль частиц относительно другого такого же слоя.

Выражение $\exp[-E_{\text{вязк}}/(RT)]$ показывает долю молекул от общего числа молекул, имеющих энергию, достаточную для преодоления сопротивления смещению.

Наиболее простой метод определения энергии активации вязкого течения заключается в следующем. Измеряют время вытекания t определенного объема жидкости через отверстие при, по крайней мере, двух температурах. Так как скорость течения обратно пропорциональна времени, то, подставляя в уравнение вместо η обратное время $1/t$ для двух температур, находим:

$$E_{\text{вязк}} = 19,14 \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{t_1}{t_2} \text{ [Дж/моль]} \quad (3.2)$$

В этой формуле время течения t_1 относится к температуре T_1 , а t_2 — к T_2 , причем $T_2 > T_1$, а $t_2 < t_1$.

Обычно $E_{\text{вязк}}$ составляет $1/4$ – $1/3$ от теплоты испарения данной жидкости.

Прологарифмировав правую и левую части уравнения (3.1) зависимости η от T , получим:

$$\ln \eta = \ln A - E_{\text{вязк}}/(RT) \quad (3.3)$$

Выражение (3.3) показывает, что зависимость логарифма коэффициента вязкости от обратной температуры должна быть прямолинейной. Это действительно наблюдается для неассоциированных жидкостей типа бензола и тетрахлорида углерода. Для воды зависимость коэффициента вязкости от температуры не описывается приведенным соотношением, что обусловлено частичным разрушением структуры водородных связей с повышением температуры.

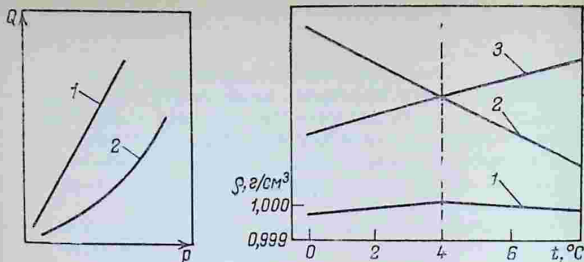


Рис. 3.3. Зависимость количества Q нормальной (1) и аномальной (2) жидкости, протекающей через капилляр, от давления

Рис. 3.4. Зависимость плотности жидкой воды от температуры:

1 — суммарная зависимость; 2 — составляющая, обусловленная тепловым расширением жидкости; 3 — составляющая, обусловленная разрушением структуры

Зависимость вязкости от давления существенно различается у неструктурированных (нормальных) и структурированных (аномальных) жидкостей. У нормальных жидкостей проявляется прямо пропорциональная зависимость между количеством жидкости, протекающей в единицу времени через капилляр, и давлением, действующим на жидкость (рис. 3.3, кривая 1). Вязкость структурированных жидкостей не подчиняется этому правилу. При течении аномальной жидкости работа затрачивается не только на преодоление сопротивления слоев жидкости, но и на разрушение ее структуры. Графическая зависимость количества вытекающей жидкости от давления в этих случаях имеет вид кривой, выпуклой к оси давления (рис. 3.3, кривая 2).

Другим структурно-зависимым свойством жидкостей, и в частности воды, является плотность. Вода представляет собой совокупность мельчайших объемов со структурой льда, полимерных образований $(\text{H}_2\text{O})_n$ и отдельных молекул. Упаковка молекул в жидкости более плотная, чем в структуре льда, и плотность воды выше плотности льда. Наибольшая плотность жидкой воды наблюдается при $+4,0^{\circ}\text{C}$, ниже и выше этой температуры плотность воды меньше (рис. 3.4, кривая 1).

Можно предположить, что такая зависимость плотности воды от температуры отражает две различные температурные зависимости. Первая из них отвечает тепловому расширению жидкости. С повышением температуры в результате теплового расширения плотность должна уменьшаться (прямая 2 на рис. 3.4). Вторая составляющая (прямая 3) отражает изменение степени упаковки молекул при повышении температуры. Из-за разрушения рыхлых льдоподобных структур плотность возрастает с повышением температуры. При температуре ниже $+4^{\circ}\text{C}$ вто-

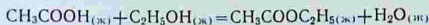
рая составляющая (прямая 3) преобладает над первой составляющей (прямая 2), и плотность возрастает с повышением температуры. Выше +4 °С зависимости изменяются. Зависимость плотности воды от температуры представляет собой сумму этих двух составляющих и поэтому имеет максимум при +4 °С.

Чистые жидкости практически не встречаются в природе. Большинство природных жидких систем представляют собой растворы. Почти всегда человек имеет дело с растворами. Изучение свойств чистых жидкостей обычно проводят для сравнения поведения чистой жидкости с поведением раствора и объяснения и предсказания свойств растворов, используемых в практической деятельности.

§ 11. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИЙ ВЕЩЕСТВ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

Реакции с участием жидких веществ наиболее часто встречаются среди природных процессов и в практической деятельности человека. Как и все другие реакции, они подчиняются общим термодинамическим и кинетическим закономерностям.

Из множества реакций с участием веществ, находящихся в жидком состоянии, в качестве примера рассмотрим реакцию этерификации уксусной кислоты этанолом:



В результате реакции образуются эфир (этилацетат) и вода.

Проведем термодинамический анализ этого процесса и обсудим возможность прохождения реакции с кинетической точки зрения с привлечением для объяснения характера реакции данных о строении участвующих веществ.

Ниже приведены термодинамические характеристики (стандартная энтальпия образования и стандартная энтропия) всех веществ, участвующих в рассматриваемой реакции этерификации:

	$\Delta H^\circ_{\text{обр. 298}}$ кДж/моль	S°_{298} Дж/(К·моль)
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	—479,026	259,4
H_2O	—285,830	70,1
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	—276,939	161,0
CH_3COOH	—484,089	159,8

Изменение энтальпии системы в результате реакции составляет:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{298} &= -479,026 - 285,830 - (-484,089 - 276,939) = \\ &= -3,828 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Уменьшение энтальпии свидетельствует о том, что при повышении температуры положение химического равновесия смещается в сторону исходных веществ.

Изменение энтропии в реакции составляет:

$$\Delta S^\circ_{298} = 259,4 + 70,1 - (159,8 + 161,0) = 8,7 \text{ Дж/(К·моль)}$$

Положительный знак изменения энтропии указывает на то, что в результате реакции степень беспорядка в системе возрастает.

Зависимость изобарного потенциала от температуры описывается уравнением:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -3828 - 8,7 T \text{ [Дж/моль]}$$

Вычислим изобарный потенциал реакции при стандартной температуре (298 К):

$$\Delta G^\circ_{298} = -3828 - 8,7 \cdot 298 = -6421 \text{ Дж/моль}$$

Отрицательное значение изобарного потенциала указывает на возможность самопроизвольного прохождения реакции при 298 К и стандартных условиях:



Константа равновесия реакции при 298 К равна:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= -RT \ln K_c = -8,314 \cdot T \ln K_c = -8,314 \cdot 2,303 \cdot \lg K_c = \\ &= -19,14 \cdot T \lg K_c = -19,14 \cdot 298 \cdot \lg K_c = -6421 \text{ Дж/моль} \end{aligned}$$

$$\lg K_c = \frac{6421}{19,14 \cdot 298} = 1,126; \quad K_c = 10^{1,126} = 13,4$$

Вычислим изобарный потенциал реакции и константу равновесия при температуре на 10 К более высокой, т. е. при 35 °С (308 К):

$$\Delta G^\circ_{308} = -3828 - 8,7 \cdot 308 = -6508 \text{ Дж/моль}$$

$$\lg K_c = \frac{6508}{19,14 \cdot 308} = 1,104; \quad K_c = 10^{1,104} = 12,7$$

При повышении температуры константа равновесия понизилась — положение равновесия сместилось влево в сторону исходных веществ, что согласуется с принципом Ле Шателье.

Определим, термодинамически возможна ли эта реакция при нестандартных условиях, а именно, в реакционной системе, содержащей 10 г CH_3COOH , 20 г $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 15 г эфира, 25 г H_2O , при 35 °С (условие I).

Рассчитаем молярные концентрации всех веществ, содержащихся в реакционной смеси. Необходимые данные для этого расчета и искомая величина сведены в табл. 6.

Вычислим изменение изобарного потенциала в реакции при данных нестандартных условиях и температуре 35 °С (308 К):

$$\Delta G = 8,314 \cdot 308 \ln \frac{2,21 \cdot 18,08}{2,16 \cdot 5,64} - 8,314 \cdot 308 \cdot \ln 12,7 =$$

$$= 8,314 \cdot 308 \cdot 2,303 (\lg 3,28 - \lg 12,7) = 5897 (0,516 - 1,104) = -3467 \text{ Дж/моль}$$

Таким образом, реакция термодинамически возможна ($\Delta G < 0$).

Определим состав получившейся равновесной смеси.

Таблица 6. Расчет концентрации веществ для нестандартных условий I

Вещество	Масса, г	Плотность, г/мл	Объем, мл	Молярная масса, г/моль	Число молей	C, моль/л
CH ₃ COOH	10	1,05	$\frac{10}{1,05}=9,52$	60,1	$\frac{10}{60,1}=0,166$	$\frac{166}{76,83}=2,16$
C ₂ H ₅ OH	20	0,78	$\frac{20}{0,78}=25,64$	46,1	$\frac{20}{46,1}=0,434$	$\frac{434}{76,83}=5,64$
CH ₃ COOC ₂ H ₅	15	0,90	$\frac{15}{0,90}=16,67$	88,1	$\frac{15}{88,1}=0,170$	$\frac{170}{76,83}=2,21$
H ₂ O	25	1,00	$\frac{25}{1,00}=25,00$	18,0	$\frac{25}{18,0}=1,389$	$\frac{1389}{76,83}=18,08$

Всего 76,83

Пусть число молей эфира, образовавшегося в реакции, равно n . Согласно уравнению реакции получается такое же количество воды и на такое же число молей уменьшается количество кислоты и спирта. При равновесии в смеси будет содержаться

CH ₃ COOH	0,166 — n моль
C ₂ H ₅ OH	0,434 — n моль
CH ₃ COOC ₂ H ₅	0,170 + n моль
H ₂ O	1,389 + n моль

Так как количество вещества (число молей) пропорционально концентрации, то его можно подставить (вместо концентрации) в выражение константы равновесия.

Выше найдено, что $K_c = 12,7$ при 308 К, тогда

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{(0,170+n)(1,389+n)}{(0,166-n)(0,434-n)} = 12,7$$

$$11,7n^2 - 9,179n + 0,679 = 0$$

$$n = \frac{+9,179 \pm \sqrt{9,179^2 - 4 \cdot 11,7 \cdot 0,679}}{2 \cdot 11,7} = \frac{9,179 \pm 7,244}{23,4}$$

Отсюда $n_1 = 0,702$; $n_2 = 0,0827$

Значение n_1 не удовлетворяет условию задачи (оно выше исходных концентраций). Следовательно, в равновесной смеси содержится

CH ₃ COOH	0,166 — 0,083 = 0,083 моль
C ₂ H ₅ OH	0,434 — 0,083 = 0,351 моль
CH ₃ COOC ₂ H ₅	0,170 + 0,083 = 0,253 моль
H ₂ O	1,389 + 0,083 = 1,472 моль

Таблица 7. Расчет концентрации веществ для нестандартных условий II

Вещество	Масса, г	Плотность, г/мл	Объем, мл	Молярная масса, г/моль	Число молей	C, моль/л
CH ₃ COOH	1	1,05	$\frac{1}{1,05}=0,95$	60,1	$\frac{1}{60,1}=0,0166$	$\frac{16,6}{113,34}=0,146$
C ₂ H ₅ OH	1	0,78	$\frac{1}{0,78}=1,28$	46,1	$\frac{1}{46,1}=0,0217$	$\frac{21,7}{113,34}=0,191$
CH ₃ COOC ₂ H ₅	10	0,90	$\frac{10}{0,90}=11,11$	88,1	$\frac{10}{88,1}=0,1135$	$\frac{113,5}{113,34}=1,00$
H ₂ O	100	1,00	$\frac{100}{1,0}=100$	18,1	$\frac{100}{18,0}=5,5556$	$\frac{5555,6}{113,34}=49,02$

Всего 113,34

Проверим правильность решения задачи подстановкой найденных равновесных количеств веществ в выражения константы равновесия

$$K = \frac{0,253 \cdot 1,472}{0,083 \cdot 0,351} = 12,8$$

Значение константы равновесия, вычисленное по полученным равновесным концентрациям, совпадает со значением, вычисленным из термодинамических данных. Это указывает на правильность решения задачи.

Реакция этерификации при данных концентрациях и температуре термодинамически возможна (но она проходит крайне медленно). Проанализируем, как будет вести себя рассматриваемая реакционная смесь при той же температуре (35 °C), но при других нестандартных условиях. Определим, термодинамически возможна ли реакция в смеси, содержащей меньшие исходные количества веществ, например 1 г CH₃COOH, 1 г C₂H₅OH, 10 г эфира и 100 г воды (условие II). Данные по расчету концентраций реагирующих веществ при этих условиях приведены в табл. 7.

При этих условиях изменение изобарного потенциала будет равно:

$$\Delta G = 8,314 \cdot 308 \ln \frac{1,00 \cdot 49,02}{0,146 \cdot 0,191} - 8,314 \cdot 308 \ln 12,7 = 8,314 \cdot 308 \cdot 2,303 (\lg 1758 - \lg 12,7) = 8,314 \cdot 308 \cdot 2,303 \cdot 2,141 = +12\,626 \text{ Дж/моль}$$

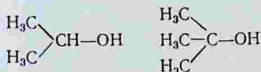
Положительное значение ΔG указывает на невозможность при данных концентрационных условиях прохождения реакции в прямом направлении (реакции этерификации). Реакция протекает в обратном направлении — эфир взаимодействует с водой. Однако, в каких бы концентрациях ни были взяты вещества, при достижении химического равновесия всегда устанавливается одно и то же соотношение компонентов, определяемое константой равновесия:

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = 12,7 \text{ (при } 308 \text{ K)}$$

Как уже отмечалось, при стандартных условиях реакция термодинамически возможна, но проходит крайне медленно. Даже если смешать эквимольные количества уксусной кислоты и этанола, равновесие в системе будет достигнуто через ≈ 15 лет. Повышение температуры ускоряет процесс (но смещает положение равновесия влево и уменьшает выход эфира): при 110°C система приходит к равновесию через ≈ 10 суток, а при 160°C — за несколько часов.

Скорость реакции сильно увеличивается при наличии в реакционной смеси незначительных добавок (0,01%) серной или хлороводородной кислот, причем с повышением концентрации катализатора скорость реакции возрастает.

Реакции этерификации являются прекрасной иллюстрацией влияния строения и молярной массы реагирующих веществ на скорость реакции. С повышением молярной массы спирта или кислоты скорость реакции снижается, что вызвано понижением энтропии активации реакции (затрудняется подход частиц реакционноспособными участками). Теми же причинами объясняется понижение скорости этерификации при переходе от первичных спиртов к третичным. Если скорость этерификации с этанолом $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (первичный спирт) принять за 1, то скорость этерификации с участием вторичного и третичного спирта



составляет соответственно 0,5 и 0,04. Из этих данных видно, что различие в скоростях этерификации в зависимости от природы спирта велико, и это используют для установления положения гидроксильной группы в молекуле.

Скорость этерификации зависит также от природы кислоты. Так, замещение атомов водорода при углероде, соседнем с группой COOH , на атомы галогенов тем сильнее снижает скорость реакции, чем больше атомов галогена введено и чем больше его атомная масса.

Реакция, обратная этерификации, называется омылением (в общем случае гидролизом):



Константы равновесия реакций этерификации и омыления связаны между собой зависимостью:

$$K_{\text{э.т}} = 1/K_{\text{ом}}$$

Если реакция проводится в большом избытке воды, то концентрация ее практически не изменяется и в 1 л реакционной смеси содержится $\approx 1000/18 = 56$ моль/л H_2O . Тогда выражение константы омыления (для температуры 298 К) приобретает вид:

$$K_{\text{ом}} = \frac{1}{13,4} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \cdot 56}$$

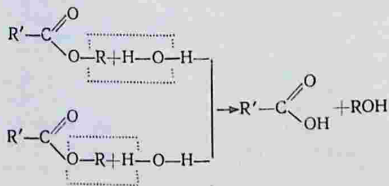
Таким образом, константа равновесия реакции омыления, умноженная на число молей H_2O в 1 л воды, равна константе равновесия гидролиза (реакции в большом избытке воды):

$$K_{\text{гидр}} = K_{\text{ом}}[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]} = \frac{56}{13,4} = 4,2$$

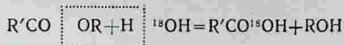
При большом избытке воды скорость гидролиза не зависит от концентрации воды, и процесс протекает как реакция первого порядка.

При одинаковых условиях скорость реакции гидролиза зависит от природы как спиртового, так и кислотного остатков в молекуле эфира, но кислотный остаток влияет на скорость значительно сильнее. Скорость гидролиза снижается с увеличением молярной массы кислоты и спирта, составляющих исходный сложный эфир.

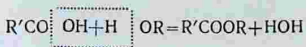
Взаимодействие воды и эфира проходит очень медленно, но сильно ускоряется в присутствии кислот и щелочей. Ускоряющее действие кислот зависит от их силы. Гидролиз сложных эфиров осложняется каталитическим действием образующейся кислоты. В отличие от кислотного гидролиза, при щелочном гидролизе реакция заканчивается практически полным расхождением эфира с образованием солей кислот. В присутствии щелочей гидролиз протекает в несколько тысяч раз быстрее, чем в присутствии кислот. С использованием воды состава H_2^{18}O было установлено, что из двух возможных механизмов реакции гидролиза



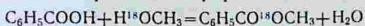
он проходит по второму, так как тяжелый кислород был обнаружен в кислоте:



Такая схема реакции кажется весьма невероятной, так как уравнение, записанное в обратном направлении, показывает, что от молекулы спирта отщепляется водород гидроксильной группы, а от молекулы кислоты — гидроксильная группа (а не ион водорода, который обычно образуется при диссоциации кислоты):



Эта схема процесса была подтверждена (исторически раньше) опытным путем. При обработке бензойной кислоты C_6H_5COOH (в присутствии HCl как катализатора) метанолом, содержащим ($\approx 0,4\%$ мол.) CH_3OH с изотопом кислорода ${}^{18}O$, получалась вода с обычным кислородом, а эфир с тяжелым изотопом:



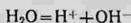
т. е. гидроксильная группа отщеплялась от молекулы кислоты, а не от молекулы спирта, как, казалось бы, должно быть.

Этот пример еще раз подтверждает, что реакции в прямом и обратном направлении при одних и тех же условиях протекают по единому механизму, через одинаковые стадии (противоположного направления).

§ 12. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ ВЕЩЕСТВ в жидком состоянии

Многие жидкие вещества способны *диссоциировать* — распадаться на ионы. Способность диссоциировать характерна и для жидких веществ в растворах, и для многих твердых веществ в расплавленном состоянии или растворенных в каком-либо растворителе, в частности в воде. Такие вещества называются *электролитами*, а процесс распада электролитов на ионы — *электролитической диссоциацией*. Теория электролитической диссоциации веществ в водных растворах разработана шведским ученым Аррениусом; основные закономерности этого процесса, протекающего в водных растворах, рассмотрены в § 32 и 33.

Чистая вода почти не проводит электрический ток, и ее раньше рассматривали как вещество, практически не диссоциирующее на ионы. Однако вода очень слабо, но диссоциирует с образованием двух противоположно заряженных ионов. Упрощенно этот процесс можно записать так:



Константа равновесия этого процесса выражается уравнением:

$$K_c = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad (3.4)$$

Так как вода — очень слабый электролит и только ничтожная часть ее молекул находится в состоянии диссоциации, можно считать, что концентрация воды соответствует числу молей H_2O в 1 л воды (1000 г), т. е. равна

$$[H_2O] = 1000/18,02 = 55,5 \text{ моль/л}$$

Подставим это значение в константу равновесия

$$K_c = [H^+][OH^-]/55,5$$

или

$$K_c \cdot 55,5 = [H^+][OH^-]$$

При постоянной температуре произведение равновесных молярных концентраций $[H^+][OH^-]$ — постоянная величина. Она называется *ионным произведением воды* и обозначается символом K_w :

$$K_w = [H^+][OH^-] = K \cdot 55,5 \quad (3.5)$$

где K — константа диссоциации воды.

Если в выражение изменения изобарного потенциала диссоциации воды

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

вместо константы диссоциации K подставить ионное произведение воды K_w , то получим величину ΔG° , характеризующую направление и меру диссоциации воды. Обычно процесс диссоциации воды принято количественно выражать не константой диссоциации, а именно ионным произведением воды, которое широко используется для вычисления ряда физико-химических характеристик водных растворов. Поэтому изменение изобар-

Таблица 8. Ионное произведение воды и изобарный потенциал диссоциации воды при различных температурах

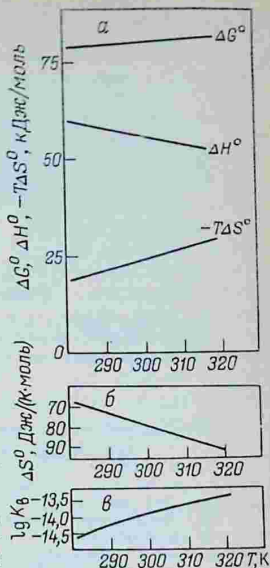
Температура		$K_w \cdot 10^{14}$	$\lg K_w$	ΔG° , кДж/моль
°C	K			
5	278,2	0,1846	—14,7338	78,5
10	283,2	0,2918	—14,5349	78,8
15	288,2	0,4505	—14,3463	79,1
20	293,2	0,6814	—14,1666	79,5
25	298,2	1,008	—13,9965	79,9
30	303,2	1,469	—13,8330	80,3
35	308,2	2,088	—13,6803	80,7
40	313,2	2,918	—13,5349	81,1
45	318,2	4,018	—13,3960	81,6

Рис. 3.5. Термодинамические характеристики ΔG° , ΔH° , $-T\Delta S^\circ$ (а), ΔS° (б) и $\lg K_w$ (в) электролитической диссоциации воды

ного потенциала диссоциации воды относят не к константе равновесия диссоциации, а к ионному произведению воды. Данные в табл. 8 показывают изменение ионного произведения воды и отвечающие им изобарные потенциалы в интервале температур от 5 до 45 °С.

Температурные зависимости термодинамических характеристик процесса диссоциации воды приведены на рис. 3.5.

На рис. 3.5, в показано изменение логарифма ионного произведения воды в интервале температур 5—45 °С. При дальнейшем повышении температуры ионное произведение возрастает. При 120 °С оно равно $1 \cdot 10^{-12}$, достигает максимума $K_w = 6,5 \cdot 10^{-12}$ при 220 °С и затем снижается до $3,5 \cdot 10^{-14}$ при критической температуре воды 374 °С [температура, при которой (и выше) газ уже ни при каком давлении не переходит в жидкость].



На рис. 3.5, а верхняя прямая изображает зависимость изобарного потенциала диссоциации воды от температуры. С повышением температуры изменение изобарного потенциала принимает увеличивающиеся положительные значения. Казалось бы, из этой зависимости можно сделать вывод, что с ростом температуры термодинамическая вероятность процесса диссоциации воды снижается, хотя константа равновесия возрастает. Такое противоречие объясняется следующим образом.

Изобарный потенциал процесса всегда уменьшается (становится все более отрицательной величиной) с ростом константы равновесия, но при этом температура, при которой протекает процесс, должна оставаться постоянной. Для диссоциации воды с повышением температуры константа возрастает, но логарифм константы, оставаясь отрицательной величиной, уменьшается по абсолютному значению. В произведении $T \lg K$ температура возрастает, а логарифм константы равновесия уменьшается, но, поскольку степень роста температуры выше по сравнению с уменьшением логарифма константы, все произведение в целом увеличивается с повышением температуры. Следовательно, по температурному изменению изобарного потенциала не всегда можно судить о характере изменения константы равновесия и направлении его смещения.

Для получения значений энтальпии и энтропии диссоциации воды составим систему двух уравнений для ΔG° с двумя неизвестными ΔH° и ΔS° , например для температур 20 и 25 °С:

Таблица 9. Изменение энтропии и энтальпии диссоциации воды при различных температурах

Интервал температур, °С	ΔS° , Дж/(К·моль)	ΔH° , кДж/моль	Интервал температур, °С	ΔS° , Дж/(К·моль)	ΔH° , кДж/моль
5—10	—66,6	59,924	25—30	—78,0	56,624
10—15	—70,0	58,962	30—35	—84,4	54,686
15—20	—73,0	58,097	35—40	—87,6	53,700
20—25	—77,0	56,924	40—45	—90,0	52,948

$$79\,501 = \Delta H^\circ - 293,2\Delta S^\circ$$

$$79\,886 = \Delta H^\circ - 298,2\Delta S^\circ$$

Решив систему, находим $\Delta H^\circ = 56\,924$ Дж/моль и $\Delta S^\circ = -77,0$ Дж/(К·моль) для интервала 20—25 °С. В этом интервале температур ΔG° зависит от температуры (в предположении, что ΔH° и ΔS° от нее не зависят) согласно уравнению:

$$\Delta G^\circ = 56\,924 + 77,0 T$$

Для средней температуры интервала 22,5 °С находим:

$$\Delta G^\circ = 56\,924 + 77,0 \cdot 295,7 = 79\,693 \text{ Дж/моль}$$

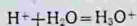
Точно так же вычисляются термодинамические характеристики диссоциации воды при других температурах.

В табл. 9 приведены значения ΔS° и ΔH° в интервалах температур двух их соседних значений, взятых из табл. 8.

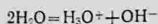
С повышением температуры K_a возрастает (см. рис. 3.5,в), что говорит о согласии с принципом Ле Шателье об эндотермичности процесса диссоциации ($\Delta H^\circ_{\text{дисс}} > 0$). С ростом температуры изменение энтальпии уменьшается: чем выше температура, тем слабее связи в молекуле H_2O и тем меньше энергии требуется на их разрыв.

Изменения энтропии для всех температур отрицательны. При диссоциации молекулы H_2O образуются два иона. Казалось бы, беспорядок в системе должен возрастать, энтропия системы ионов H^+ и OH^- должна быть выше энтропии молекулярной воды и изменение энтропии должно быть положительной величиной. Приведенные в табл. 9 отрицательные значения ΔS° могут быть объяснены на основании данных о структуре воды. Упрощенное объяснение состоит в том, что ионы H^+ и OH^- , образующиеся при диссоциации воды, сильно взаимодействуют с окружающими молекулами воды.

В чистой воде ион H^+ — ядро атома водорода, лишенное электронных оболочек — практически не существует. Благодаря очень малому размеру и относительно большому заряду ион H^+ проникает в электронные оболочки молекул H_2O и образует ион гидроксония (точнее, катион оксония) H_3O^+ :



Доказано, что концентрация свободных ионов H^+ в чистой воде составляет не более $1 \cdot 10^{-35}$ моль/л, поэтому процесс диссоциации воды правильнее записать так:



Образующиеся ионы H_3O^+ и OH^- окружаются молекулами воды, которые вследствие дипольного характера ориентируются вокруг ионов частями диполей с противоположным ионам OH^- и H_3O^+ знаком заряда. Схематически явление диссоциации воды изображено на рис. 3.6.

Таким образом, диссоциация воды приводит к образованию упорядоченных структур, и в результате диссоциации происходит общее уменьшение энтропии системы. При повышении температуры эти структуры, конечно, разрушаются, что должно привести к росту энтропии. Однако диссоциация воды сильнее подвержена влиянию температуры, чем процесс разрушения структур, и уменьшение энтропии в системе вследствие образования упорядоченных структур превышает ее возрастание из-за термического разрушения. В результате с повышением температуры изменение энтропии при диссоциации воды уменьшается, $\Delta S^\circ < 0$ (разумеется, до определенного предела, после чего она, по-видимому, начнет увеличиваться).

Произведение $(-T\Delta S^\circ)$ — положительная величина, так как $\Delta S^\circ < 0$, и $(-T\Delta S^\circ)$ возрастает с повышением температуры. Изменение энтальпии ΔH° уменьшается с ростом температуры, но с меньшей скоростью, поэтому изменение изобарного потенциала ΔG° [сумма $\Delta H^\circ + (-T\Delta S^\circ)$] возрастает с повышением температуры (см. рис. 3.5, а). Увеличение ΔG° с температурой, казалось бы, должно приводить к меньшей термодинамической вероятности прохождения процесса диссоциации воды и смещению положения равновесия в сторону молекул H_2O . В действительности же наблюдается обратная зависимость.

Таковы противоречивые особенности термодинамики процесса диссоциации воды. Они обусловлены самой природой воды, в частности дипольным характером ее молекулы, особенностями гибридизации электронных орбиталей атома О, способностью образовывать водородные связи, а также тенденцией ионов H^+ и OH^- к гидратации (например, H^+ существует в виде ионов H_3O^+ , H_5O_2^+ , H_7O_3^+ , $\text{H} \cdot n\text{H}_2\text{O}^+$).

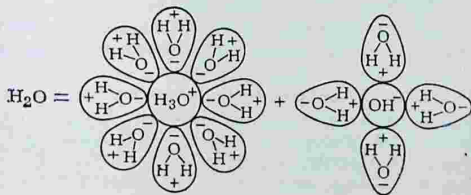


Рис. 3.6. Схема диссоциации воды

Таблица 10. Ионное произведение некоторых жидких веществ при 20 °C

Вещество	Уравнение диссоциации	Ионное произведение
H ₂ SO ₄	2H ₂ SO ₄ = H ₃ SO ₄ ⁺ + HSO ₄ ⁻	1 · 10 ⁻⁵
HCOOH	2HCOOH = HCOOH ₂ ⁺ + HCOO ⁻	5 · 10 ⁻⁷
CH ₃ COOH	2CH ₃ COOH = CH ₃ COOCH ₂ ⁺ + CH ₃ COO ⁻	3 · 10 ⁻¹³
H ₂ O	2H ₂ O = H ₃ O ⁺ + OH ⁻	1 · 10 ⁻¹⁴
CH ₃ OH	2CH ₃ OH = CH ₃ OH ₂ ⁺ + CH ₃ O ⁻	2 · 10 ⁻¹⁷
C ₂ H ₅ OH	2C ₂ H ₅ OH = C ₂ H ₅ OH ₂ ⁺ + C ₂ H ₅ O ⁻	8 · 10 ⁻²⁰
NH ₃	2NH ₃ = NH ₄ ⁺ + NH ₂ ⁻	3 · 10 ⁻³² (при 50 °C)

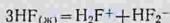
Учитывая природу ионов, образующихся при диссоциации, этот процесс для воды следовало бы записывать таким образом:



Образование противоположно заряженных ионов из нейтральных молекул (ионизация, самоионизация, автопротолиз) — явление, свойственное электролитам. В отсутствие воды или других электролитов диссоциация серной кислоты происходит согласно уравнению:



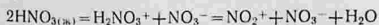
В небольшой степени протекает диссоциация безводного фтороводорода (электропроводность жидкого HF очень низкая):



Диссоциация жидкого аммиака также ничтожно мала:



Диссоциация жидкой азотной кислоты сопровождается образованием молекулы воды:

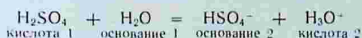


Способность жидких веществ к диссоциации (ионизации) количественно характеризуется константой равновесия этого процесса. Однако более принято пользоваться не константами равновесия, а ионными произведениями, которые, как и ионное произведение воды, представляют собой произведение константы равновесия на число молей вещества, содержащихся в 1 л этого вещества (т. е. на молярную концентрацию вещества). Ионные произведения некоторых жидкостей приведены в табл. 10.

Процессы, связанные с диссоциацией молекул веществ и взаимодействием образующихся ионов между собой, а также

с молекулами растворителя, используются в теориях кислот и оснований.

Процессы, проходящие в жидкой воде, аммиаке, серной кислоте и других жидких веществах, осуществляются путем перехода протона от одной молекулы к другой. **Вещества, частицы которого (молекулы, ионы) отдают протоны, относятся к классу кислот, а вещества, частицы которого присоединяют протоны, составляют класс оснований.** Такие определения трактуются в рамках теории кислот и оснований, разработанной И. Брёнстедом. Согласно этой теории функции кислот и оснований могут выполнять как молекулы, так и ионы, причем продукты реакции также становятся кислотой и основанием:



Эта теория ограничена веществами, в состав которых входит водород, хотя имеется большое число веществ кислотного характера, не содержащих водорода. Согласно другой теории (Г. Льюис) **кислотой называется вещество, присоединяющее пару электронов, а основанием — вещество, отдающее пару электронов.** Таким образом, кислота — акцептор пары электронов, а основание — донор электронной пары. Эта теория включает не только кислоты и основания в традиционном их понимании, но и электронно-ненасыщенные соединения, например галогениды бора, алюминия, олова, оксиды ряда металлов.

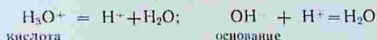
В реакции



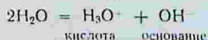
BF_3 — кислота, а NH_3 — основание. (В полученном соединении осуществляется донорно-акцепторное взаимодействие, обозначаемое стрелкой.)

В подобного типа кислотно-основных реакциях происходит обобществление электронной пары основания.

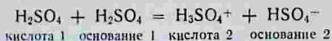
В зависимости от условий некоторые вещества проявляют либо кислотные, либо основные свойства. Они называются *амфотерными* соединениями (или *амфолитами*). Жидкие H_2O , NH_3 , HNO_3 , H_2SO_4 — амфотерные вещества, так как образующиеся при их самоионизации ионы — и кислоты, и основания. Ион H_3O^+ — кислота, он может отдавать протон, а ион OH^- — основание, так как может принимать протон:



Просуммировав оба уравнения, получаем уравнение диссоциации воды, в котором одна из исходных молекул воды проявляет себя как основание, а другая — как кислота:



Точно так же в жидкой серной кислоте ион H_3SO_4^+ — кислота, а ион HSO_4^- — основание:

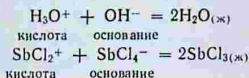


В приведенных примерах процесс ионизации обусловлен способностью молекул и отщеплять, и присоединять протон. Возможны процессы ионизации, сопровождающиеся переходом других частиц, например:

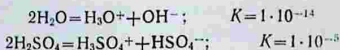


В этих процессах ионы BrF_2^+ и SbCl_2^+ — кислоты, а ионы BrF_4^- и SbCl_4^- — основания. Исходные молекулы — амфотерные электролиты: одна из молекул в приведенных уравнениях проявляет свойства основания, а другая — кислоты.

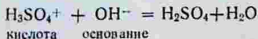
Противоположный процесс — соединение ионов, играющих роль кислоты и основания, с образованием электрически нейтральных молекул (также кислоты и основания) называется *нейтрализацией*:



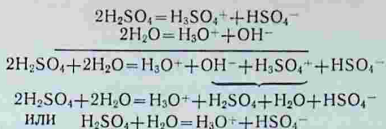
Изложенные представления о кислотно-основных равновесиях лежат в основе современной трактовки кислотно-основных свойств веществ в растворах. Действительно, чистая вода всегда будет представлять собой нейтральную среду, так как содержание ионов H_3O^+ и OH^- одинаково. Чистая серная кислота также имеет нейтральную реакцию из-за равенства концентраций ионов H_3SO_4^+ и HSO_4^- . Свойства этих жидкостей резко изменяются при введении в воду даже малых количеств серной кислоты или, наоборот, при добавлении к серной кислоте малых количеств воды. Сравнение по ионным произведениям процессов:



показывает, что в водном растворе ион H_3SO_4^+ проявляет большую склонность к отдаче протона иону OH^- , чем ион H_3O^+ , передающий протон иону HSO_4^- . В результате протекает процесс нейтрализации:



Запишем уравнение реакции нейтрализации в виде суммы двух уравнений:



Таким образом, в рамках теории электролитической диссоциации понятия «кислота» и «основание» имеют следующие определения.

Кислота — вещество, которое в растворе диссоциирует с образованием катиона, представляющего собой продукт присоединения протона H^+ к молекуле растворителя.

Основание — вещество, которое в растворе диссоциирует с образованием гидроксид-иона.

§ 13. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О РАСТВОРАХ.

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА НАД РАСТВОРОМ

Большинство реакций жидких веществ, как и газообразных, протекает в растворах — однофазных многокомпонентных системах.

Важнейшей характеристикой раствора является его состав. Наиболее распространен способ выражения состава раствора через *массовые проценты*. Так, 20%-ый раствор какого-либо вещества — это раствор, в 100 г которого содержится 20 г этого вещества. Другой часто используемый способ выражения состава раствора — *молярная концентрация*, которая показывает число молей растворенного вещества в 1 л раствора. Иногда пользуются *титром* раствора. Титр выражается числом граммов растворенного вещества в 1 мл раствора.

При выражении концентрации через количество растворенного вещества, приходящегося на единицу объема раствора (молярная концентрация), следует учитывать, что вследствие зависимости объема растворителя от температуры концентрация растворенного вещества будет изменяться с температурой. Поэтому при проведении точных экспериментов растворитель следует отмерять не по объему, а по массе. Концентрация, выраженная числом молей растворенного вещества на 1000 г растворителя, называется *моляльной*. При исследовании зависимостей свойств раствора от количества растворенного вещества удобно пользоваться мольными долями или мольными процентами.

Молярная доля N_i компонента i равна отношению числа мо-

лей n_i этого компонента к сумме молей ($n_1 + n_2 + \dots + n_i + \dots + n_k$) всех k его компонентов:

$$N_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_i + \dots + n_k} \quad (3.6)$$

Сумма мольных долей всех компонентов раствора равна единице.

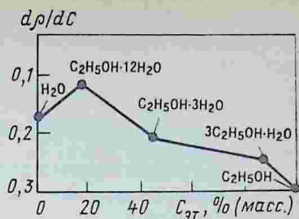
Растворы получаются при взаимодействии растворяемого вещества и растворителя. Абсолютно нерастворимых веществ нет. Процесс растворения продолжается до установления состояния равновесия — состояния *насыщенного раствора*. При самопроизвольном образовании растворов изобарный потенциал системы уменьшается, $\Delta G < 0$; для насыщенного раствора $\Delta G = 0$.

Движущими силами образования растворов являются энтальпийный и энтропийный факторы. Энтропийным фактором объясняется самопроизвольное смешивание двух инертных, практически не взаимодействующих газов гелия и неона. Чем слабее взаимодействие молекул растворителя и растворенного вещества, тем больше роль энтропийного фактора в образовании раствора. Знак изменения энтропии зависит от степени изменения порядка в системе до и после процесса растворения. При растворении газов в жидкости энтропия всегда уменьшается, а при растворении кристаллов возрастает. Знак изменения энтальпии растворения определяется знаком суммы всех тепловых эффектов процессов, сопровождающих растворение, из которых основной вклад вносят разрушение кристаллической решетки и взаимодействие образовавшихся ионов с молекулами растворителя (сольватация).

И растворитель, и растворенное вещество оказывают значительное влияние друг на друга и взаимно изменяют свои свойства. Степень этого влияния зависит от природы того и другого вещества, и оно наиболее существенно проявляется в диссоциации молекул растворенного вещества или их ассоциации. Преимущественное прохождение того или иного процесса определяется концентрацией вещества в растворе, температурой и соотношением полярностей растворителя и растворенного вещества.

Ассоциация молекул в растворе может осуществляться двумя различными путями — соединением однородных молекул (собственно ассоциация) или соединением разнородных молекул (сольватация). Так, в неполярных растворителях (CCl_4 , C_6H_6) бензойная кислота дает димеры $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_2$, а в полярных растворителях, с молекулами которых возможна водородная связь (ацетон, фенол), образует сольваты, например $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \cdot \text{OC}(\text{CH}_3)_2$.

Рис. 3.7. Зависимость плотности ($d\rho/dC$) раствора от его состава для системы вода—этанол



Другим чрезвычайно важным результатом взаимодействия между растворителем и растворенным веществом является образование определенных химических соединений.

Для понимания природы растворов важное значение имеют работы Д. И. Менделеева, создавшего химическую теорию растворов. До работ Д. И. Менделеева считалось, что растворы — это результат физического процесса измельчения растворяемого вещества в индифферентной среде растворителя, причем между частицами в растворе отсутствуют какие-либо взаимодействия. На основании экспериментальных фактов Д. И. Менделеев доказал наличие в растворах определенных химических соединений — комплексов растворенного вещества с растворителем. Эти комплексы называются *сольватами* (для водных растворов — *гидратами*).

Наличие и состав соединений между растворителем и растворенным веществом могут быть установлены исследованием зависимости свойств раствора от его состава. Этот метод носит общее название *физико-химического анализа*. Изучая плотность растворов в зависимости от состава, Д. И. Менделеев выделял на экспериментальных кривых особые точки — максимумы, минимумы, точки пересечения и другие, которые указывали бы на состав определенных химических соединений. Так, на кривой зависимости производной плотности по составу $d\rho/dC$ для раствора вода — этанол от состава (рис. 3.7) обнаруживаются три точки, которые, по предположению Д. И. Менделеева, отвечают определенным гидратам. Прямые отрезки этой зависимости характеризуют линейное изменение $d\rho/dC$ в смесях двух гидратов.

Метод физико-химического анализа, основанный на изучении зависимости плотности от состава раствора, оказался малоэффективным. Тем не менее идея Д. И. Менделеева нашла широкое развитие в других методах физико-химического анализа, использующих зависимости некоторых термодинамических свойств раствора от его состава.

Между частицами растворителя и растворенного вещества возможны самые разнообразные типы взаимодействий; важнейшие из них следующие:

1) различные по силе взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества, начиная от сил Ван-дер-Ваальса и кончая образованием бинарного соединения;

2) взаимодействие между молекулами растворителя под влиянием растворенного вещества и диссоциация молекул растворителя;

3) ассоциация молекул растворенного вещества под действием растворителя;

4) диссоциация молекул растворенного вещества на более простые молекулы;

5) диссоциация молекул растворенного вещества на ионы;

6) взаимодействие ионов растворенного вещества с молекулами растворителя;

7) взаимодействие молекул двух (или более) растворенных веществ под влиянием растворителя.

Взаимодействия, проявляющиеся в растворе, обнаруживаются при сопоставлении свойств чистого растворителя и растворов с различной концентрацией растворенного вещества. Связь между составом и свойствами растворов очень сложна и еще более усложняется с увеличением концентрации вещества в растворе. Изменение свойства раствора в зависимости от его состава может служить в той или иной степени для изучения взаимодействий между частицами в растворах.

Одно из важнейших термодинамических свойств чистых жидкостей и растворов — давление насыщенного пара. Предположим, что происходит испарение чистой жидкости (чистого растворителя) А (рис. 3.8, а). Скорость испарения $v_{\text{исп}}$ при данной постоянной температуре зависит от природы вещества и пропорциональна площади поверхности жидкости S :

$$v_{\text{исп}} \sim S \quad \text{или} \quad v_{\text{исп}} = k_{\text{исп}} S$$

где $k_{\text{исп}}$ — коэффициент пропорциональности.

Скорость обратного процесса — конденсации $v_{\text{конд}}$ пропорциональна площади поверхности жидкости S , доступной для перехода молекул из газовой фазы в жидкую, и числу молекул в некотором объеме газовой фазы над поверхностью жидкости, т. е. пропорциональна парциальному давлению пара жидкости p_A :

$$v_{\text{конд}} \sim S; \quad v_{\text{конд}} \sim p_A$$

или

$$v_{\text{конд}} = k_{\text{конд}} S p_A$$

где $k_{\text{конд}}$ — коэффициент пропорциональности.

При равновесии скорости прямого $v_{\text{исп}}$ и обратного $v_{\text{конд}}$ процессов равны:

$$\begin{aligned} k_{\text{исп}} S &= k_{\text{конд}} S p_A \\ K &= k_{\text{исп}} / k_{\text{конд}} = p_A \end{aligned} \quad (3.7)$$

Следовательно, константа равновесия процесса перехода молекул из жидкой фазы в газообразную численно равна парци-

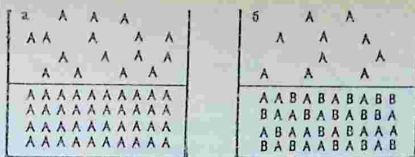


Рис. 3.8. Схема испарения чистого растворителя А (а) и растворителя из раствора, содержащего вещество В (б)

альному давлению насыщенного пара при данной температуре.

Тот же подход используем для описания раствора, состоящего из растворителя А и растворенного вещества В. При растворении вещества В в веществе А число молекул А в единице объема уменьшается, а значит, снижается и их число на единице поверхности испаряющейся жидкости (рис. 3.8, б). Тем самым уменьшается скорость испарения и снижается парциальное давление насыщенного пара растворителя над раствором.

Обозначим молярную долю растворителя через N_A и молярную долю растворенного вещества N_B . Доля поверхности, доступной для испарения растворителя, равна произведению площади поверхности S раствора на молярную долю растворителя:

$$S_A = SN_A$$

Тогда скорость испарения растворителя и его конденсации составляют соответственно:

$$v_{\text{исп. А}} = k_{\text{исп}} SN_A; \quad v_{\text{конд. А}} = k_{\text{конд}} SN_A$$

При равновесии процессов испарения и конденсации выполняется соотношение:

$$k_{\text{исп}} SN_A = k_{\text{конд}} Sp_A$$

$$K = k_{\text{исп}}/k_{\text{конд}} = p_A/N_A \quad (3.8)$$

откуда

$$p_A = KN_A \quad (3.9)$$

где K — константа или коэффициент пропорциональности между парциальным давлением растворителя над раствором и его молярной долей N_A в растворе.

Коэффициент K определяется подстановкой в это выражение какого-либо значения p_A при данном значении N_A . Если молярная доля растворителя равна единице ($N_A = 1$), значит имеется чистый растворитель, давление насыщенного пара которого при данной температуре составляет p_A^0 . Следовательно, для чистого растворителя коэффициент K есть p_A^0 , т. е. $K = p_A^0$. Подставляя это равенство в уравнение (3.9), получаем:

$$p_A = N_A p_A^0 \quad (3.10)$$

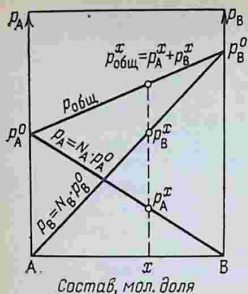


Рис. 3.9. Зависимость парциальных давлений пары компонентов p_A и p_B раствора и общего давления насыщенного пара $p_{\text{общ}}$ над раствором от его состава

Соотношение 3.10 является одним из выражений закона Рауля (1887 г.). Оно показывает, что парциальное давление насыщенного пара растворителя над раствором прямо пропорционально его мольной доле (рис. 3.9). Изменение содержания растворителя, например, в два раза приводит к изменению его парциального давления также в два раза.

Используя аналогичные рассуждения относительно растворенного вещества В, получаем:

$$p_B = N_B p_B^0 \quad (3.11)$$

Это уравнение представляет собой другое выражение закона Рауля (применительно ко второму компоненту раствора): парциальное давление насыщенного пара растворенного вещества прямо пропорционально его мольной доле.

Общее давление пара растворителя и растворенного вещества равно сумме их парциальных давлений

$$p_A + p_B = p_{\text{общ}} \quad (3.12)$$

или

$$p_{\text{общ}} = N_A p_A^0 + N_B p_B^0 \quad (3.13)$$

Учитывая, что $N_A + N_B = 1$, получаем:

$$p_{\text{общ}} = p_A^0 N_A + p_B^0 (1 - N_A)$$

или

$$p_{\text{общ}} = (p_A^0 - p_B^0) N_A + p_B^0 \quad (3.14)$$

Уравнение показывает, что общее давление пара над раствором изменяется пропорционально мольной доле одного из компонентов и графически представляется прямой (см. рис. 3.9). Действительно, при $N_A = 0$ $p_{\text{общ}} = p_B^0$, при $N_B = 0$ $p_{\text{общ}} = p_A^0 - p_B^0 + p_B^0 = p_A^0$.

Зависимость « $p_{\text{общ}}$ » на рис. 3.9 представляет собой диаграмму состояния бинарный раствор — пар (газ). Ось AB изображает состав бинарной системы в мольных долях, если его длина равна единице, или мольных процентах, если его длина принята за 100%. От точки A диаграммы откладываются значения мольной доли (или мольного процента) компонента В. В точке B мольная доля компонента В равна единице. Промежуточные составы характеризуются точками на отрезке AB , при этом $N_A + N_B = 1$ (или 100%). На осях ординат наносятся значения давления пара чистых веществ p_A^0 и p_B^0 . Верхняя прямая, соеди-

няющая p_A^0 и p_B^0 , описывает давление общего пара над раствором в зависимости от его состава.

При выводе приведенных выше соотношений предполагалось, что к насыщенному пару применимы законы идеальных газов, а сам раствор ведет себя как идеальный. *Идеальный раствор* — это раствор, в котором силы межмолекулярных взаимодействий молекул растворителя и растворенных веществ одинаковы. На свойства такого раствора не влияет, находится ли молекула некоторого компонента в окружении собственных молекул или в окружении молекул других компонентов (растворителя или растворенных веществ). При образовании идеального раствора энтальпия системы не изменяется ($\Delta H_p = 0$, $Q_p = 0$). По этой же причине объемы смешиваемых компонентов суммируются. Каждый компонент в составе идеального раствора ведет себя независимо от других компонентов.

Давление насыщенного пара растворителя над идеальным раствором всегда меньше, чем над чистым растворителем, и понижение давления пара тем больше, чем выше концентрация (или молярная доля) растворенного вещества. Следовательно, для идеальных растворов понижение давления пара зависит только от концентрации растворенных частиц (но не от их природы). Другие свойства идеальных растворов, такие как температура замерзания, температура кипения, осмотическое давление, также зависят только от концентрации частиц.

Зависимость, выражаемая уравнением (3.14), сохраняется и тогда, когда растворенное вещество нелетуче, т. е. давление его паров пренебрежимо мало по сравнению с парциальным давлением растворителя. Если $p_B^0 \approx 0$, то

$$p_{\text{общ}} = p_A^0 N_A \quad (3.15)$$

или, что то же самое

$$p_A = p_A^0 N_A \quad (p_B^0 \approx 0) \quad (3.16)$$

Уравнение (3.16) показывает, что парциальное давление пара растворителя (в данном случае общее давление пара над раствором) пропорционально его молярной доле в идеальном растворе.

Преобразуем выражение (3.16), подставив в него $N_A = 1 - N_B$:

$$p_A = (1 - N_B) p_A^0 \quad \text{или} \quad N_B = (p_A^0 - p_A) / p_A^0 \quad (3.17)$$

Разность $p_A^0 - p_A$ называется *понижением давления насыщенного пара*, а отношение $(p_A^0 - p_A) / p_A^0$ — *относительным понижением давления насыщенного пара*. Полученное соотношение можно выразить следующим образом: **относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над идеальным раствором равно молярной доле растворенного вещества**. Это другая формулировка закона Рауля.

Закон Рауля применим только к растворам, близким к идеальным, когда оба компонента — растворитель и растворенное вещество — близки по строению и свойствам и силы взаимного притяжения молекул обоих компонентов примерно одинаковы.

По уравнению (3.17), выражающему закон Рауля, можно вычислить давление насыщенного пара растворителя, растворенного вещества и общее давление пара над раствором, а также молярную массу растворенного вещества или растворителя.

Пусть в g_p граммах растворителя (с молярной массой M_p) растворено g_v грамм вещества с молярной массой M_v . Число молей растворителя и вещества в растворе составит

$$n_p = g_p / M_p; \quad n_v = g_v / M_v$$

и молярная доля вещества в растворе будет равна

$$N_v = \frac{n_v}{n_p + n_v} = \frac{g_v}{M_v(g_p/M_p + g_v/M_v)} = \frac{g_v M_p}{g_v M_p + g_p M_v} \quad (3.18)$$

Следовательно

$$\frac{p_p^0 - p_p}{p_p^0} = \frac{g_v M_p}{g_v M_p + g_p M_v} \quad (3.19)$$

где p_p^0 — давление насыщенного пара чистого растворителя; p_p — парциальное давление растворителя над раствором.

Из этого соотношения легко вычислить молярную массу растворенного вещества M_v , зная давление пара чистого растворителя p_p^0 и парциальное давление растворителя над раствором p_p .

В связи с тем, что измерить парциальное давление растворителя над раствором затруднительно, указанный метод используют чаще всего для определения молярной массы нелетучих веществ (одно вещество можно считать нелетучим по отношению к другому, если их температуры кипения отличаются на 150°C). В этом случае парциальное давление растворителя принимают равным давлению насыщенного пара над раствором $p_p = p_p^0$.

Таким образом, для определения молярной массы растворимого в данном растворителе вещества необходимо знать массу растворенного вещества, массу растворителя, молярную массу растворителя, давление его насыщенного пара при данной температуре (можно воспользоваться табличными данными) и экспериментально измеренное давление пара над раствором при той же температуре. Например, требуется определить молярную массу вещества, 21,24 г которого растворено в 100 г воды при 0°C . Экспериментально измеренное давление пара над раствором равно 590,5 Па при 0°C , давление насыщенного пара воды (при 0°C) составляет 610,7 Па, парциальное давление исследуемого вещества при этой температуре очень мало.

Используя эти данные, по формуле (3.19) вычисляем молярную массу растворенного вещества:

$$\frac{610,7 - 586,4}{610,7} = \frac{21,24 \cdot 18}{21,24 \cdot 18 + 100M_n}$$

$M_n = 92$ г/моль (можно предположить, что это глицерин)

Строго говоря, свойствами идеального раствора не обладает ни один реальный раствор, за исключением растворов различного изотопного состава (H_2O-D_2O) и смесей оптически активных изомеров. Однако многие растворы практически ведут себя как идеальные. Большинство реальных растворов следуют закону Рауля только при малых значениях молярных долей растворенного вещества. Чем меньше содержание растворенного вещества в растворе, тем ближе его свойства к свойствам идеального раствора. Бесконечно разбавленный раствор можно рассматривать как идеальный. При этом условии молекулы растворенного вещества, распределенные в среде молекул растворителя, настолько удалены друг от друга, что практически не взаимодействуют между собой и не влияют на молекулы растворителя. Поэтому можно принять, что свойства бесконечно разбавленного раствора ($N_B < 0,001$) будут аналогичны свойствам идеального раствора.

По мере увеличения молярной доли растворенного вещества проявляются все более заметные отклонения от закона Рауля, действительные значения давления пара перестают отвечать свойствам идеального раствора. Отклонения зависимости давления пара от состава раствора относительно линейной зависимости в область больших значений давления принято называть *положительными*, а отклонения в область меньших значений давления — *отрицательными*. Обычно знаки отклонений как общего давления пара над раствором, так и парциальных давлений компонентов одинаковы и сохраняются при всех составах рассматриваемой системы.

На рис. 3.10, а представлены общие и парциальные давления пара компонентов в смесях диметоксиметана $CH_2(OCH_3)_2$ и сероуглерода CS_2 (при $35^\circ C$). Эта система характеризуется положительными отклонениями. Пунктирными прямыми показано, как изменялись бы давления пара компонентов и раствора, если бы раствор был идеальным. Сплошные кривые изображают действительные зависимости давления от состава. Только при небольших содержаниях одного вещества в растворе с другим зависимость давления пара совпадает с линейной зависимостью, рассчитанной по закону Рауля.

Отклонения давления пара вызваны различной силой взаимодействия между однотипными и разнотипными молекулами. Взаимодействие между молекулами диметоксиметана, так же как и между молекулами сероуглерода, сильнее, чем между мо-

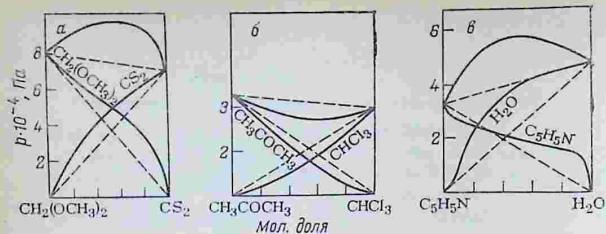


Рис. 3.10. Зависимость парциальных и общего давления пара над раствором от состава для систем, не подчиняющихся закону Рауля:

a — система диметоксиметан — сероуглерод с положительными отклонениями давления пара; *б* — система ацетон — хлороформ с отрицательными отклонениями; *в* — система пирдин — вода с положительным и отрицательным отклонениями для одного компонента

лекулами диметоксиметана и сероуглерода. Это приводит к тому, что молекулы диметоксиметана как бы выталкивают из своей среды молекулы сероуглерода, а молекулы сероуглерода выталкивают молекулы диметоксиметана. Взаимное выталкивание молекул равносильно повышению парциального давления компонентов и общего давления пара над раствором. Таким образом, положительные отклонения от закона Рауля наблюдаются, когда молекулы одного компонента раствора взаимодействуют сильнее, чем молекулы различных компонентов, а это облегчает переход их из жидкой фазы в газовую.

Образование растворов с положительными отклонениями давления пара сопровождается поглощением теплоты, т. е. увеличением энтальпии ($Q < 0$, $\Delta H > 0$). Давление пара над раствором связано с тепловым эффектом его образования: эндотермический эффект при растворении влечет за собой уменьшение количества теплоты, необходимой для перехода жидкости в пар, и это приводит к тому, что процесс испарения термодинамически протекает легче и давление пара раствора и составляющих его компонентов повышается. Обычно системы с положительными отклонениями образуются с некоторым увеличением объема.

Причины отклонений давления пара могут быть весьма различными, но наибольший вклад вносят процессы, сопровождающиеся изменением размеров частиц в растворе по сравнению с размерами частиц чистых компонентов. При образовании раствора с положительным отклонением давления пара размеры частиц уменьшаются вследствие диссоциации (частичной или полной) ассоциатов частиц, существовавших в структуре чистой жидкости одного из компонентов. Диссоциация ассоциатов вызывает поглощение теплоты при растворении, что приводит к увеличению внутренней энергии раствора, повышению

кинетической энергии молекул жидкости, большей легкости их испарения и в конечном счете к более высокому давлению пара.

Растворы с отрицательными отклонениями (рис. 3.10, б) образуются обычно с выделением теплоты ($\Delta H < 0$), поэтому теплота испарения компонентов из раствора больше, чем теплота испарения чистых компонентов, и давление пара раствора ниже, чем ожидалось бы у идеального раствора. Обычно при образовании таких растворов имеет место уменьшение объема. Наиболее важной причиной отрицательных отклонений является возникновение ассоциатов и соединений между молекулами компонентов. Обычно комплексы, получающиеся из разнотипных молекул, имеют переменный состав и не отвечают простым стехиометрическим соотношениям. Типичным примером раствора с отрицательными отклонениями может служить система ацетон — хлороформ: растворение сопровождается выделением теплоты и понижением давления пара.

Для многих систем образование и диссоциация ассоциатов и соединений происходят одновременно, и действие этих противоположных по характеру процессов на поведение раствора частично компенсируется. В результате по типу отклонения удается судить о процессе, оказавшем большее влияние на поведение раствора. Наблюдаемые экспериментально отклонения являются результатом наложения противоположных по знаку отклонений.

Одновременное проявление противоположных отклонений особенно ярко выражается у растворов, для которых знак отклонений давления пара изменяется с изменением мольной доли компонента. Например, в системе пиридин — вода (рис. 3.10, в) в интервале мольных долей пиридина от 1 до 0,6 наблюдаются отрицательные отклонения, а в интервале от 0,6 до 0 — положительные отклонения давления пара пиридина, однако давление пара раствора во всем интервале концентраций описывается зависимостью с положительными отклонениями.

Изучение диаграмм «давление пара — состав» показывает, что компоненты раствора ведут себя не так, как это следовало бы ожидать на основании теоретических предпосылок. Для идеального раствора парциальное давление пара любого i -го компонента p_i пропорционально его мольной доле N_i , причем коэффициент пропорциональности численно равен давлению пара над чистым компонентом p_i^0 при данной температуре:

$$p_i = N_i p_i^0, \quad (3.20)$$

Мольная доля компонента N_i указывает на число частиц в растворе. Естественно предположить, что наблюдаемые отклонения от идеальности связаны с отклонениями в числе частиц по сравнению с тем их числом, которое должно быть в идеаль-

ном растворе при его поведении в соответствии с законом Рауля.

С учетом процессов диссоциации и ассоциации для реальных растворов мольная доля N_i должна быть заменена на некоторую другую величину, зависящую от состава системы. Обозначим эту величину символом a_i , тогда можно записать:

$$p_i = a_i p_i^0 \quad (3.21)$$

Если для идеальных растворов отношение p_i/p_i^0 равно мольной доле N_i компонента в растворе, то для реальных растворов это отношение соответствует величине a_i , т. е.

$$a_i = p_i/p_i^0 \quad (3.22)$$

Термодинамическая функция a_i называется *активностью* компонента в растворе. Активность данного компонента раствора — это величина, которая связана с парциальным давлением пара этого компонента и другими его термодинамическими свойствами так же, как в идеальных растворах с давлением насыщенного пара связана мольная доля этого компонента (его концентрация). Активность представляет собой расчетную термодинамическую функцию, характеризующую меру взаимодействия молекул компонента, она позволяет судить об отклонении свойств данного компонента в реальном растворе от его свойств в идеальном растворе при той же концентрации.

Численное значение активности компонента в растворе характеризует влияние внутреннего строения раствора на поведение молекул компонента и на взаимодействие его молекул между собой и с другими молекулами. Активность данного компонента отражает одновременное влияние энтальпийного и энтропийного факторов на взаимодействие молекул компонента между собой и с окружающими молекулами растворителя.

Активность любого компонента в растворе при температуре T связана с его химическим потенциалом μ^0 равенством:

$$\mu^0 = G^0 + RT \ln a \quad (3.23)$$

где G^0 — изобарный потенциал компонента в чистом состоянии при температуре T .

Наряду с активностью компонента a_i используют коэффициент активности f_i , равный отношению активности к мольной доле компонента:

$$f_i = a_i/N_i \quad (3.24)$$

Коэффициент активности данного компонента (так же, как и его активность) характеризует степень отклонения свойств компонента в растворе от его свойств в соответствующем идеальном растворе.

Ниже приведен пример расчета активности и коэффициента активности воды в водном растворе этанола. Раствор, содержащий 112,0 г спирта в 1000 мл воды, обладает парциальным давлением водяного пара $2,24 \cdot 10^3$ Па при 20°C . Давление насыщенного пара чистой воды при этой температуре $2,33 \cdot 10^3$ Па.

Активность воды в рассматриваемом растворе равна:

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2,24 \cdot 10^3}{2,33 \cdot 10^3} = 0,961$$

Мольная доля воды составляет:

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{g_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_2\text{O}}}{g_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_2\text{O}} + g_{\text{ЭТ}} M_{\text{ЭТ}}} = \frac{1000 \cdot 18}{1000 \cdot 18 + 112 \cdot 46} = 0,958$$

Откуда коэффициент активности воды в растворе равен

$$f_{\text{H}_2\text{O}} = a_{\text{H}_2\text{O}} / N_{\text{H}_2\text{O}} = 0,961 / 0,958 = 1,003$$

Активности и коэффициенты активности используются в основном для термодинамических расчетов. Анализ их численных значений, как правило, не позволяет делать выводы о причинах взаимодействия частиц в растворах. Только использование совокупности методов и полученных результатов дает возможность дать заключение о внутреннем строении растворов и природе взаимодействия частиц.

Уравнение (3.24) можно записать не через мольные доли, а через концентрации:

$$a_i = f_i C \quad (3.25)$$

Концентрация вещества может быть выражена различными способами, но обычно применяют молярную концентрацию.

Таким образом, активность характеризует ту реальную концентрацию вещества в растворе, которая отвечает поведению данного вещества в системе. Например, если для $0,01 \text{ M}$ раствора $p_i/p_i^0 = 0,009$, то из этого следует, что компонент i ведет себя так, как будто количество его меньше, чем это следует из молярной концентрации. Коэффициент активности вещества будет равен:

$$0,009 = f \cdot 0,01; \quad f = 0,009/0,01 = 0,9$$

Чем меньше коэффициент активности, тем заметнее отличается поведение вещества от поведения, отвечающего его концентрации. Коэффициенты активности могут быть больше единицы, но не могут быть отрицательными величинами.

При помощи активности оказалось возможным объяснить некоторые особенности поведения веществ в разных фазах. Например, многие мономолекулярные реакции в газовой фазе и в растворе протекают с одинаковыми скоростями, а бимолекулярные реакции в растворах обычно протекают значительно быст-

рее, чем в газовой фазе, и их скорость зависит от природы растворителя.

Рассмотрим мономолекулярную реакцию



В этой реакции D — активный комплекс, находящийся в равновесии с исходным веществом. Константа скорости образования активного комплекса в газовой фазе равна:

$$k = \frac{k_B T}{h} K = \frac{k_B T}{h} \frac{a_D}{a_A}$$

где h — постоянная Планка; k_B — постоянная Больцмана; K — константа равновесия реакции; a_D и a_A — активность соответственно вещества A и D.

Будем считать, что в газовой фазе коэффициенты активности равны единице и активности совпадают с концентрациями, поэтому можно записать:

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{C_D}{C_A}$$

Вычислим константу скорости образования активного комплекса в растворе, воспользовавшись активностями компонентов и предположив, что коэффициенты активности численно равны ($f_A = f_D$):

$$k_p = \frac{k_B T}{h} \frac{a_D}{a_A} = \frac{k_B T}{h} \frac{f_D C_D}{f_A C_A} = \frac{k_B T}{h} \frac{C_D}{C_A} = k_r$$

Следовательно, скорости мономолекулярной реакции в газовой фазе и в растворе одинаковы.

Для бимолекулярной реакции



протекающей в газовой фазе при условии, что коэффициенты активности равны 1, константа скорости будет равна:

$$k_r = \frac{k_B T}{h} \frac{C_{AB}}{C_A C_B}$$

Для той же реакции в растворе, предполагая, что коэффициенты активности равны ($f_{AB} = f_A = f_B$), можно записать:

$$k_p = \frac{k_B T}{h} \frac{a_{AB}}{a_A a_B} = \frac{k_B T}{h} \frac{C_{AB}}{C_A C_B} \frac{f_{AB}}{f_A f_B} = k_r \frac{1}{f}$$

Если, например, $f = 0,5$, то

$$k_p = k_r \frac{1}{0,5} = 2k_r$$

Это означает, что бимолекулярная реакция в растворе протекает в два раза быстрее, чем в газовой фазе.

Свойства растворов зависят от природы их компонентов, от состава и условий существования раствора и в значительной степени определяются теми взаимодействиями, которые происходят между частицами растворителя и растворенного вещества.

Есть вещества, которые при растворении практически не изменяют своих свойств. Однако многие вещества при растворении не только сами претерпевают изменения, но и оказывают влияние на свойства растворителя. Причина этих изменений связана с химической природой исходных веществ, а также с межмолекулярными и межионными взаимодействиями, изменяющими концентрацию растворенного вещества и растворителя (по сравнению с той, которая устанавливается в отсутствие этих взаимодействий).

К практически важным свойствам растворов, изучение которых позволяет получить информацию о некоторых физико-химических параметрах веществ, относятся осмотическое давление, понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором, понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора по сравнению с этими параметрами для чистого растворителя. На измерении концентрационной зависимости этих свойств растворов основаны методы определения молекулярной массы веществ, степени диссоциации электролитов и др.

Осмотический метод. Растворенное вещество по своему поведению во многих отношениях напоминает газ. Так, растворенное вещество, как и газ, стремится равномерно распределиться по всему объему раствора. Если растворитель привести в соприкосновение с раствором (другой окраски для удобства наблюдения), то происходит диффузия — переход молекул растворенного вещества через поверхность раздела в растворитель и одновременно молекул растворителя в раствор. Такая встречная диффузия растворенного вещества и растворителя продолжается до тех пор, пока система не придет в состояние равновесия.

Одностороннюю диффузию чистого растворителя в раствор можно количественно оценить с помощью специального прибора — осмометра, в котором раствор и растворитель отделены друг от друга перегородкой (мембраной), проницаемой для молекул растворителя и непроницаемой для молекул растворенного вещества. Если сосуд 1 (рис. 3.11, а), закрытый внизу полупроницаемой перегородкой 2 и наполненный водным раствором какого-либо вещества, поместить в сосуд 3 с водой, то вода будет проходить из сосуда 3 в 1.

Явление самопроизвольного перехода растворителя через полупроницаемую перегородку в раствор называется *осмосом*.

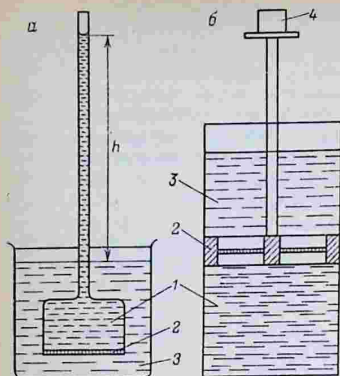


Рис. 3.11. Схема осмометра простейшей конструкции (а) и с поршнем (б).

Для а: 1 — сосуд с раствором; 2 — мембрана; 3 — сосуд с растворителем (водой); для б: 1 — отделение для раствора; 2 — поршень с полупроницаемыми перегородками; 3 — отделение для растворителя; 4 — уравнивающий груз

Через некоторое время объем раствора в сосуде 1 увеличится и его уровень поднимется выше уровня растворителя в сосуде 3 на высоту h .

В результате увеличения объема раствора в сосуде 1 возникает до-

полнительное гидростатическое давление, называемое *осмотическим*. Осмотическое давление можно определить по высоте h подъема жидкости (см. рис. 3.11, а). Можно воспользоваться осмометром специальной конструкции с поршнем, в который вмонтированы полупроницаемые перегородки (рис. 3.11, б). В этом осмометре растворитель, проникая через полупроницаемую перегородку, увеличивает объем раствора, и возникающее осмотическое давление действует на поршень. Подбором груза 4 достигают уравнивания силы, обусловленной осмотическим давлением (и поршень сохраняет свое первоначальное положение). Этот груз и служит мерой осмотического давления.

Процесс перехода растворителя в раствор самопроизволен, но обратный процесс выделения растворителя из раствора самопроизвольно осуществляться не может, и для разделения раствора на растворитель и растворенное вещество следует затратить работу. Если давление на поршень (см. рис. 3.11, б) меньше осмотического, то растворитель самопроизвольно проникает в раствор и поднимает поршень до тех пор, пока не установится равновесие и осмотическое давление раствора не сравняется с силой тяжести груза, действующей на поршень. Если же на поршень действует сила, превышающая осмотическое давление, то поршень будет опускаться, при этом растворитель выделяется из раствора. *Обратный осмос* может быть использован для опреснения морской воды.

Осмотическое давление зависит от концентрации растворенного вещества и температуры. Так, при увеличении концентрации C раствора сахарозы в воде в два раза осмотическое давление π возрастает также примерно в два раза, при увеличе-

нии C в три раза π возрастает в три раза и т. д. Это можно записать так:

$$\pi \sim C$$

где C — молярная концентрация (для точных измерений пользуются моляльной концентрацией).

При повышении температуры на 1°C осмотическое давление возрастает на $1/273$ часть первоначального значения, при повышении температуры на 10°C — на $10/273$ первоначального значения и т. д. Экстраполяцией можно найти, что при повышении температуры T (в К) в два раза осмотическое давление π возрастает в два раза. Таким образом, выполняется зависимость:

$$\pi \sim T$$

Объединяя две зависимости (концентрационную и температурную) и вводя коэффициент пропорциональности R , получим:

$$\pi = CRT \quad (3.26)$$

Для нахождения численного значения R подставим в соотношение (3.26) значения π , C и T для одного из опытов. Так, при концентрации сахарозы $0,01$ моль/л и температуре 0°C осмотическое давление составило $22\,700$ Па. Откуда

$$R = \frac{\pi}{CT} = \frac{22\,700}{0,01 \cdot 273} = 8300 \text{ Па} \cdot \text{л} / (\text{К} \cdot \text{моль})$$

Полученный результат интересен тем, что численное значение коэффициента пропорциональности R в выражении осмотического давления совпадает со значением универсальной газовой постоянной. Из этого следует, что осмотическое давление раствора, содержащего 1 моль сахарозы, равно $2\,270\,000$ Па ($22,4$ атм), а осмотическое давление раствора, в котором на $22,4$ л приходится 1 моль сахарозы, составит $101\,325$ Па (1 атм). Следовательно, при $T = 273$ К и $\pi = 101\,325$ Па (нормальные условия) раствор, содержащий 1 моль сахарозы, должен занимать объем $22,4$ л. Этот пример иллюстрирует аналогию поведения растворенного вещества с поведением его в газовом состоянии.

Впервые эта аналогия была обнаружена голландским ученым Вант-Гоффом. Уравнение осмотического давления носит его имя и формулируется как закон *Вант-Гоффа*: осмотическое давление раствора равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы, находясь в газообразном состоянии при той же температуре, оно занимало тот же объем, который занимает раствор.

Уравнение Вант-Гоффа применимо только для разбавленных растворов.

Пользуясь уравнением Вант-Гоффа, несложно определить молярную массу вещества (недиссоциирующего) в растворенном состоянии. Молярная масса равна числу грамм растворенного вещества, содержащихся в 22,4 л раствора при 0 °С, когда его осмотическое давление равно 101 325 Па.

В качестве примера приведем расчет молярной массы M глюкозы, исходя из следующих данных: осмотическое давление водного раствора глюкозы, содержащего 9,04 г ее в 250 мл, равно $4,56 \cdot 10^5$ Па при 0 °С.

В 1 л раствора содержится глюкозы:

$$\frac{9,04 \cdot 1000}{M \cdot 250} = \frac{36,16}{M} = n \text{ моль}$$

Подставляя n и π в уравнение Вант-Гоффа (3.26), получаем:

$$4,56 \cdot 10^5 = \frac{36,16}{M} \cdot 8314 \cdot 273,15$$

Откуда $M = 180$ г/моль.

Механизм возникновения осмотического давления окончательно не выяснен. Хотя и считается, что молекулы растворенного вещества ведут себя как газовые молекулы, однако осмотическое давление нельзя рассматривать как суммарную силу всех ударов частиц растворенного вещества о полупроницаемую перегородку.

Давление реальных газов при обычных условиях меньше давления идеальных газов из-за сил притяжения между молекулами. Осмотическое давление значительно выше давления, рассчитанного по уравнению Вант-Гоффа, аналогичному уравнению состояния идеального газа. Это говорит о том, что, по-видимому, аналогия между осмотическим и газовым давлением случайна.

Воображаемый раствор, осмотическое давление которого можно описать уравнением Вант-Гоффа, т. е. уравнением состояния идеального газа, называется *идеальным раствором*. Чем выше концентрация вещества в растворе, тем в большей степени отличается поведение реального раствора от поведения идеального раствора.

Согласно уравнению Вант-Гоффа осмотическое давление разбавленного раствора ($C < 0,01$ моль/л) прямо пропорционально молярной концентрации растворенного вещества, т. е. пропорционально числу частиц, находящихся в данном объеме раствора, и, как показывают опыты, в ряде случаев не зависит от природы растворенного вещества. Свойства растворов, зависящие от числа частиц, называются *коллигативными*. К коллигативным свойствам относятся также относительное понижение давления пара растворителя, понижение температуры затверде-

вания и повышение температуры кипения раствора. Все эти свойства пропорциональны числу растворенных частиц.

Осмоз и осмотическое давление имеют огромное значение в биологических явлениях, так как оболочки клеток биологических тканей являются полупроницаемыми перегородками. Осмотическое давление клеточного сока растений изменяется от $2,0 \cdot 10^5$ Па у болотных растений до $4,5 \cdot 10^6$ Па у степных. Вследствие осмоса вода и питательные растворы поднимаются на значительную высоту по стволу растений. Тканевые жидкости млекопитающих имеют осмотическое давление $(6,7-8,1) \cdot 10^5$ Па.

Осмотическое давление внутри живых клеток обуславливает прочность и упругость тканей и благодаря ему осуществляется солевой обмен живой ткани с окружающей средой.

Эбулиоскопический метод. Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором приводит к повышению температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя.

Жидкость кипит, когда давление насыщенного пара равно внешнему давлению. Если растворенное вещество имеет пренебрежимо малое давление насыщенного пара (например, над раствором кристаллических веществ в воде), то пар над раствором такого вещества содержит практически чистый растворитель, и в соответствии с законом Рауля давление насыщенного пара над раствором всегда меньше давления насыщенного пара чистого растворителя.

На рис. 3.12 кривая 1 изображает зависимость давления насыщенного пара чистого растворителя от температуры. В точке T^0 эта кривая пересекает прямую, отвечающую постоянному внешнему давлению $p = 1,01325 \cdot 10^5$ Па, точка абсциссы $T^0_{\text{кип}}$ указывает на температуру кипения жидкости. В результате растворения в жидкости вещества, обладающего при этой температуре пренебрежимо малым давлением насыщенного пара, давление пара растворителя (давление пара над раствором) уменьшается. Кривая 2, характеризующая температурную зависимость давления пара над раствором, располагается ниже кривой 1, она пересекает прямую постоянного давления (изобару) в точке T' . Это означает, что раствор кипит при более высокой температуре $T'_{\text{кип}}$. Раствор с более высокой концентрацией растворенного вещества кипит при более высокой температуре $T''_{\text{кип}}$.

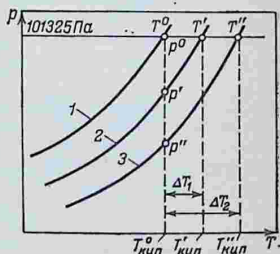


Рис. 3.12. Зависимость давления насыщенного пара чистого растворителя (1) и над раствором (2, 3) от температуры. Концентрация вещества в растворе 3 больше, чем в растворе 2

Следует обратить внимание на важное отличие процессов кипения чистого вещества и раствора. Применяя правило фаз к равновесию чистая жидкость — пар при постоянной температуре и постоянном давлении, получим:

$$C = K - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$$

т. е. однокомпонентная система не имеет степеней свободы.

Температура кипения раствора ($K=2$) даже при постоянном давлении не постоянна, так как система имеет одну степень свободы:

$$C = K - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$$

Действительно, температура кипения раствора отвечает появлению первого пузырька пара, т. е. началу процесса кипения. Если растворенное вещество нелетучее, уход из раствора растворителя в виде пара приводит к увеличению концентрации вещества в растворе, что, в свою очередь, вызывает непрерывное повышение температуры кипения.

Найдем количественную зависимость между понижением давления насыщенного пара и повышением температуры кипения раствора (по сравнению с параметрами чистого растворителя). Для разбавленных растворов вещества В в растворителе А кривые $p'T'$ и $p''T''$ (см. рис. 3.12) можно принять за отрезки прямых линий (заметим, что на рис. 3.12 точка пересечения кривых давления пара растворителя имеет двойное обозначение T^0 и p^0). Тогда из подобия треугольников $p'T^0T'$ и $p''T^0T''$ получаем:

$$\frac{T'' - T^0}{T' - T^0} = \frac{\Delta T''}{\Delta T'} = \frac{p^0_A - p''_A}{p^0_A - p'_A}$$

Согласно закону Рауля относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества N_B :

$$N_B = \frac{p^0_A - p_A}{p^0_A} \quad \text{и} \quad p^0_A - p_A = p^0_A N_B \quad (3.27)$$

Поэтому

$$\frac{\Delta T''}{\Delta T'} = \frac{p^0_A N''_B}{p^0_A N'_B} = \frac{N''_B}{N'_B} \quad (3.28)$$

Обычно при изучении зависимости температуры кипения раствора от концентрации растворенного вещества используют не молярные доли, а моляльность раствора m . Моляльность численно равна молярной концентрации (число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя):

$$m = \frac{1000 CV}{g_A} \quad (3.29)$$

где C — число молей растворенного вещества в 1 л раствора (молярная концентрация раствора, моль/л); V — объем раствора, л; g — масса растворителя A , г.

Молярная доля растворенного вещества N_B равна

$$N_B = \frac{m}{m + 1000/M_A} \quad (3.30)$$

где M_A — молярная масса растворителя.

Если раствор сильно разбавлен, то моляльность m мала по сравнению с $1000/M_A$ и совпадает с молярностью C . Тогда можно записать:

$$N_B = m \frac{M_A}{1000} = C \frac{M_A}{1000} \quad (3.31)$$

Следовательно, можно считать, что моляльность и молярность разбавленных растворов равны и пропорциональны мольной доле растворенного вещества. Поэтому для двух растворов вещества с мольной долей N_{B1} и N_{B2} или соответственно с молярностью C_1 и C_2 соотношение (3.28) можно записать в виде:

$$\frac{\Delta T_2}{\Delta T_1} = \frac{N_{B2}}{N_{B1}} = \frac{m_2}{m_1} = \frac{C_2}{C_1} \quad \text{или} \quad \Delta T_2 = \frac{\Delta T_1}{m_1} m_2 = \frac{\Delta T_1}{C_1} C_2 \quad (3.32)$$

Чтобы найти зависимость между повышением температуры кипения раствора и его моляльностью, достаточно для одного раствора известной моляльности определить повышение температуры кипения. Так, 0,01 моляльный раствор сахарозы в воде кипит при 100,0052 °C. Следовательно,

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{100,0052 - 100,0000}{0,01} \cdot m = 0,52m \quad (3.33)$$

Растворы той же моляльности (0,01) глюкозы, глицерина, мочевины и ряда других не диссоциирующих в воде веществ кипят при той же температуре (100,0052 °C) и обнаруживают одинаковое повышение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения растворителя (100,0000 °C).

Коэффициент 0,52 для водных растворов неэлектролитов является константой, называемой *эбулиоскопической постоянной*; ее обозначают буквой E . Для воды $E = 0,52$, и она не зависит от природы растворенного вещества.

Последнее утверждение требует дополнительных объяснений. Растворы той же моляльности (0,01) таких веществ, как NaCl и KCl, кипят не при 100,0052 °C, а при более высокой температуре, примерно 100,01 °C, и для них коэффициент, связывающий повышение температуры кипения с моляльностью раствора, будет равен не 0,52, а почти в два раза больше, т. е. $2E$. Для таких веществ, как CaCl_2 и AlCl_3 , тот же коэффициент возрастает соответственно в три и четыре раза и будет составлять примерно $3E$ и $4E$.

Таким образом, оказывается, что эбулиоскопическая постоянная (и ниже рассматриваемая криоскопическая постоянная K) зависит от природы раство-

ренного вещества. Тем не менее принято считать коэффициент E (и также K) постоянной величиной, не зависящей от природы растворенного вещества и характеризующей данный растворитель. Для этого вводится дополнительный коэффициент (изотонический коэффициент i , см. § 32), учитывающий различного рода взаимодействия между растворенным веществом и растворителем (диссоциация, ассоциация и др.).

Таким образом, повышение температуры кипения раствора выражается уравнением:

$$\Delta T_{\text{кип}} = Em \quad (3.34)$$

Казалось бы, эбулиоскопическую константу можно определить как повышение температуры кипения одномоляльного раствора. Действительно, для одномоляльного раствора $E = \Delta T_{\text{кип}}$. Однако экспериментально путем измерения температуры кипения одномоляльного раствора величину E определять нельзя, так как одномоляльные растворы — это не разбавленные растворы, а концентрированные (одномоляльный раствор сахарозы содержит 342 г его в 1000 г воды).

Для определения эбулиоскопической постоянной экспериментально измеряют зависимость $\Delta T_{\text{кип}}$ от моляльности для разбавленных растворов ($m \leq 0,1$) и экстраполяцией этой зависимости к $m=1$ находят значение постоянной E (рис. 3.13).

По результатам измерения повышения температуры кипения (эбулиоскопический метод) можно судить о некоторых процессах, протекающих в растворах, и определять молекулярную массу растворенного вещества. В основе такого определения лежит положение о том, что молярная масса растворенного вещества соответствует числу его граммов в 1000 г растворителя, которое вызывает повышение температуры кипения раствора, численно равное эбулиоскопической постоянной.

Для расчета молярной массы вещества B используют формулу

$$M_B = \frac{E g_B \cdot 1000}{\Delta T_{\text{кип}} g_A} \quad (3.35)$$

где g_A и g_B — масса соответственно растворителя A и растворенного вещества B . Эта формула получается при комбинировании уравнения повышения температуры кипения и выражения для моляльности раствора:

$$\Delta T_{\text{кип}} = Em; \quad m = \frac{g_B \cdot 1000}{M_B g_A} \quad (3.36)$$

Рассмотрим следующий пример. Раствор, содержащий 0,253 г серы в 20,16 г сероуглерода, кипит при 46,365 °С. Температура кипения чистого сероуглерода 46,251 °С; эбулиоскопическая постоянная сероуглерода равна 2,340. Вычислим молярную массу частиц серы. Повышение температуры кипения раствора составляет

$$\Delta T_{\text{кип}} = 46,365 - 46,251 = 0,114 \text{ °С}$$

Рис. 3.13. Определение эбулиоскопической постоянной экстраполяцией



В растворе на 1000 г сероуглерода приходится $0,253 \cdot 1000 / 20,16$ г серы. Чтобы повышение температуры кипения было не $0,114^\circ\text{C}$, а равнялось эбулиоскопической постоянной, количество серы на 1000 г сероуглерода должно составлять

$$\frac{0,253 \cdot 1000}{20,16} \cdot \frac{2,34}{0,114} = 258$$

Такой же результат дает расчет по формуле (3.36).

Следовательно, частицы серы в сероуглеродном растворе имеют молярную массу 258 г/моль. Атомная масса серы равна 32, значит молекула серы состоит из $258/32=8$ атомов.

В табл. 11 приведены значения эбулиоскопической постоянной некоторых жидкостей, а также термодинамические характеристики процесса испарения. Из данных таблицы следует, что вода — часто используемый растворитель для эбулиоскопических измерений — наименее удобна, так как ее эбулиоскопическая постоянная очень мала. Следует отметить, что эбулиоскопическая постоянная тем больше, чем меньше энтальпия испарения в расчете на 1 г растворителя.

Криоскопический метод. Уменьшение давления насыщенного пара растворителя над раствором нелетучего вещества является причиной понижения температуры замерзания раствора (по сравнению с температурой кристаллизации чистого растворителя).

На рис. 3.14 представлена диаграмма состояния чистого растворителя, т. е. однокомпонентной системы (кривые 1 и 2), и раствора (кривые 1' и 2'). Кривая 2 характеризует зависимость давления насыщенного пара чистой жидкости от температуры, кривая 2' — такая же зависимость для давления пара над раствором. Кривая 3 — кривая возгонки кристаллов, она пересекается с кривой 2' в точке O' , из которой исходит кривая 1' — кривая плавления или, точнее, кривая начала отвердевания раствора. Эта кривая располагается левее кривой 1 плавления чистого вещества. Следовательно, при одном и том же давлении появление первых кристаллов из раствора при охлаждении происходит при более низкой температуре, чем температура плавления чистого вещества.

Важное отличие процессов плавления чистого растворителя и раствора состоит в следующем. В соответствии с правилом фаз чистое вещество плавится при постоянной температуре, если

Таблица 11. Эбулиоскопическая постоянная и термодинамические характеристики процесса испарения некоторых растворителей

Растворитель	Формула	Мол. масса	E	$T_{\text{кип}}, \text{K}$	$\Delta H_{\text{исп}}$	
					кДж/моль	кДж/г
Вода	H_2O	18,02	0,51	373,2	45,04	2,50
Метанол	CH_3OH	32,04	0,85	340,2	35,27	1,10
Этанол	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46,07	1,21	350,6	39,33	0,85
Ацетон	CH_3COCH_3	58,08	1,76	329,2	32,26	0,56
Диэтиловый спирт	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	74,12	2,02	307,8	37,34	0,50
Серовуглерод	CS_2	76,14	2,34	319,4	26,78	0,35
Бензол	C_6H_6	78,12	2,62	353,4	30,78	0,39
Хлороформ	CHCl_3	119,37	3,80	333,7	29,49	0,24
Тетрахлорид углерода	CCl_4	153,81	5,30	349,9	30,00	0,20

давление сохраняется постоянным и при плавлении однокомпонентная система не имеет степеней свободы

$$C = K - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$$

Как плавление, так и обратный процесс — кристаллизация жидкости — совершаются при одной и той же температуре (если не происходит переохлаждения жидкости).

За температуру замерзания раствора принимают температуру начала его отвердевания, т. е. температуру выделения из раствора первого кристалла твердой фазы.

Для чистого растворителя (чистого вещества) температура плавления и температура замерзания совпадают.

Выпадение из раствора даже ничтожно малого количества растворителя приводит к увеличению концентрации вещества в растворе, понижению давления насыщенного пара растворителя над раствором и соответственно к понижению температуры появления следующих порций кристаллов растворителя. Следовательно, отвердевание раствора происходит в некотором интервале температур в отличие от кристаллизации чистого вещества, происходящей при постоянной температуре.

Этот вывод согласуется с правилом фаз в применении к раствору. При постоянном давлении двухкомпонентная двухфазная система раствор — кристаллы растворителя имеет одну степень свободы:

$$C = K - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$$

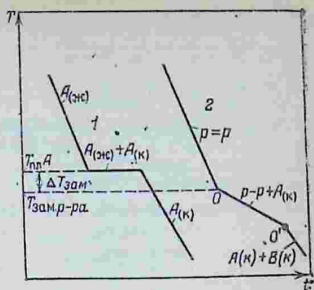
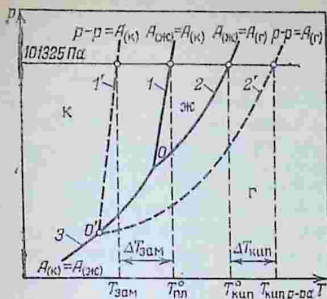


Рис. 3.14. Диаграмма состояния чистого растворителя А (1, 1', 3) и раствора (2, 2')

Рис. 3.15. Кривые охлаждения чистого растворителя (1) и раствора (2)

$A_{(ж)}$ и $A_{(к)}$ — соответственно жидкая и кристаллическая фаза растворителя; $B_{(к)}$ — кристаллическая фаза растворимого вещества

Кривая охлаждения (графическая зависимость в координатах температура — время) для раствора (рис. 3.15) имеет две точки излома O и O' , отвечающие началу и концу отвердевания раствора, в отличие от горизонтального участка на кривой охлаждения чистого растворителя.

Понижение температуры замерзания разбавленных растворов пропорционально концентрации растворенного вещества. Это заключение можно получить, повторив все рассуждения и математические операции, выполненные при выводе зависимости повышения температуры кипения раствора от концентрации. Действительно, понижение температуры замерзания пропорционально понижению давления пара:

$$\Delta T_{\text{зам}} \sim p^0_A - p_A \quad \text{или} \quad \Delta T_{\text{зам}} \sim p^0_A N_B$$

где $\Delta T_{\text{зам}}$ — понижение температуры замерзания, или разность между температурой плавления чистого растворителя $T^0_{\text{пл}}$ и температурой замерзания раствора $T_{\text{зам}}$, $\Delta T_{\text{зам}} = T^0_{\text{пл}} - T_{\text{зам}}$.

Введя коэффициент пересчета мольной доли на моляльность раствора и умножив его на некоторый другой коэффициент пропорциональности, получаем:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K m \quad (3.37)$$

Коэффициент пропорциональности в полученном уравнении называется *криоскопической постоянной*, а метод изучения растворов по температурам отвердевания — *криоскопией*. Чтобы найти численное значение криоскопической постоянной, достаточно хотя бы для одного раствора известной моляльности оп-

Таблица 12. Криоскопическая постоянная и термодинамические характеристики процесса плавления некоторых растворителей

Растворитель	Формула	Мол. масса	K	$T_{пл}$, К	$\Delta H_{пл}$	
					кДж/моль	Дж/г
Вода	H_2O	18,02	1,86	273,15	6,01	333,4
Уксусная кислота	CH_3COOH	60,05	3,9	289,8	11,72	195,2
Нафталин	$C_{10}H_8$	128,17	6,9	353,4	19,29	150,5
Бензол	C_6H_6	78,12	5,1	278,7	9,84	126,0
Фенол	C_6H_5OH	94,12	7,3	315,2	11,25	119,5
Нитробензол	$C_6H_5NO_2$	123,12	8,1	278,9	12,11	98,4
Камфора	$C_{10}H_{16}O$	152,24	39,8	450,0	6,82	44,8
Бензофенон	$(C_6H_5)_2CO$	182,22	9,8	321,0	1,86	10,2

ределить температуру начала замерзания раствора. Так, 0,01 моляльные водные растворы сахара, глюкозы, мочевины и других (недиссоциирующих) веществ начинают отвердевать при температуре $-0,0186^\circ C$. Следовательно

$$K = 0,0186/0,01 = 1,86$$

Формальный смысл криоскопической постоянной, как и эбулиоскопической постоянной, заключается в том, что они означают понижение температуры замерзания или повышение температуры кипения одномоляльного раствора. Однако для таких концентрированных растворов использование метода криоскопии недопустимо, поэтому постоянную K , как и E , определяют экстраполяцией.

В табл. 12 приведены криоскопические постоянные некоторых веществ и термодинамические характеристики процесса плавления.

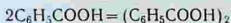
Из представленных в табл. 12 данных следует определенная закономерность (с некоторыми исключениями): криоскопическая постоянная тем больше, чем ниже энтальпия плавления в расчете на 1 г вещества. Обе константы, K и E , не зависят от природы растворенного неэлектролита, а характеризуют лишь растворитель.

Так как понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения изменяются пропорционально моляльной концентрации, а один моль любого вещества содержит одинаковое число молекул, то значит $\Delta T_{зам}$ и $\Delta T_{кип}$ зависят только от числа частиц растворенного вещества. Это утверждение формулируется как следствие из закона Рауля: понижение температуры замерзания раствора и повышение температуры кипения

раствора пропорциональны числу частиц растворенного вещества.

Криоскопия, как и эбулиоскопия, применяется для определения молярной массы и других параметров растворенных веществ. Для повышения точности измерения $\Delta T_{\text{зам}}$ следует пользоваться растворителями с высокими значениями криоскопической постоянной, например камфорой.

Рассмотрим типичные задачи, решаемые методом криоскопии на приведенных ниже примерах. Молярная масса бензойной кислоты, определяемая по криоскопическим измерениям раствора этой кислоты в ацетоне, равна 122,1 г/моль. Тот же метод, использованный для исследования 1%-го раствора кислоты в бензоле, дает значение молярной массы бензойной кислоты, равное 242 г/моль. Такое различие указывает на сильное влияние неполярного растворителя бензола на взаимодействие между полярными молекулами бензойной кислоты: почти все молекулы кислоты, растворенной в бензоле, находятся в виде димеров. Измерение понижения температуры замерзания растворов различной концентрации показывает, что доля димерных молекул возрастает с увеличением концентрации, что свидетельствует о смещении равновесия в сторону образования димерных молекул:



По данным криоскопических измерений нетрудно вычислить константу равновесия процесса димеризации.

Подобного типа расчеты для растворов многих солей, кислот и оснований приводят к представлению об электролитах и их диссоциации.

Хлорид натрия плавится при 1073 К. Криоскопическая постоянная, вычисленная по термодинамическим данным, равна 19,7. Температура начала кристаллизации раствора, содержащего 25 г сульфата бария в 100 г NaCl, составляет 1036 К. Требуется сделать вывод о состоянии растворенного сульфата бария.

Исходя из данных криоскопических измерений, рассчитаем молярную массу сульфата бария в расплавленном NaCl:

$$M = \frac{19,7 \cdot 25 \cdot 1000}{100 \cdot (1073 - 1036)} = 133 \text{ г/моль}$$

В действительности молярная масса сульфата бария равна 233. Полученное значение 133 указывает на то, что в расплаве число частиц больше по сравнению с исходным числом молей сульфата бария, т. е. в жидком хлориде натрия сульфат бария диссоциирует (степень диссоциации, вычисленная по данным криоскопических измерений, составляет 75%).

Криоскопический метод наиболее часто используется при изучении водных растворов, так как он экспериментально на-

много проще методов, основанных на измерении понижения давления пара, осмотического давления растворов и эбулиоскопии. Криоскопия — один из наиболее точных методов определения активности растворителя в реальном растворе.

§ 15. ПРОЦЕССЫ КООРДИНАЦИИ В РАСТВОРАХ

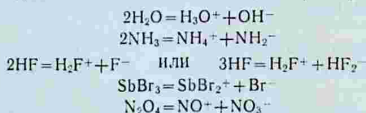
Взаимодействия между частицами как одного, так и разных видов очень разнообразны. Чрезвычайно широк и интервал энергий взаимодействий — от слабых сил Ван-дер-Ваальса до высоких энергий химических связей.

В системах, состоящих из частиц одного вида, возможны следующие взаимодействия.

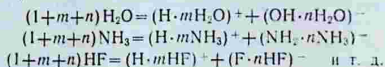
1. Взаимодействие между частицами, приводящее к образованию полимерных молекул и структур. Так, в результате действия сил Ван-дер-Ваальса между атомами благородных газов или между молекулами O_2 , N_2 , Cl_2 и другими эти вещества могут существовать в жидком состоянии. Энергия этих взаимодействий может достигать 20 кДж/моль.

Способность веществ, содержащих атомы водорода и одного из следующих элементов — азота, кислорода и фтора, — образовывать водородные связи между молекулами приводит к формированию ассоциатов молекул и жидких структур.

2. Взаимодействие двух частиц, приводящее к образованию двух противоположно заряженных ионов, что обуславливает электропроводность чистых жидкостей, например:



Такого типа процессы диссоциации (ионизации) молекул жидкостей приводят к упорядочению систем в результате сольватации образующихся ионов:



Действительно, в растворе HF кроме иона HF_2^- обнаружены ионы $H_2F_3^-$ и менее устойчивый FH_2^+ или $[H(HF)]^+$.

При понижении температуры склонность молекул к ассоциации возрастает, происходит образование все более крупных агрегатов и в конечном итоге — кристаллических зародышей и кристаллов.

Межмолекулярные взаимодействия еще более усложняются при внесении в жидкость (растворении) молекул другого сорта:

введенное вещество оказывает влияние на взаимодействие между молекулами растворителя и, кроме того, появляются новые взаимодействия между частицами разного сорта, существенно зависящие от их концентраций. Можно выделить следующие виды взаимодействий между молекулами (или частицами) разной природы.

3. Взаимодействие молекул растворителя и молекул растворенного вещества с образованием нового соединения. Энергетический интервал этих взаимодействий очень велик — от слабых взаимодействий, проявляющихся в отклонении от состояния идеального раствора (например, при образовании раствора гелия и неона) до химических взаимодействий (химических реакций). Например, растворение триоксида серы в воде приводит к образованию серной кислоты:



Эта хорошо известная реакция, как и многие другие, интересна тем, что реагируют две молекулы, атомы которых находятся в наивысших степенях окисления. Несмотря на кажущуюся простоту реакции и хорошо изученную структуру молекулы серной кислоты



объяснение механизма процесса и свойств образовавшейся молекулы вызывает определенные затруднения: непонятна природа сил взаимодействия и характер связей в молекуле серной кислоты. Имеются доказательства, что все атомы кислорода в молекуле H_2SO_4 равноценные, а два атома водорода соединены не с двумя атомами кислорода, а с группой SO_4^{2-} . Тогда формула серной кислоты запишется так:

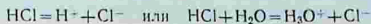


Такой записью подчеркивается, что атом серы *координирует* вокруг себя четыре равноценных атома кислорода, проявляя *координационное число*, равное четырем.

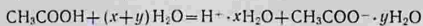
Координационное число часто зависит от концентрации растворенного вещества. Например, в зависимости от соотношения триоксида серы и воды могут быть получены вещества состава: $\text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $4\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Объяснение причин взаимодействия нейтральных и валентно-насыщенных частиц, не имеющих неспаренных электронов, также представляет затруднения.

4. Взаимодействие молекул растворителя с молекулами растворенного вещества, приводящее к диссоциации их на ионы:



Диссоциация веществ в водных растворах может сопровождаться увеличением общего порядка в системе ($\Delta S < 0$). Это объясняется процессами гидратации образовавшихся ионов:



5. Взаимодействие молекул растворителя с ионами растворенного вещества. Эти взаимодействия также чрезвычайно сильно различаются по энергиям. Частицы растворенного вещества, будучи в меньшем количестве по сравнению с частицами растворителя, разумеется, окружены последними. Число окружающих частиц зависит от соотношения размеров частиц растворителя и растворенного вещества: чем меньше молекула растворителя и чем больше ионы растворенного вещества, тем больше молекул располагается вокруг ионов. В отсутствие взаимодействия время пребывания молекул растворителя около частицы растворенного вещества должно быть таким же, как время ее нахождения в любой другой точке раствора. Однако в связи с тем, что напряженность электрического поля вокруг иона (или любой растворенной частицы) иная, чем вокруг частицы растворителя, это условие не соблюдается. Около иона молекулы растворителя удерживаются за счет собственных или наводненных диполей. Число молекул растворителя, составляющих сольватный слой вокруг частицы растворенного вещества, называется *координационным числом сольватации*. При слабых взаимодействиях число сольватации изменяется во времени; оно зависит от способа его определения, и обычно указывают среднее его значение, выраженное дробным числом.

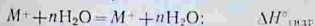
В водном растворе ионы щелочных металлов гидратируются, т. е. их окружают молекулы воды с образованием сравнительно прочных комплексов $\text{M}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Ниже приведены относительные числа Z гидратации ионов щелочных металлов (число гидратации иона цезия принято за единицу):

	R , нм	Z
Li^+	0,068	5,5
Na^+	0,098	3,3
K^+	0,133	1,8
Rb^+	0,149	1,3
Cs^+	0,165	1,0

Приведенные числа гидратации — не целые, хотя, разумеется, ион может быть окружен только целым числом молекул воды. Несмотря на то что радиусы ионов возрастают от лития к цезию, числа гидратации в том же направлении уменьшаются, хотя, казалось бы, больший ион должен окружаться большим числом молекул воды. Ион лития, имеющий наименьший радиус, удерживает вокруг себя наибольшее число молекул, т. е. связь иона лития с окружающими его молекулами воды наиболее прочная.

Рис. 3.16. Изменение энтальпии гидратации ионов в ряду щелочных металлов (s-элементы I группы Периодической системы)

Это находит свое выражение и в энтальпии гидратации $\Delta H^\circ_{\text{гидр}}$, т. е. количестве теплоты, выделяющейся при взаимодействии иона с молекулами воды



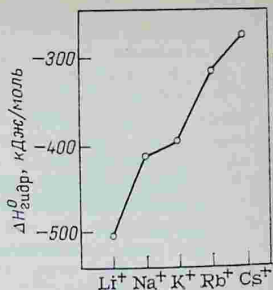
Изменение энтальпии гидратации ионов в ряду щелочных металлов представлено на рис. 3.16. Ион

лития обладает аномально высокой энтальпией гидратации вследствие своего малого размера. Это приводит к различного рода аномальным свойствам и явному отличию лития от остальных щелочных металлов. Уменьшение энтальпии гидратации при переходе от лития к цезию объясняется тем, что с ростом размера иона плотность заряда на последнем электронном s-подуровне снижается и связь с гидратирующими молекулами воды ослабляется. Это подтверждается также изучением других свойств растворов.

Измерение электропроводности в растворах одновалентных солей Li, Na, K, Rb и Cs показывает, что электропроводность от Li к Cs возрастает, хотя в этом направлении радиусы катионов также возрастают. Такая зависимость подтверждает больший размер гидратированного иона лития, чем гидратированного иона цезия (рис. 3.17).

Гидраты типа $M^+ \cdot nH_2O$ по свойствам и строению сильно отличаются от гидрата иона водорода $H^+ \cdot nH_2O$, иона гидроксония H_3O^+ , что иллюстрируют данные об угле между связями в молекуле воды и энтальпии связи $M^+ - H_2O$ $\Delta H_{\text{св}}$:

	$\angle H-O-H$, град	$\Delta H_{\text{св}}$, кДж/моль
$H^+ \cdot H_2O (H_3O^+)$	120	724
$Li^+ \cdot H_2O$	106	151
$Na^+ \cdot H_2O$	104,5	105



Благодаря малому размеру ион водорода внедряется в электронные оболочки молекулы воды, связывается с молекулой воды очень прочной связью и изменяет угол между связями $H-O-H$, возможно, даже изменяя тип гибридизации электронных орбиталей кислорода. Ионы же щелочных металлов не могут проникать в электронные оболочки молекулы воды, связь их с молекулой воды значительно слабее, а значение угла

$\text{H}-\text{O}-\text{H}$ в гидратах такое же, как в нейтральной молекуле воды.

Существование иона гидроксония H_3O^+ доказано результатами изучения электролиза смеси HBr и H_2O в жидком оксиде серы SO_2 как растворителе. Эксперименты показывают, что вода перемещается к катоду, и это свидетельствует о наличии положительного заряда на молекуле воды, т. е. свидетельствует об образовании иона H_3O^+ и соединения $[\text{H}_3\text{O}]\text{Br}$. Ион гидроксония обнаружен рентгенографически в кристаллах гидратов $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, или $[\text{H}_3\text{O}]\text{NO}_3$ и $[\text{H}_3\text{O}]\text{ClO}_4$.

Образовавшийся ион гидроксония гидратируется другими молекулами воды с возникновением ионов H_5O_2^+ , H_9O_4^+ и, возможно, других. Эти ионы можно записать как комплексные $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ и $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$. Следовательно, можно предположить, что протон H^+ проявляет координационные числа 1, 2 и 4. Ион $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ имеет тетраэдрическое строение, хотя в этом ионе ион гидроксония имеет координационное число 3 (рис. 3.18, а).

Ион H_9O_4^+ окружен другой менее плотной оболочкой молекул воды, которые связаны значительно слабее с центральным ионом, чем молекулы воды, входящие в первую оболочку.

Гидроксид-ион в водном растворе также сильно гидратирован. Наиболее прочно он связан с тремя молекулами воды (координационное число равно 3) с образованием комплексного иона H_7O_4^- (рис. 3.18, б).

В отличие от катионов s -элементов I группы Периодической системы (Li , Na , K , Rb и Cs) катионы переходных металлов имеют целые координационные числа гидратации. Для большинства катионов они равны 4 или 6. Например, в водном растворе ионов Fe^{3+} нет, а есть ионы $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Гидратированные ионы относят к комплексным ионам (см. ниже), если вода связана прочно и число молекул связанной воды отвечает координационному числу катиона. В то же время комплексный ион окружен значительно менее прочной гидратной оболочкой с переменным числом молекул воды.

Выше было рассмотрено взаимодействие между нейтральными молекулами растворителя и ионами в растворе. Взаимодей-

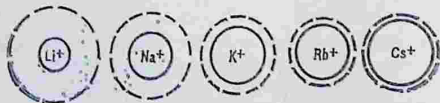


Рис. 3.17. Соотношение размеров гидратированных ионов s -элементов I группы Периодической системы.

Пунктиром отмечена граница сольватного слоя

Рис. 3.18. Строение ионов $\text{H}_3\text{O}_4^{3-}$ (а) и $\text{H}_7\text{O}_4^{3-}$ (б)

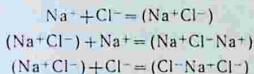
ствия между ионами в растворе можно классифицировать следующим образом.

6. Взаимодействие двух ионов; простейшим примером такого взаимодействия является любое равновесие в растворах слабых электролитов типа



Степень взаимодействия может быть увеличена, т. е. положение равновесия может смещаться вправо в соответствии с принципом Ле Шателье.

В растворах сильных электролитов противоположно заряженные ионы, особенно в концентрированных растворах, образуют ионные пары, тройники и другие более сложные образования, например:



Важнейшим взаимодействием между ионами следует считать донорно-акцепторное, например:



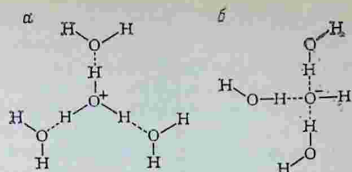
Так как в растворе содержатся гидратированные ионы железа, то процесс правильнее описывать уравнением:



Вторая запись отражает процесс вытеснения одного лиганда другим, что возможно, поскольку ион Fe^{3+} имеет большую склонность координировать ион CN^- , чем молекулу воды, т. е. ион CN^- проявляет большую способность быть лигандом.

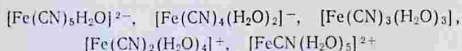
Следует отметить, что не всегда можно провести четкую границу между ионными ассоциатами и комплексными ионами.

7. Взаимодействие между молекулами растворителя и ионными ассоциатами. В связи с тем, что ионы в растворе сольватированы, должны быть сольватированы ионные пары и другие ионные ассоциаты. Из большого набора различных сочетаний рассмотрим только три варианта сольватации ионной пары (рис. 3.19): I — ионная пара имеет общую сольватную оболочку; II — ионная пара образуется с частичным участием растворителя (оболочка сохраняется у каждого иона и имеется одна молекула растворителя, принадлежащая одновременно обоим оболоч-



кам и ионам); III — ионная пара разделена двумя молекулами растворителя, т. е. происходит взаимодействие двух сольватированных ионов, каждый из которых имеет свою оболочку. Число тех или иных ионных пар в ассоциате зависит от концентрации ионов и их относительной способности взаимодействовать между собой и с молекулами растворителя.

Продуктами этого типа взаимодействий можно считать и комплексные ионы с различными лигандами, которые образуются, например, из исходного комплекса $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ путем замещения части лигандов, несущих отрицательный заряд, на молекулы воды:

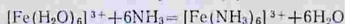


При образовании таких ионов координационное число комплексообразователя не изменяется.

8. Взаимодействие между ионами и нейтральными молекулами. При растворении аммиака в водном растворе ионов железа образуются ионы $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ по реакции



или



Эта реакция показывает, что молекулы аммиака обладают большей склонностью к координации ионом Fe^{3+} по сравнению с молекулами воды.

9. Взаимодействия между несколькими растворенными частицами и молекулами растворителя. Эта группа объединяет разнообразные взаимодействия, в том числе процессы образования различного типа смешанных сольватов, ионных ассоциатов и смешанных комплексов типа $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_2\text{H}_2\text{O}]^{+}$ и т. п.

Приведенный краткий обзор взаимодействий между частицами растворенного вещества и молекулами (и ионами) растворителя показывает исключительную сложность полного описания всей системы частиц в растворе, поэтому обычно выбирают один или несколько наиболее важных процессов, определяющих поведение системы, пренебрегая многообразием остальных.

Координацию можно рассматривать как одно из фундаментальных свойств вещества, заключающееся в способности ча-



Рис. 3.19. Способы сольватации ионных пар

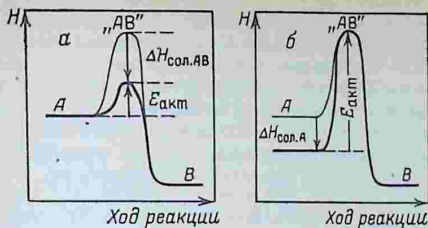


Рис. 3.20. Влияние соотношения энтальпий сольватации молекул исходных веществ и активного комплекса на энергию активации реакции $A \rightarrow AB^* \rightarrow B$:

а — $\Delta H_{\text{сол. AB}} > \Delta H_{\text{сол. А}}$; б — $\Delta H_{\text{сол. А}} > \Delta H_{\text{сол. AB}}$

стиц взаимодействовать с частицами того же состава или другими с образованием более или менее устойчивых агрегатов. Координация осуществляется и при взаимодействиях, обусловленных слабыми силами типа сил Ван-дер-Ваальса, и энергетически средними силами как водородная связь, и при сильных взаимодействиях — формирование ионного, полярного, ковалентного и в их числе донорно-акцепторного типов связи. Способность частиц окружать себя другими частицами — координировать их — присуща любым веществам. Координация как стремление одной частицы окружить себя подобными частицами или частицами любого другого сорта приводит к отклонению поведения газов от идеального состояния, образованию структур жидкостей и кристаллов, простых и сложных молекул, слабосвязанных ассоциатов ионов и молекул, цепей молекул и т. п.

Любая координация частиц способствует увеличению степени порядка в системе, поэтому изменение энтропии в результате этого процесса должно быть отрицательным. Чтобы изобарный потенциал уменьшался при протекании самопроизвольных процессов ($\Delta G < 0$), энтальпия в процессах координации также должна уменьшаться ($\Delta H < 0$). Следовательно, процессы взаимодействия частиц сопровождаются выделением теплоты.

В равновесных системах концентрации всех видов части постоянны и энтальпийный член ΔH равен энтропийному $T\Delta S$, т. е. имеет место равенство двух противодействующих факторов упорядочения и разупорядочения системы частиц.

Координацией (и другими эффектами) объясняется каталитическое действие среды и, в частности, растворителя. Оно обусловлено различной силой взаимодействия молекул растворителя с молекулами исходных веществ, активным комплексом и молекулами продуктов реакции. На рис. 3.20 показано, как соотношение энтальпий сольватации активного комплекса и исходных молекул изменяет энергию активации реакции, при этом ради

удобства обсуждения предполагается, что энергетический уровень продуктов реакции не зависит от природы растворителя. Путь $A \rightarrow \langle AB \rangle \rightarrow B$ реакция проходит в условиях отсутствия влияния среды на скорость (например, в газовой фазе). Если энергия сольватации активного комплекса $\Delta H_{\text{соль.}AB}$ больше энергии сольватации молекул исходных веществ $\Delta H_{\text{соль.}A}$, происходит снижение энергии активации, реакция проходит по пути $A \rightarrow \langle AB \rangle_{\text{соль.}} \rightarrow B$, и обнаруживается ее ускорение в данном растворителе (рис. 3.20, а). Например, скорость реакции триэтиламина с этилиодидом в нитробензоле в $4 \cdot 10^5$ раз больше, чем в гексане. Нитробензол, как более полярное вещество по сравнению с гексаном, по-видимому, сильнее сольватирует активный комплекс, снижая тем самым энергию активации. Если же энергия сольватации исходных веществ $\Delta H_{\text{соль.}A}$ превышает энергию сольватации активного комплекса, реакция проходит по пути $A \rightarrow A_{\text{соль.}} \rightarrow \langle AB \rangle \rightarrow B$, который характеризуется высокой энергией активации, из-за чего реакция замедляется.

§ 16. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ

Если сливать растворы хлорида железа (III) FeCl_3 и цианида калия KCN различных концентраций и определять в смеси ионы Fe^{3+} и CN^- , то можно установить, что в зависимости от начальных концентраций солей получаются системы, в которых аналитически не обнаруживаются свободные ионы Fe^{3+} или CN^- . Это означает, что один из этих ионов, содержащийся в недостатке, полностью реагирует с другим. Можно подобрать такие условия (концентрацию и объем растворов), при которых в полученной смеси не будут обнаруживаться одновременно ни ионы Fe^{3+} , ни ионы CN^- . Например, при сливании равных объемов точно 0,01 М раствора FeCl_3 и 0,06 М раствора KCN (или же 1 объема 0,01 М раствора FeCl_3 и 6 объемов 0,01 М раствора KCN) образуется система, не содержащая ни ионов CN^- , ни ионов Fe^{3+} , что указывает на протекание реакции:



После испарения воды из этого раствора выпадают кристаллы (бесцветные и красные) двух различных веществ. Бесцветные кристаллы менее растворимы в воде и мало растворимы в этаноле, красные кристаллы не растворимы в спирте, но растворяются в ацетоне.

Качественный химический анализ показывает, что раствор бесцветных кристаллов содержит ионы калия (обнаруживаются по окраске пламени горелки) и хлорид-ионы (при действии нитрата серебра осаждается белый хлорид серебра). Изучение электропроводности раствора показывает, что одна молекула вещества при растворении в воде распадается на два иона.

Таким образом, это позволяет установить, что бесцветные кристаллы представляют собой хлорид калия. Количественный элементный анализ кристаллов красного цвета показывает, что вещество содержит 35,63% (масс.) К, 16,96% Fe, 21,89% С и 25,52% N. Соотношение чисел атомов в этом соединении составляет:

$$\begin{aligned} \text{K} : \text{Fe} : \text{C} : \text{N} &= 35,63/39,10 : 16,96/55,85 : 21,89/12,01 : \\ &: 25,52/14,01 = 0,911 : 0,304 : 1,823 : 1,822 = 0,911/0,304 : \\ &: 0,304/0,304 : 1,823/0,304 : 1,822/0,304 = 3 : 1 : 6 : 6 \end{aligned}$$

Следовательно, простейшая формула вещества $\text{K}_3\text{FeC}_6\text{N}_6$.

Раствор красных кристаллов в воде содержит также ионы калия, но обнаружить в растворе ион CN^- и Fe^{3+} качественными реакциями не удастся. Изучение электропроводности раствора показывает, что одна молекула вещества распадается на четыре иона. На основании этих данных можно предположить, что в растворе наряду с ионами калия содержатся ионы состава $\text{FeC}_6\text{N}_6^{3-}$. Ион CN^- очень прочный, и есть все основания считать, что при взаимодействии ионов Fe^{3+} и CN^- он сохраняет свое строение и состав.

Следовательно, ион состава $\text{FeC}_6\text{N}_6^{3-}$ может быть представлен формулой $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

По результатам проведенного анализа можно заключить, что красные кристаллы представляют собой соединение $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, называемое гексацианоферратом(III) калия.

Исследование подобным же образом системы, получающейся при сливании растворов сульфата меди CuSO_4 и аммиака, указывает на образование соединения сульфата тетраамминмеди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$. Приведенные примеры иллюстрируют реакции образования *комплексных соединений*. В частности, рассмотренные соединения $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ относятся к *комплексным солям*, в их состав входят *комплексные ионы* $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

При действии на $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ концентрированной хлороводородной кислоты получается *комплексная кислота* $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, а при действии на $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ щелочи образуется *комплексное основание* $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$. Известны также комплексные неэлектролиты.

В молекулу комплексного соединения входит центральный атом (ион) — *комплексообразователь*. Частицы (ионы или молекулы), располагающиеся вокруг комплексообразователей, называются *лигандами*. Комплексообразователь и лиганды образуют *внутреннюю сферу* комплексного соединения. Ионы, нейтрализующие суммарный заряд ионов внутренней сферы и располагающиеся более отдаленно от комплексообразователя, образуют *внешнюю сферу* (рис. 3.21). При написании формул комплексных соединений комплексообразователь с лигандами, т. е. внут-



Рис. 3.21. Строение гексацианоферрата(II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$

реннюю сферу, заключают в квадратные скобки. Этим подчеркивается, что в растворах комплексный ион почти не диссоциирует на составляющие его ионы или молекулы. Известно много комплексных соединений без внешней сферы, например $Fe(CO)_5$, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

Если лигандами являются только нейтральные молекулы, то заряд комплексного иона равен заряду комплексообразователя; если во внутреннюю сферу входят ионы и молекулы, то заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов.

В большинстве соединений связь между комплексообразователем и лигандом имеет донорно-акцепторную природу. Число связей между лигандами и комплексообразователем определяет *координационное число* последнего. Если один лиганд соединен с комплексообразователем одной связью, то координационное число совпадает с числом лигандов, и такие лиганды называются *монодентатными*. Координационные числа центральных ионов в $[Fe(CN)_6]^{3-}$ и $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ равны 6 и 4, а лиганды CN^- и NH_3 — монодентатные.

Лиганд, образующий с комплексообразователем две связи, называется *бидентатным*. Например, ион $C_2O_4^{2-}$ — бидентатный и образует с Cu^{2+} соединение $K_2[Cu(C_2O_4)_2]$. Гидразин H_2N-NH_2 , этилендиамин $H_2NCH_2CH_2NH_2$ — также бидентатные лиганды. Такие лиганды, как SO_4^{2-} или CO_3^{2-} , в зависимости от условий могут быть моно- и бидентатными. Заряд иона-лиганда не определяет его дентатность. Так, в соединении $K_2[Ce(NO_3)_6]$ координационное число церия равно 12, поскольку каждый ион NO_3^- соединен с ионом церия через два атома кислорода.

Наиболее часто встречаются комплексообразователи с координационным числом 6 и 4, менее часто — 2 и 8 и еще реже — с другими. Координационное число иногда зависит от концентрации ионов-лигандов в растворе. Отмечена также зависимость координационного числа от температуры.

Для построения названия комплексного соединения используются следующие правила. Если соединение построено из комплексного иона и одного или нескольких ионов внешней сферы, т. е. является комплексной солью, то первым в именительном падеже называется анион, а затем в родительном падеже — катион. При названии комплексного иона сначала указываются лиганды, затем комплексообразователь. Лиганды в комплексном ионе перечисляются в следующем порядке: 1) гидроксид-ион (если он имеется), простые анионы и затем в алфавитном порядке органические анионы, 2) нейтральные молекулы NH_3 , H_2O и др.

Нейтральные лиганды указывают названиями соответствующих молекул, кроме воды и аммиака; для обозначения их в качестве лиганда применяют термины «аква» и «аммин». К анионным лигандам прибавляют окончание «о» (хлоро, сульфато). Число лигандов, если их больше одного, указывают греческими числительными: ди-, три-, тетра-, пента-, гекса-.

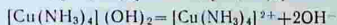
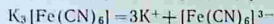
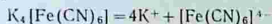
Если комплексный ион — катион, то для названия комплексообразователя используют русское название элемента и указывают его степень окисления (в скобках римской цифрой). Если комплексный ион — анион, то используется латинское название элемента-комплексообразователя, к которому прибавляется окончание «ат» и указывается римской цифрой в скобках заряд иона. У нейтральных комплексов (без внешней сферы) центральный атом называется в именительном падеже, а его степень окисления не указывается.

Примеры названий комплексных соединений, которые помогут усвоить правила их номенклатуры:

$K_4[Fe(CN)_6]$	— гексацианоферрат(II) калия
$K_3[Fe(CN)_6]$	— гексацианоферрат(III) калия
$K_2[PtCl_6]$	— гексахлороплатинат(IV) калия
$K[Pt(NH_3)Cl_5]$	— пентахлороамминплатинат(IV) калия
$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$	— тетрахлородиаминоплатина
$[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$	— хлорид трихлоротриамминплатины(IV)
$[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$	— хлорид хлоропентаамминплатины(IV)
$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$	— хлорид гексаамминплатины(IV)
$[Pt(NH_3)_3NO_2Cl]SO_4$	— сульфат хлоронитротриамминплатины(II)
$[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$	— тринитротриамминкобальт
$Co[CoCl_4]$	— тетрахлорокобальт(II) кобальта(II)

Следует обратить внимание, что записанная формула читается в обратной последовательности ее написания. При написании формулы по ее названию в квадратных скобках записывают комплексообразователь, затем — лиганды в обратном порядке их перечисления. Сложные молекулы в качестве лигандов записывают сокращенно: тиомочевина thio, пиридин py, этилендиамин en, этилендиаминтетрауксусная кислота edta. Перед сложными лигандами, имеющими в названии числительное, число лигандов обозначается приставками бис-, трис- и т. д. Сложные лиганды при написании названия иногда заключают в скобки, например: $[Cu en_2]Cl_2$ — хлорид бис(этилендиамин) меди(II).

Растворяясь в воде, комплексные соединения, имеющие внешнюю сферу, диссоциируют как сильные электролиты на комплексный ион, состоящий из частиц внутренней сферы, и на ионы внешней сферы:



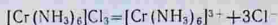
Для определения состава комплексного иона и числа ионов во внешней сфере используются различные химические и физико-химические методы анализа.

Ниже показана возможность установления формулы комплексного соединения по аналитическим данным на примере продуктов взаимодействия хлорида хрома и аммиака.

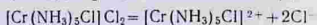
Количественным химическим анализом показано существование нескольких продуктов взаимодействия хлорида хрома и аммиака:



Из водного раствора $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ нитрат серебра осаждает в виде хлорида серебра весь содержащийся в растворе хлор, т. е. все три хлорид-иона. Это позволяет считать, что все хлорид-ионы находятся во внешней сфере, тогда составу $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ должно соответствовать соединение $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Диссоциация этого комплексного соединения описывается уравнением:



Из раствора $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ ионы серебра осаждают только два хлорид-иона, а третий не подвергается их действию. Из этого следует, что один хлорид-ион находится во внутренней сфере, а два остальных — во внешней. Формула комплексного соединения такова: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Оно диссоциирует по уравнению:



Из раствора $\text{CrCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ осаждается только один хлорид-ион, значит, два остальных входят во внутреннюю сферу. Следовательно, этот состав может иметь соединение $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, которое диссоциирует согласно уравнению:



Из раствора $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ при введении в него раствора нитрата серебра хлорид серебра не осаждается. Это позволяет предположить, что все ионы хлора включены во внутреннюю сферу: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$. У такого соединения отсутствуют свойства сильного электролита.

Водные растворы рассмотренных соединений $\text{CrCl}_3 \cdot n\text{NH}_3$ не обнаруживают запах аммиака, что указывает на отсутствие в растворе свободных молекул NH_3 . Качественные химические реакции на NH_3 в растворах этих соединений или не проходят, или проходят, но значительно медленнее, чем реакции с раствором аммиака. Это говорит о том, что все молекулы аммиака находятся во внутренней сфере комплекса. Можно сделать вывод, что молекулы аммиака обладают большей способностью быть лигандами по сравнению с хлорид-ионами.

Для определения числа ионов, образующихся при диссоциации комплексного соединения в растворе, и установления формулы соединения очень удобен метод, использующий измерение электропроводности. Данный метод основывается на том положении, что способность электролитов проводить электрический ток зависит от присутствия свободных ионов, и электропроводность возрастает с увеличением общего числа ионов в растворе. Так, электропроводность λ (молярная электрическая проводимость) 0,001 М раствора комплексного соединения, содержащего во внешней сфере однозарядные ионы, в зависимости от числа n диссоциирующих ионов составляет:

n	2	3	4	5
λ , Ом ⁻¹ ·см ² /моль	≈100	≈250	≈400	≈500

Таблица 13. Электропроводность растворов комплексных соединений платины (IV)

Состав соединения	Число ионов и молекул*			λ , Ом ⁻¹ ·см ² моль	Число ионов в растворе*	Координационная формула
	Cl ⁻	K ⁺	NH ₃			
PtCl ₄ ·2KCl	6	2	0	250	3	K ₂ [PtCl ₆]
PtCl ₄ ·KCl·NH ₃	5	1	1	110	2	K[Pt(NH ₃)Cl ₅]
PtCl ₄ ·2NH ₃	4	0	2	2	0	[Pt(NH ₃) ₂ Cl ₄]
PtCl ₄ ·3NH ₃	4	0	3	100	2	[Pt(NH ₃) ₃ Cl ₃]Cl
PtCl ₄ ·4NH ₃	4	0	4	230	3	[Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂]Cl ₂
PtCl ₄ ·5NH ₃	4	0	5	400	4	[Pt(NH ₃) ₅ Cl]Cl ₃
PtCl ₄ ·6NH ₃	4	0	6	520	5	[Pt(NH ₃) ₆]Cl ₄

* Число частей, приходящихся на 1 молекулу (формальную единицу) соединения.

Прекрасной иллюстрацией метода изучения природы комплексных соединений могут служить данные по измерению электропроводности λ комплексов платины(IV) (табл. 13). Рассмотрим, например, соединение, в котором по данным количественного анализа на 1 моль PtCl₄ приходится по 1 моль KCl и NH₃. Электропроводность 0,001 М раствора этого соединения составляет 110 Ом⁻¹·см²/моль, что свидетельствует о диссоциации одной молекулы соединения на два иона. Один из ионов, очевидно, комплексный, а другой — однозарядный или K⁺, или Cl⁻. Однако ион K⁺, имея тот же знак заряда, что и комплексообразователь, не может входить во внутреннюю сферу соединения, следовательно, ион K⁺ находится во внешней сфере. Поэтому соединению следует приписать следующую координационную формулу K[Pt(NH₃)Cl₅], в которой молекула NH₃ и все пять хлорид-ионов входят во внутреннюю сферу, при этом координационное число платины равно шести. 0,001 М раствор соединения PtCl₄·5NH₃ имеет электропроводность около 400 Ом⁻¹·см²/моль, что говорит о диссоциации одной молекулы соединения на четыре иона. Следовательно, во внешней сфере комплексного соединения находятся три хлорид-иона, оставшийся один хлорид-ион входит во внутреннюю сферу. Координационная формула соединения [Pt(NH₃)₅Cl]Cl₃.

Координационные формулы комплексных соединений платины, установленные по методу электропроводности, подтверждаются также результатами химического анализа методом осаждения из раствора хлорид-ионов ионами серебра в виде AgCl.

На рис. 3.22 представлена диаграмма электропроводность — состав для комплексных соединений платины(IV). Во всех изученных соединениях платина проявляет координационное число,

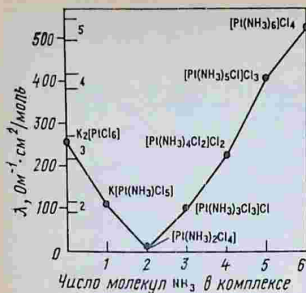


Рис. 3.22. Электропроводность растворов соединений платины (IV) в зависимости от их состава.

Цифры 2—5 на оси ординат (справа) указывают на числа ионов в растворе (приходящиеся на одну молекулу комплексного соединения), которые соответствуют электропроводности в отмеченных пределах

равное шести, которое сохраняется при замещении одного лиганда другим.

Механизм образования комплексных соединений и их свойства наиболее полно

объясняются в рамках теорий валентных связей и молекулярных орбиталей. В соответствии с методом валентных связей связь между комплексообразователем и лигандом осуществляется электронной парой, которая поставляется лигандом, при этом электронная плотность лиганда перемещается к незаполненным орбиталям комплексообразователя, и в результате происходит как бы перекрывание свободных орбиталей комплексообразователя (акцептор) с заполненными орбиталями лиганда (донора).

Большинство лигандов предоставляет одну электронную пару, и число координированных лигандов, т. е. координационное число комплексообразователя, зависит от числа свободных электронных орбиталей.

Покажем это на примере рассмотрения электронного строения комплексов железа. На рис. 3.23, а изображено распределение электронов в невозбужденном атоме железа. Подуровни 3s и 3p полностью заполнены парами электронов, в образовании связи они не принимают участия, на рис. 3.23, б даны подуровни с электронами, принимающими участие в химических процессах, а на рис. 3.23, в это электронное строение представлено одной строкой: $3d^6 4s^2 4p^0 4d^0$. При образовании иона Fe^{2+} два электрона с 4s-подуровня отрываются и образуется конфигурация $3d^6 4s^0 4p^0 4d^0$ (рис. 3.23, г). Ион Fe^{2+} взаимодействует с лигандами, причем от силы поля лигандов зависят электронное строение комплексообразователя и его магнитные свойства.

Рассмотрим комплекс железа с лигандами, обладающими слабым электрическим полем. К таким лигандам относятся, например, молекулы воды. Шесть молекул воды, отдавая по паре sp^3 -гибридных электронов (рис. 3.23, д), заполняют одну 4s, три 4p и две 4d свободные орбитали иона Fe^{2+} (рис. 3.23, е). В образовавшемся ионе $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ все шесть молекул воды энергетически равноценны, что свидетельствует о sp^3d^2 -гибридизации (рис. 3.23, ж) (следует обратить внимание, что при

написании формулы гибридизации в верхнем индексе указывается не число электронов, как в формулах электронных конфигураций, а число гибридных электронных орбиталей, и перечисленные гибридные подуровни дается от нижнего энергетического уровня или подуровня к более высоколежащим уровням).

В пространстве шесть равноценных орбиталей могут располагаться одним-единственным образом — в направлении вершин октаэдра. Октаэдрическое расположение частиц-лигандов вокруг центральной частицы (комплексобразователя) — самое выгодное по плотности упаковки и энергии системы. Это и определяет координационное число Fe^{2+} , равное шести, хотя еще остается три свободных, незаполненных орбитали (см. рис. 3.23, е).

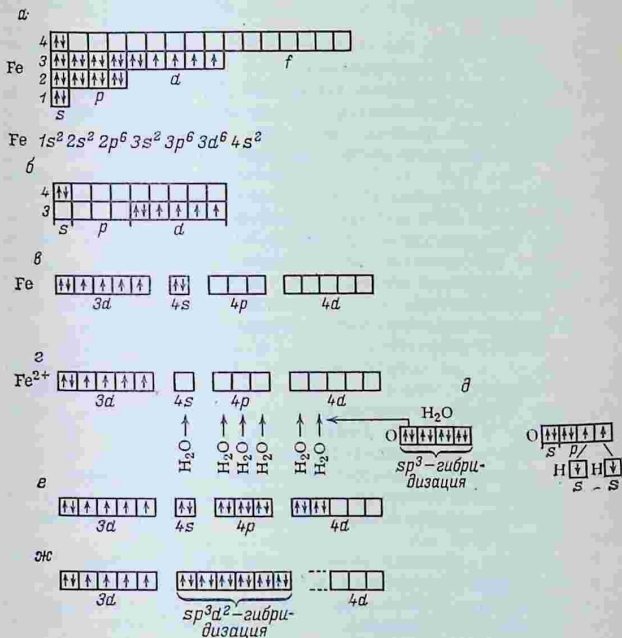


Рис. 3.23. Схема образования комплексного иона $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ по методу валентных связей;

а, б, в — распределение электронов в атоме Fe; г — распределение электронов в ионе Fe^{2+} ; д — электронное строение молекулы H_2O ; е, ж — электронное строение Fe^{2+} в комплексном ионе

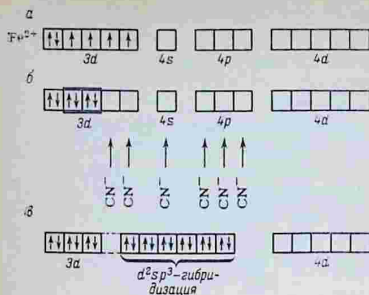


Рис. 3.24. Схема образования комплексного иона $[Fe(CN)_6]^{4-}$:

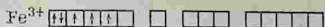
а — распределение электронов в ионе Fe^{2+} ; б — донорно-акцепторное взаимодействие комплексобразователя с лигандами; в — распределение электронов в комплексном ионе

Рентгенографическое изучение комплексов железа подтверждает эту модель. Подобным образом построен комплекс $[FeF_6]^{4-}$.

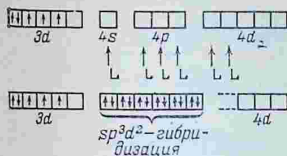
При образовании гексаакважелезо(II)-иона и гексафторжелезо(II)-иона в формировании связи с лигандами H_2O и F^- участвуют внешние орбитали четвертого уровня иона железа: $4s$, $4p$ и $4d$ и не участвуют внутренние орбитали подуровня $3d$ с неспаренными электронами (см. рис. 3.23, г, е, ж). Поэтому такого типа комплексы носят название *внешнеорбитальных*. Лиганды типа H_2O или F^- , использующие для формирования связи орбитали внешних уровней комплексобразователя, — это *слабые лиганды*. Под действием слабых лигандов одиночные электроны нижележащего уровня не спариваются, и поэтому ион железа находится в *высокоспиновом* состоянии. Данные магнитных измерений показывают, что ионы $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ и $[FeF_6]^{4-}$ парамагнитны и их магнитный момент определяется числом неспаренных электронов (четыре $3d$ -электрона).

Лиганд CN^- образует с ионом Fe^{2+} комплекс $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Несмотря на то же координационное число и ту же октаэдрическую структуру, что и у рассмотренных выше комплексов, магнитные свойства этого комплекса отличаются от свойств $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ и $[FeF_6]^{4-}$. Лиганд CN^- — сильный лиганд. Он стремится войти в донорно-акцепторное взаимодействие с внутренними орбиталями комплексобразователя и благодаря своему сильному полю вытесняет одиночные электроны на соседние орбитали, что приводит к образованию общих электронных пар (рис. 3.24, а, б).

Вытеснив из орбиталей $3d$ -подуровня иона Fe^{2+} максимальное возможное число неспаренных электронов и образовав из них электронные пары, *сильные лиганды* поставляют на освободившиеся орбитали $3d$ -подуровня, а также на свободные орбитали $4s$ - и $4p$ -подуровней иона Fe^{2+} свои пары электронов. У иона Fe^{2+} две освободившиеся $3d$ -орбитали, одна $4s$ - и три $4p$ -орбитали способны принять шесть пар электронов от доноров — лигандов CN^- . Все образовавшиеся шесть связей равноценны, что указывает на d^2sp^3 -гибридизацию (рис. 3.24, в). Структура



Слабые лиганды



Сильные лиганды

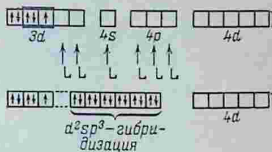


Рис. 3.25. Распределение электронов иона Fe^{3+} в окружении слабых и сильных лигандов

комплексного иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ — октаэдрическая. Комплексы, в которых комплексообразователь отдает для связи внутренние орбитали, называются *внутриорбитальными*. В этих комплексах ион Fe^{2+} не имеет неспаренных электронов и находится в *низкоспиновом состоянии*.

Совершенно аналогичен подход к рассмотрению механизма образования химической связи в комплексных соединениях Fe^{3+} . Слабые лиганды типа H_2O и F^- отдают шесть пар электронов на свободные 4s-, 4p- и две 4d-орбитали иона Fe^{3+} (рис. 3.25). Октаэдрическое строение образующихся внешнеорбитальных комплексов позволяет приписать иону Fe^{3+} sp^3d^2 -гибридизацию участвующих в образовании связей орбиталей. Благодаря высокоспиновому состоянию иона Fe^{3+} комплексные ионы $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ или $[\text{FeF}_6]^{3-}$ парамагнитны.

Сильные лиганды типа CN^- образуют с ионом Fe^{3+} внутриорбитальные комплексы октаэдрического строения, что указывает на d^2sp^3 -гибридизацию орбиталей иона Fe^{3+} . Один неспаренный электрон в комплексе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ответствен за невысокий парамагнетизм этих ионов.

Магнитные свойства комплексов позволяют установить, является ли комплекс внешнеорбитальным или внутриорбитальным, что дает возможность судить о типе гибридизации электронных орбиталей комплексообразователя.

Комплексы с координационным числом 4 могут быть или тетраэдрическими, или плоскочетырехугольными. Например, ионы $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ имеют тетраэдрическое строение, что говорит о sp^3 -гибридизации четырех орбиталей, содержащих электронные пары лигандов (рис. 3.26). Эти комплексы являются внешнеорбитальными и проявляют диамагнитные свойства.

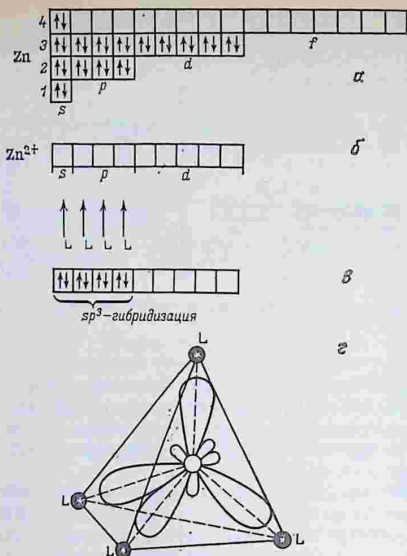


Рис. 3.26. Схема образования (а, б, в) и тетраэдрическое строение комплексных ионов цинка (г)

Ион Zn^{2+} может проявлять также координационное число, равное 6. Комплексы $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ и $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ имеют октаэдрическое строение с sp^3d^2 -гибридизацией электронных орбиталей цинка.

Строение комплекса меди $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ совершенно иное, чем у аналогичного комплекса цинка (хотя медь и цинк — элементы одного, четвертого периода Периодической системы). Результаты магнитных измерений указывают на наличие в этом ионе одного неспаренного электрона. Это можно объяснить следующим образом. Невозбужденный атом меди имеет один $4s$ -электрон (рис. 3.27, а). При образовании иона Cu^{2+} отрываются этот электрон и один электрон с $3d$ -подуровня; таким образом, ион Cu^{2+} имеет один неспаренный электрон на $3d$ -подуровне (рис. 3.27, б). Известно, что комплекс $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ квадратный. В квадратных комплексах других d -элементов с координационным числом 4 электронные орбитали центрального атома находятся в состоянии dsp^2 -гибридизации. Поэтому можно предположить, что неспаренный электрон с $3d$ -подуровня

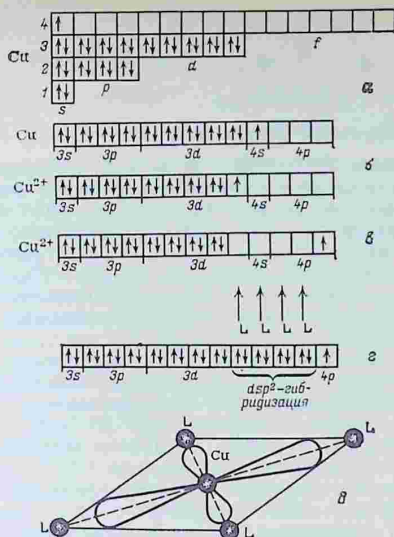


Рис. 3.27. Схема образования (а—г) и квадратное строение комплексных ионов меди (д)

иона Cu^{2+} перемещается под действием лигандов на другой более высокий свободный подуровень, по-видимому, на подуровень $4p$ (рис. 3.27, в). Свободные одна $3d$ -, одна $4s$ - и две $4p$ -орбитали переходят в состояние dsp^2 -гибридизации и одновременно заполняются парами электронов лигандов (рис. 3.27, г), что и приводит к образованию квадратного комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (рис. 3.27, д).

Ионы Cu^{2+} с координационным числом 6 образуют октаэдрические комплексы, например $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. В образование связей вовлекаются одна $4s$ -орбиталь, три $4p$ - и две $4d$ -орбитали. Энергетическая равноценность всех шести связей свидетельствует о dsp^3d -гибридизации электронных орбиталей иона меди.

Один неспаренный электрон обуславливает парамагнитность комплексов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Часто удается установить конфигурацию комплекса, сравнивая число известных изомеров этого комплекса с рассчитанным для той или иной предполагаемой конфигурации. Среди комплексных соединений известно много соединений одного состава, различающихся свойствами и, следовательно, строением. Напри-

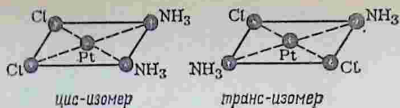


Рис. 3.28. Геометрические изомеры квадратного комплекса $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

мер, соединению $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ отвечают два изомера, которые различаются окраской и растворимостью, но растворы этих изомеров одинаково плохо проводят электрический ток и хлорид-ионы осаждаются из них медленно. Изучение других свойств этого вещества показывает, что оно не может быть сильным электролитом. Поэтому соединению состава $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ следует приписать одну и ту же координационную формулу $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, предположив, что изомерия вызвана различным взаимным расположением лигандов.

Если бы этот комплекс имел тетраэдрическую конфигурацию, то вследствие полной равноценности всех четырех вершин тетраэдра соединение не могло бы иметь изомеров. Только при квадратном строении комплекса $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ возможно существование двух изомеров: *цис*-дихлордидамминплатина(II) и *транс*-дихлордидамминплатина(II) (рис. 3.28).

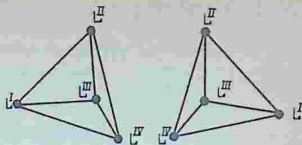
Рассмотренные структуры являются примером *геометрической изомерии*, или *цис-транс-изомерии*. Метод валентных связей позволяет предсказывать строение комплексных соединений, число ожидаемых изомеров и их некоторые свойства.

Существует много методов распознавания *цис*- и *транс*-изомеров. Рассмотрим несколько примеров, основанных на изучении химического поведения изомеров. При взаимодействии *транс*-изомера $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ с тиомочевинной $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ образуется соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{thio})_2]\text{Cl}_2$. При взаимодействии *цис*-изомера в реакции участвует в два раза большее количество тиомочевинной и получается соединение $[\text{Pt}(\text{thio})_4]\text{Cl}_2$. В *транс*-изомере $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ подвижность хлорид-иона выше, чем в *цис*-изомере, что сказывается в скоростях реакций замещения.

Кроме геометрической изомерии известны другие виды, в частности ионизационная, сольватная, солевая, оптическая изомерии.

Ионизационная изомерия заключается в различном распределении ионов между внешней и внутренней сферами. Кроме различия в свойствах ионизационные изомеры проявляют неодинаковый характер диссоциации на ионы. Примером таких изомеров являются $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$. Первый из них имеет более интенсивную оранжево-желтую окраску. При действии нитрата серебра из раствора первого изомера выпадает осадок AgCl , из раствора другого — AgBr .

Рис. 3.29. Зеркальные изомеры тетраэдрического комплекса $KL^I L^{II} L^{III} L^{IV}$. Комплексообразователь К располагается в центре тетраэдра



К ионизационной близка *сольватная изомерия*, заключающаяся в различном распределении молекул растворителя, в частности воды (*гидратная изомерия*), между внутренней и внешней координационными сферами. Например, составу $Co(NO_3)_3(NH_3)_5 \cdot H_2O$ отвечают два изомера: $[Co(NH_3)_5NO_3](NO_3)_2 \cdot H_2O$ и $[Co(NH_3)_5H_2O](NO_3)_3$.

Солевая изомерия проявляется у соединений, содержащих во внутренней сфере анионы, которые имеют два или более атома, способных быть донорами электронных пар, и поэтому эти анионы могут образовывать связь с комплексообразователем различными способами. Например, ион NO_2^- с кобальтом образует связи либо через кислород $Co-ONO$ (нитритокомплекс), либо через азот $Co-NO_2$ (нитрокомплекс). Комплексная соль $[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2$ имеет красную окраску, а $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ — коричнево-желтую.

Анион SCN^- в зависимости от природы металла может образовывать связь $M-SCN$ (тиоцианатный комплекс) и связь $M-NCS$ (изотиоцианатный комплекс). С цинком осуществляются связи $Zn^{2+}-NCS$, а с ртутью $Hg^{2+}-SCN$. Кадмий(II) способен присоединять этот анион и через атом серы, и через атом азота. Лиганды, которые могут присоединяться к центральному атому двумя или более способами, называются *амбидентатными*. Кроме анионов типа NO_2^- , SCN^- , CN^- к амбидентатным лигандам относятся и нейтральные молекулы CO , $(NH_2)_2CO$, $(NH_2)_2CS$ и др.

Некоторые комплексные соединения способны существовать в виде двух изомеров, один из которых по своей конфигурации является зеркальным изображением другого, причем эти конфигурации не могут быть совмещены в пространстве. Такие изомеры называются *оптическими*, или *зеркальными*. На рис. 3.29 показано расположение относительно центрального атома К четырех различных лигандов в тетраэдрическом комплексе $[KL^I L^{II} L^{III} L^{IV}]$. Оптическая изомерия возможна у тетраэдрических и октаэдрических структур, но невозможна у квадратных. По числу оптических изомеров можно судить о структуре комплекса.

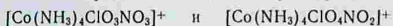
Оптические изомеры проявляют одинаковую электропроводность в растворах при равной концентрации вещества. Магнитные свойства их также идентичны. Однако свойства, в которых проявляется асимметричность, оказываются различными. Так,

Таблица 14. Координационные числа, типы гибридизации и геометрические формы частиц

Координационное число	Тип гибридизации	Геометрическая форма частицы	Примеры
2	sp	Линейная	FeCl_2 , $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
3	sp^2	Треугольная	FeCl_3
4	sp^3	Тетраэдрическая	$[\text{FeCl}_4]^{2-}$, $[\text{FeCl}_4]^-$
6	dsp^2	Квадратная	$[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$
	sp^3d^2	Октаэдрическая	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{FeF}_6]^{3-}$
6	d^2sp^3	Октаэдрическая	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
			$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{CN})_6]^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
6	dsp^3d	Октаэдрическая	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $[\text{Cu}(\text{OH})_6]^{4-}$

у оптических изомеров равны, но противоположны по знаку углы вращения плоскости поляризации. Скорости взаимодействия оптических изомеров с молекулами или атомами оптически активного заместителя также различны.

Теоретический интерес представляют и некоторые другие виды изомерии. Так, известны изомеры, образующиеся перераспределением атомов среди лигандов, например:



Одновременно с перемещением атома кислорода изменяется степень окисления атомов хлора и азота.

Теория валентных связей часто способна объяснить наблюдаемые координационные числа центральных атомов и пространственную конфигурацию ионов и молекул. В табл. 14 приведены важнейшие типы гибридизации, геометрические формы комплексных ионов и примеры комплексных ионов и некоторых простых молекул.

Метод валентных связей позволяет объяснить ряд свойств комплексных соединений, однако он не дает количественной характеристики прочности связи и, следовательно, констант нестойкости, не объясняет оптические свойства (окраску) комп-

лексов и ряд особенностей их магнитного поведения. Интерпретация всех этих характеристик может быть дана на основе метода молекулярных орбиталей, теории кристаллического поля и поля лигандов.

§ 17. КОЛЛОИДНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

Свойства вещества в раздробленном, *дисперсном*, состоянии значительно отличаются от свойств того же вещества, находящегося в недисперсном состоянии, т. е. в виде куска твердого тела или некоторого объема жидкости. Так, давление пара воды при 20 °C равно 2333 Па, но если измерять давление пара над каплями воды радиусом 1 мм, то она окажется выше на 0,003 Па, а над каплями радиусом 0,01 мм давление паров выше на 0,3 Па по сравнению с давлением над плоской поверхностью воды. Кристаллический гидрат оксида алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [или $\text{Al}(\text{OH})_3$] начинает терять воду при +200 °C, а в очень мелкоизмельченном состоянии — при 100 °C. Золото в хлороводородной кислоте не растворяется, однако в высокодисперсном состоянии легко переходит в раствор. Растворимость CaSO_4 в воде составляет $4,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л, если же CaSO_4 находится в виде частиц размером $2 \cdot 10^{-4}$ см, то растворимость повышается до $15 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Системы, в которых одно вещество, *дисперсная фаза*, распределено в другом, в *дисперсионной среде*, называются *дисперсными*. Существует несколько различных классификаций дисперсных систем: по размеру частиц, по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды, по характеру взаимодействия частиц дисперсной фазы с молекулами дисперсионной среды, по термодинамической и кинетической устойчивости дисперсных систем и т. п.

В зависимости от размеров частиц дисперсной фазы дисперсные системы условно можно разделить на две группы: высокодисперсные системы, или собственно коллоидные системы, и низкодисперсные системы. Размер частиц высокодисперсных систем лежит в интервале 10^{-7} — 10^{-5} см, что по крайней мере, на порядок выше размера частиц в истинных растворах ($\approx 10^{-8}$ см). Размер частиц низкодисперсных систем 10^{-4} см и выше.

В реальных дисперсных системах частицы имеют различные размеры. Распределение частиц по размерам описывается кривыми, аналогичными кривым распределения молекул газа по энергиям или скоростям.

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды приведена в табл. 15.

Таблица 15. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Название системы	Примеры
Газ	Газ	Дисперсная система не образуется	
	Жидкость	Пена	Пена газированной воды, пузырьки газа в жидкости
Жидкость	Твердое тело	Твердая пена	Пенопласт, микропористые резины, пемза
	Газ	Аэрозоль	Туман, облака, струя из аэрозольного баллона
	Жидкость	Эмульсия	Молоко, сливочное масло, крем, мазь
Твердое тело	Твердое тело	Твердая эмульсия	Жемчуг, опал
	Газ	Аэрозоль, порошок	Пыль, дым
	Жидкость	Суспензия и золь (коллоидный раствор)	Глина, паста, ил, жидкие смазочные масла с добавкой графита или MoS_2
	Твердое тело	Твердый золь	Сплавы, цветные стекла, минералы

Важнейшей отличительной особенностью дисперсных систем, или коллоидного состояния вещества, является большая площадь поверхности раздела фаз. В поверхностном слое вещество обладает существенно иными свойствами, не похожими на свойства вещества в большом его объеме и в атомном или молекулярном состояниях. Большая поверхность раздела фаз вызывает сильное взаимодействие частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой, которое приводит к тому, что частицы дисперсной фазы окружаются молекулами и ионами дисперсионной среды (растворителя) или же приобретают довольно значительный заряд (возможно одновременное проявление обоих явлений).

По интенсивности взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой коллоидные системы разделяют на *лиофобные* и *лиофильные* (по-гречески *линос* — жидкость, *фобо* — ненавидеть, бояться, *фило* — любить). Эти названия указывают на то, что в лиофильных коллоидных системах взаимодействие частиц с молекулами дисперсионной среды сильнее, чем в лиофобных.

Из дисперсных систем в данном разделе обсуждаются системы с жидкой дисперсионной средой — золи и эмульсии.

В *золях*, или *коллоидных растворах*, дисперсной фазой является твердое тело. Следует отметить, что термин «коллоидный раствор» не совсем правильный, так как истинные растворы — это гомогенные системы с молекулярной степенью раздробленности вещества, а коллоидные растворы — гетерогенные системы, обладающие межфазной поверхностью.

По размерам частиц и по ряду свойств золи занимают промежуточное положение между истинными растворами и грубодисперсными системами — суспензиями. Можно предположить, что в реакциях, протекающих с получением и растворением осадков, одной из промежуточных стадий является образование и разрушение коллоидных частиц.

Золи — типичные коллоидные системы, которые наиболее ярко проявляют свойства, присущие веществу в коллоидном состоянии.

Рассмотрим процесс образования гидрозоля (дисперсионная среда — вода) и строение его дисперсных частиц на примере гидрозоля хлорида серебра. Этот гидрозоль образуется при медленном приливании водного раствора хлорида натрия NaCl к водному раствору нитрата серебра AgNO_3 , взятому в избытке. Если ввести сразу большую порцию раствора NaCl , то мгновенно выпадает осадок хлорида серебра и золь не получится. При постепенном введении раствора NaCl в раствор AgNO_3 в системе в первый момент образуются кристаллические агрегаты $(\text{AgCl})_n$ из ионов Ag^+ и Cl^- , расположенных в том же порядке, что и в решетке кристалла AgCl . Агрегаты $(\text{AgCl})_n$ адсорбируют на своей поверхности те ионы, которые составляют кристаллическую решетку и находятся в растворе в избытке. Этим условиям отвечают ионы серебра. В результате адсорбции ионов Ag^+ кристаллические агрегаты хлорида серебра приобретают положительный заряд.

Ионы, адсорбирующиеся на поверхности кристаллического агрегата, называются *потенциалопределяющими*. Наличие одноименных зарядов на агрегатах препятствует их объединению и росту кристаллов AgCl . Таким образом, агрегаты AgCl с адсорбированными на них ионами приобретают состояние агрегативной устойчивости.

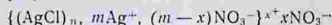
Кристаллический агрегат $(\text{AgCl})_n$ вместе с потенциалопределяющими ионами Ag^+ составляет *ядро*. К заряженному ядру притягиваются ионы противоположного заряда — *противоионы*. Для рассматриваемой системы водный раствор AgNO_3 — кристалл AgCl противоионами будут нитрат-ионы NO_3^- . Противоионы, непосредственно примыкающие к ядру, образуют *адсорбционный слой противоионов*. За этим слоем следует *диффузный слой* тех же противоионов. Концентрация противоионов диффузного слоя постепенно понижается по мере удаления от ядра. Между противоионами адсорбционного и диффузионного слоев устанавливается подвижное равновесие.

Противоионы диффузного слоя ориентируют полярные молекулы растворителя, создавая дополнительную сольватную оболочку.

Ядро вместе с противоионами адсорбционного слоя составляет *коллоидную частицу*, или *гранулу*. Коллоидная частица

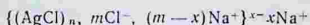
совместно с противоионами диффузного слоя называется *мицеллой*. Следует иметь в виду, что коллоидная частица всегда заряжена, знак заряда соответствует знаку заряда потенциалопределяющих ионов; мицелла в отличие от гранулы электронейтральна.

Строение мицеллы гидрозоля хлорида серебра представлено на рис. 3.30. Формула мицеллы записывается так:



(в фигурные скобки заключена гранула). Ионы, указанные за фигурными скобками, составляют внешнюю часть мицеллы. Эти ионы под действием электрического поля отрываются от мицеллы, и к отрицательно заряженному электроду будет передвигаться гранула, заряд которой определяется ионами серебра, входящими в ядро.

Строение мицеллы и заряд гранулы зависят от способа получения коллоидного раствора. Если приливать раствор нитрата серебра к раствору хлорида натрия, взятому в избытке, то на поверхности агрегата $(\text{AgCl})_n$ будут адсорбироваться хлорид-ионы, имеющиеся в избытке в растворе, а в качестве противоионов адсорбционного и диффузионного слоев будут выступать ионы натрия. Состав мицеллы полученного гидрозоля записывается формулой:

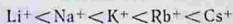


Во внешнем электрическом поле отрицательно заряженная гранула, образовавшаяся в этих условиях, перемещается к положительно заряженному электроду.

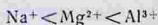
В зависимости от условий получения золей коэффициенты n , m и x , определяющие число частиц, составляющих мицеллу, могут принимать различные значения. Легкость получения коллоидных частиц и их устойчивость возрастают в ряду $\text{AgCl}—\text{AgBr}—\text{AgI}$.

Ионы обладают различной способностью адсорбироваться на поверхности агрегата и ядра коллоидной частицы. При этом обычно соблюдаются общие правила адсорбции. Согласно одному из них на поверхности кристалла, как и на поверхности агрегата коллоидной частицы, преимущественно адсорбируются ионы, имеющие общий с поверхностью состав или одинаковую с ней атомную группу.

Способность ионов одинакового заряда адсорбироваться понижается с уменьшением их размеров (и их массы):



Ионы с большим зарядом адсорбируются лучше:



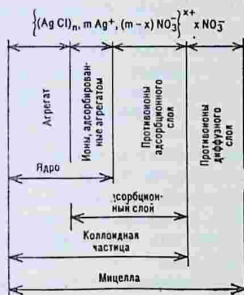
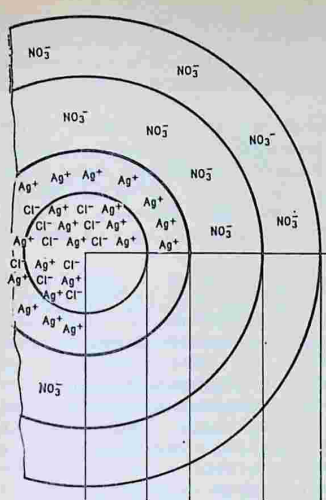


Рис. 3.30. Строение мицеллы золя хлорида серебра

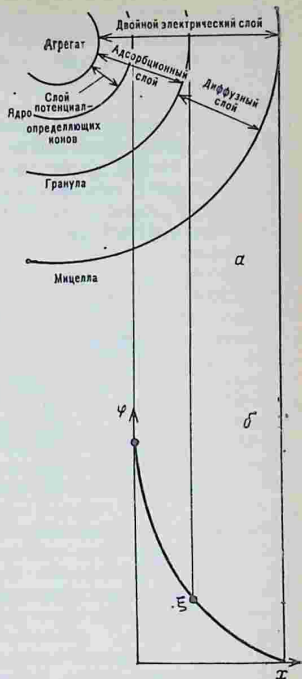


Рис. 3.31. Строение двойного электрического слоя (а) и изменение поверхностного потенциала ϕ в зависимости от расстояния x (б).
 ξ — электрокинетический потенциал (см. ниже)

Знак заряда коллоидной частицы определяется зарядом ионов, адсорбированных агрегатом. На границе раздела коллоидной частицы и диффузного слоя противоионов возникает двойной электрический слой.

Если каким-либо путем заряд коллоидных частиц уменьшить или полностью уничтожить, то диффузный слой разрушается тогда частицы получают возможность слипания и укрупнения, что приведет к понижению устойчивости коллоидной системы.

Процесс укрупнения (слипания) коллоидных частиц, приводящий к образованию осадка, называют *коагуляцией*. Явление осаждения частиц дисперсной фазы под действием силы тяжести называют *седиментацией*. Подбором соответствующего электролита осевшие частицы можно снова зарядить и перевести в коллоидный раствор. Переход осадка в золь называется *пептизацией*.

Явления коагуляции и пептизации связаны с разрушением и образованием двойного электрического слоя (и с гидратацией коллоидных частиц). Двойной электрический слой возникает на поверхности раздела любых фаз, в частности дисперсная частица — раствор, и наиболее четко он обнаруживается при условии ионной (или металлической) структуры вещества дисперсной фазы и электролитной природы дисперсионной среды. Этот слой состоит из потенциалопределяющих ионов, фиксированных на поверхности твердой фазы (дисперсной частицы), и противоположно заряженных ионов — противоионов, находящихся в жидкой фазе. Вследствие наличия двойного электрического слоя между твердой и жидкой фазами возникает разность потенциалов — *поверхностный потенциал* ϕ (рис. 3.31).

Слой противоионов создает размытую, диффузную ионную атмосферу. Концентрация противоионов максимальна вблизи поверхности частиц, покрытой слоем потенциалобразующих ионов, и убывает по мере удаления от границы раздела фаз в глубь раствора.

При относительном перемещении фаз происходит разрыв двойного электрического слоя обычно по диффузному слою, и дисперсная фаза и дисперсионная среда становятся противоположно заряженными. В результате на границе разрыва возникает разность потенциалов, называемая электрокинетическим потенциалом, или ζ (дзета)-потенциалом.

Потенциалы ϕ и ζ — важнейшие характеристики устойчивости дисперсных систем.

При движении мицеллы под действием электрического поля она распадается на две части: ядро (кристаллический агрегат с потенциалопределяющими ионами) перемещается к одному электроду, а противоионы диффузного слоя — к другому. Очень важно, что вместе с гранулами передвигаются молекулы жидкости, составляющие их соляватные оболочки (рис. 3.32). Так как к одному электроду перемещаются только ионы, а к другому — заряженные коллоидные частицы, то количества вещества, выделяющиеся на обоих электродах, сильно различаются.

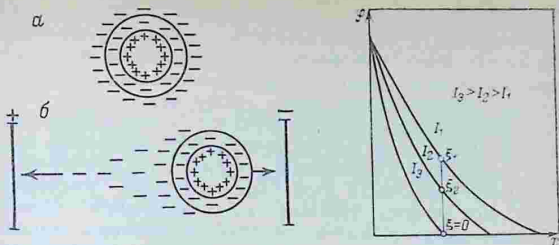


Рис. 3.32. Мицелла золя без воздействия внешнего электрического поля (а) и ее перемещение в электрическом поле (б)

Рис. 3.33. Зависимость ζ -потенциала от ионной силы раствора I

Явление перемещения во внешнем электрическом поле коллоидной частицы называется *электрофорезом*, а перенос жидкой дисперсионной среды — *электроосмосом*. Электрофорез и электроосмос используются не только для исследования дисперсных систем, но и для обезвреживания различных материалов (глины, почвы), для очистки воды, отделения белков, витаминов, аминокислот и т. п.

Значение ζ -потенциала определяется толщиной диффузного слоя, которая зависит от концентрации в растворе не только ионов, входящих в диффузный слой, но и общей концентрации ионов в растворе, т. е. от ионной силы раствора (см § 33). Увеличение концентрации электролита в растворе приводит к сжатию диффузного слоя и уменьшению ζ -потенциала (рис. 3.33). При некотором значении ионной силы раствора I_a электрокинетический потенциал равен нулю. Состояние системы, при котором электрокинетический потенциал становится равным нулю, называется *изоэлектрическим*. В изоэлектрическом или близком к нему состоянии коллоидные системы наименее устойчивы и коагулируют с наибольшей скоростью. Изоэлектрическое состояние определяется по отсутствию передвижения коллоидных частиц в электрическом поле, что свидетельствует об электронейтральности частицы.

Под устойчивостью дисперсных систем понимают способность дисперсной фазы сохранять состояние равномерного распределения в дисперсионной среде. Различают два вида устойчивости — *агрегативную* и *седиментационную* (иногда ее называют кинетической, по скорости осаждения частиц).

Агрегативная устойчивость золя понижается с уменьшением электрокинетического потенциала. Термодинамически все гидрофобные золи неустойчивы. Эта неустойчивость обусловлена

огромной поверхностью дисперсной фазы и ее высокой поверхностной энергией. Состояние вещества с высокоразвитой поверхностью всегда менее устойчиво, чем состояние, в котором его поверхность меньше. Процесс укрупнения частиц при коагуляции связан с образованием новых связей между ними и сопровождается выделением теплоты $Q > 0$ или уменьшением энтальпии $\Delta H < 0$. Укрупнение частиц приводит к увеличению степени порядка в системе и уменьшению энтропии. При самопроизвольном процессе коагуляции изобарный потенциал уменьшается, $\Delta G < 0$, и этот процесс протекает до установления состояния, при котором энтальпийный и энтропийный факторы становятся равными $\Delta H = T\Delta S$, и тогда $\Delta G = 0$. Для процессов образования и разрушения коллоидных систем эти простые положения усложняются рядом побочных факторов. Коагуляция — самопроизвольный процесс, возникающий из-за стремления системы перейти в состояние с более низкой поверхностной энергией и более низким значением изобарного потенциала.

Понижение поверхностной энергии, к которому самопроизвольно стремятся системы, возможно при объединении частиц в агрегаты, однако этот процесс может быть очень медленным. Агрегативная устойчивость, таким образом, включает в себя термодинамический и кинетический факторы.

Процесс пептизации скоагулированного вещества также протекает самопроизвольно. Основными движущими силами пептизации являются образование двойного электрического слоя, адсорбция ионов на частицах и сольватация частиц. Вещества, способствующие переходу осадка в золь — *пептизаторы* — изменяют структуру двойного слоя, увеличивают толщину диффузного слоя, повышают ζ -потенциал, увеличивают степень сольватации частиц и защищают их от слипания. Пептизация протекает с выделением энергии ($\Delta H < 0$) и связана как с увеличением порядка в системе в результате сольватации, так и с его уменьшением вследствие раздробления вещества.

Коагуляция может быть обусловлена различными причинами, наиболее эффективно действие электролитов. Минимальная концентрация электролита в растворе, вызывающая коагуляцию, называется *порогом коагуляции*. Порог коагуляции зависит от природы дисперсной системы, концентрации дисперсной фазы, а также от скорости прибавления электролита, интенсивности перемешивания, присутствия в системе других электролитов и неэлектролитов.

Коагулирующее действие оказывает не весь электролит, а его ион, заряд которого по знаку противоположен заряду коллоидной частицы. По отношению к отрицательно заряженным частицам золь коагулирующая способность катионов (при любом одинаковом анионе) возрастает с увеличением массы катиона:



Коагулирующая способность анионов в зависимости от их массы по отношению к положительно заряженным частицам золей изменяется в противоположном направлении:



Чем выше заряд иона, тем сильнее его коагулирующее действие и тем ниже порог коагуляции. Эмпирически было обнаружено, что коагулирующее действие примерно пропорционально шестой степени заряда иона, т. е. отношение порогов коагуляции для ионов M^+ , M^{2+} , M^{3+} составляет:

$$1 : 1/2^6 : 1/3^6 = 1 : 1/64 : 1/729 = 730 : 11 : 1$$

В зависимости от условий коагуляция может протекать медленно и быстро. *Медленная коагуляция* продолжается часами и сутками, а *быстрая* завершается за секунды и доли секунды. Скорость *быстрой коагуляции* не зависит от природы и концентрации электролита, так как она проходит при $\xi = 0$.

Медленная коагуляция проходит при некотором значении ξ -потенциала и определяется долей эффективных взаимодействий сталкивающихся мицелл. Медленная коагуляция возможна, если кинетическая энергия броуновского движения частиц достаточна для преодоления энергетического барьера расталкивания двух частиц, окруженных ионными атмосферами одинакового заряда (аналогия с энергией активации).

Скорость медленной коагуляции зависит от концентрации электролита, его природы, ионной силы раствора (т. е. является функцией ξ -потенциала), а также от температуры и вязкости среды (т. е. от скорости движения частиц).

В отличие от медленной коагуляции при быстрой коагуляции каждое столкновение частиц является эффективным, так как вследствие $\xi = 0$ силы расталкивания частиц отсутствуют. Скорость быстрой коагуляции описывается уравнением скорости реакции второго порядка:

$$-dn/dt = kn^2$$

где n — число частиц в данный момент времени; k — константа скорости коагуляции.

Отличие процесса быстрой коагуляции от бимолекулярной реакции второго порядка состоит в том, что в химической реакции продукты не влияют на дальнейший ход процесса; при коагуляции слипшиеся частицы продолжают участвовать в процессе, образуя все более крупные и тяжелые частицы. Повышение массы частиц приводит к тому, что они перестают участвовать в броуновском движении и осаждаются на дно сосуда.

Коагуляция коллоидных систем наступает не только под действием электролитов, но и при смешении двух золей с различными знаками зарядов частиц. Это явление называется

взаимной коагуляцией и вызывается нейтрализацией зарядов ионов диффузионных слоев двух видов разноименно заряженных частиц.

Если агрегативная устойчивость коллоидных систем отвечает их способности сохранять постоянными размеры частиц, то седиментационная устойчивость характеризует противодействие осаждению в поле тяготения. Коллоидные частицы участвуют в тепловом (броуновском) движении, что обуславливает их равномерное распределение в достаточно узком слое жидкости. Способность частиц удерживаться во взвешенном состоянии зависит от их размеров, массы, вязкости раствора, различия плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды. Повышение температуры увеличивает скорость броуновского движения частиц, однако при слишком высоких температурах сталкивающиеся частицы разрушают свои защитные оболочки из ионов и молекул растворителя, частицы слипаются, и начинается их седиментация.

Следует отметить, что при одинаковых плотностях дисперсной фазы и дисперсионной среды система сохраняет седиментационную устойчивость, несмотря на большие размеры агрегатов слипшихся частиц.

Устойчивость гидрофобных золей сильно повышается при введении в раствор даже незначительных количеств высокомолекулярных соединений, растворимых в дисперсионной среде (т. е. гидрофильных золей). Например, коагуляцию многих золей замедляют или предотвращают желатин, яичный белок, крахмал и даже сахар (перечислено в порядке уменьшения защитного действия). Это явление, называемое *коллоидной защитой*, объясняется адсорбцией этих веществ на поверхности частиц золя. При этом в результате определенной ориентации групп $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ макромолекул образуются дополнительные устойчивые гидратные оболочки, препятствующие слипанию частиц. Кроме того, возможность электролитической диссоциации по этим группам изменяет (повышает) электрокинетический потенциал, что также способствует защите золя от коагуляции.

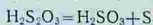
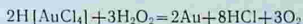
Осадок, полученный коагуляцией, обычно сильно загрязнен примесями. Для промывания его не следует применять чистую воду, так как с удалением посторонних ионов может произойти перезарядка частиц, пептизация и потеря части осажжденного вещества. Поэтому осадки следует промывать растворами электролитов. Наиболее эффективен раствор хлорида аммония, так как при прокаливании осадка хлорид аммония улетучивается.

Рассмотрим методы получения гидрофобных золей. Такие методы перевода веществ в мелкокристаллическое состояние, как охлаждение пересыщенного раствора, выпаривание раство-

рителя, введение в раствор веществ, уменьшающих растворимость вещества, непригодны для синтеза коллоидных систем, так как при этих процессах кристаллические зародыши (агрегаты) образуются без формирования двойного электрического слоя. Любой синтез золя должен включать стадию возникновения электрокинетического потенциала на достаточно малых кристаллических агрегатах.

Наиболее часто для получения золей применяют методы конденсации (укрупнения частиц) и методы диспергирования (измельчения). В химических методах конденсации могут быть использованы следующие реакции.

1. Окислительно-восстановительные реакции, например, для получения гидрозолей металлического золота и серы:



Образующийся в первом процессе электролит HCl стабилизирует частицы золота.

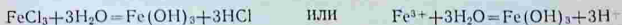
Золь серы без применения стабилизаторов неустойчив. Последняя реакция используется для изучения влияния концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции; о скорости судят по времени появления золя серы определенной плотности.

2. Образование малорастворимых в воде соединений для получения золей сульфата бария и хлорида серебра:



Стабилизация обеспечивается электролитом KCl или находящимся в избытке одним из исходных веществ (большой избыток хлорида калия может перевести AgCl в раствор за счет комплексобразования).

3. Гидролиз, например, этим методом можно получить золь гидроксида железа:



К методу конденсации относится метод замены растворителя, в котором данное вещество менее растворимо.

Диспергирование вещества до коллоидного состояния осуществляют химическими и механическими методами. К химическим методам диспергирования относится пептизация. Например, свежеприготовленный осадок гидроксида железа переходит в золь при обработке большим количеством чистой воды, при добавлении раствора хлорида железа определенной concentra-

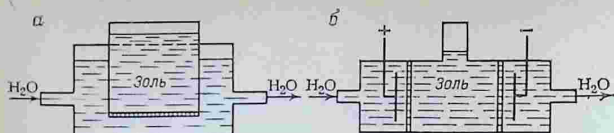


Рис. 3.34. Принципиальная схема диализатора (а) и электродиализатора (б)

ции, достаточной для образования двойного слоя, или при добавлении в раствор поверхностно-активного вещества, например олеата натрия.

Механическое диспергирование твердых веществ проводят дроблением в коллоидных мельницах. Эффективен метод с использованием электрической дуги: под действием высокой температуры электрической дуги металл электродов испаряется, пары, попадая в холодную дисперсионную среду, конденсируются и в тонкодисперсном виде распределяются в ней. Если на холодную поверхность нанести слой двух взаимно не растворяющихся веществ, а затем температуру повысить до расплавления образовавшегося слоя, то кристаллическая коллоидная система (к-к) переходит в жидкую (к-ж или ж-ж).

Очень сложно очистить золи от находящихся в них обычно в больших количествах электролитов. Избыток электролита понижает устойчивость золя, но и не содержащий электролит коллоидный раствор также неустойчив. Для очистки золей обычно проводят диализ, который основан на прохождении частиц (молекул, ионов) низкомолекулярных веществ через полупроницаемую мембрану (пленки из целлофана или коллодия, пленки животного происхождения, пергаментная бумага). Принцип метода очистки золя от электролитов путем диализа состоит в следующем (рис. 3.34, а). Если широкую трубку, нижний конец которой закрыт полупроницаемой мембраной, наполнить золем и трубку погрузить в другой сосуд с чистой, желательной проточной водой, то частицы электролита из золя будут переходить через мембрану в сосуд с водой. На этом основан принцип действия диализаторов.

Следует иметь в виду, что слишком продолжительный и полный диализ может привести к удалению ионов диффузного слоя, что приведет к понижению устойчивости золя.

Метод *электродиализа* обеспечивает более полное и быстрое удаление электролита. Метод состоит в том, что золь помещают в сосуд с двумя полупроницаемыми мембранами (перегородками), рядом с которыми в чистой воде расположены электроды (рис. 3.34, б). Под действием электрического поля ионы электролита проходят через мембраны к соответствующим электродам и уносятся проточной водой. По такому принципу работают электродиализаторы.

Для очистки золей от электролитов применяют также фильтрацию. Для этого золь промывают водой, а затем фильтруют через специальные фильтры с очень малым размером пор. Для ускорения фильтрации процесс проводят или при повышенном давлении над фильтром, или при разрежении за фильтром.

Отделение золь или осадка от раствора электролита часто проводят центрифугированием, т. е. разделением центробежной силой фаз, имеющих различные плотности. После осаждения вещества раствор сливают, осадок взбалтывают в чистой воде и снова подвергают центрифугированию. Такую операцию повторяют многократно.

Методы исследования золей (определение размера, формы и заряда коллоидных частиц) основаны на изучении их особых свойств, в частности оптических, обусловленных гетерогенностью и дисперсностью. Из явлений, возникающих при действии света на золь, наиболее характерно рассеяние света. Это явление проявляется в виде *опалесценции*: при боковом рассмотрении золь, через который проходит световой луч, внутри коллоидной системы наблюдается светящийся конус (явление Тиндалля).

Рассеяние света возможно, если размер коллоидных частиц меньше длины волны проходящего света и показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды различны. Интенсивность светорассеяния резко увеличивается с уменьшением длины световой волны. В рассеянном свете коллоидные растворы имеют синеватый оттенок, а в проходящем — красно-оранжевый. На явлении рассеяния света зольями основаны методы определения их дисперсного состава.

Знак заряда коллоидной частицы может быть определен методом электрофореза и электроосмоса или же очень простым способом по характеру взаимодействия коллоидных частиц с целлюлозой.

В водной среде капилляры целлюлозы заряжаются отрицательно, а находящаяся в них вода — положительно. Следовательно, вдоль полоски фильтровальной бумаги (целлюлоза) по ее капиллярам могут передвигаться только частицы, имеющие тот же заряд, что и целлюлоза, т. е. отрицательно заряженные. Положительно заряженные частицы осаждаются на целлюлозе в самом начале пути. Если в коллоидный раствор поместить конец полоски фильтровальной бумаги и раствор будет перемещаться вдоль нее, то, значит, коллоидные частицы заряжены отрицательно. При исследовании бесцветного коллоидного раствора пропитанную раствором бумагу следует высушить и обработать реактивом, окрашивающим коллоидные частицы.

Подобный капиллярный анализ представляет собой вариант хроматографического анализа на бумаге.

Как уже отмечалось, многие важнейшие свойства коллоидных систем в значительной степени зависят от характера взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды. Свойства лиофобных или гидрофобных золей были обсуждены выше.

Рассмотрим основные признаки различия лиофильных и лиофобных коллоидных систем. Леофильные системы самопроизвольно образуются в жидкостях без участия электролитов или поверхностно-активных веществ. Так, гидрофильные системы образуют желатин и крахмал, которые сначала набухают в воде и затем переходят в раствор; натуральный каучук легко растворим в бензине, а яичный белок — в воде. К лиофильным коллоидным системам относятся растворы мыла в воде.

Леофобные золи с концентрацией дисперсной фазы выше 1% получить не удастся; лиофильные коллоидные системы могут быть очень концентрированными.

Явление мицеллообразования относится только к лиофобным коллоидам.

Заряд частиц лиофильных коллоидов значительно ниже или вообще отсутствует. Заряд на частице лиофильного коллоида изменяется очень легко при прибавлении небольших количеств электролитов. Изменение pH раствора приводит к легкой перезарядке коллоидного раствора. Леофильные коллоиды заряжаются отрицательно, если концентрация водородных ионов меньше, чем в изоэлектрической точке, и наоборот. В изоэлектрическом состоянии лиофильные системы в отличие от лиофобных устойчивы (кроме некоторых белков). В электрическом поле лиофильные коллоиды или не перемещаются, или перемещаются в любом направлении.

Для осаждения лиофильных систем требуются очень большие количества электролитов. Коагуляцию, наступающую при добавлении больших количеств электролитов или дегидратирующих веществ в гидрофильную систему, называют *высаливанием*. При высаливании, а также при испарении растворителя или увеличении концентрации леофильной системы большинство из них превращается в студнеобразные массы — *гели*. Влияние температуры на гелеобразование может быть различным: в некоторых случаях с понижением температуры образуется гель, в других случаях гель разрушается. При выпаривании или охлаждении леофобных зольей получается мелкокристаллическое вещество (в отличие от гелей).

Поверхностное натяжение и вязкость леофобных коллоидных систем близки к тем же характеристикам дисперсионной среды. Леофильные же системы имеют более низкое поверхностное натяжение и более высокую вязкость, чем дисперсионная среда. Электрофорез и электроосмос осуществимы для леофильных систем только в том случае, если их частицы заряжены.

Леофобные коллоидные системы легко обнаруживаются по способности к светорассеянию; у леофильных систем эта способность проявляется слабо.

Принципиальное различие леофильных и леофобных коллоидных систем состоит в их термодинамических свойствах.

Лиофобные золи — гетерогенные микрогетерогенные) системы, и в этом отношении их нельзя относить к истинным растворам. Лиофильные золи — однофазные системы, обладающие многими свойствами истинных растворов. Вследствие высокой поверхностной энергии лиофобные дисперсные системы термодинамически (и кинетически) неустойчивы. Лиофильные коллоиды термодинамически устойчивы. От истинных растворов они отличаются размером частиц и формой (длинные нитеподобные и свернутые в клубок молекулярные структуры).

К лиофильным коллоидным системам относят растворы высокомолекулярных соединений, которые одновременно проявляют и некоторые свойства истинных растворов. Высокомолекулярные соединения принадлежат к другому уровню организации вещества — уровню макромолекул. Таким образом, между лиофильными и лиофобными коллоидными системами имеются не менее принципиальные различия и с точки зрения теории строения вещества.

Четкую границу между лиофильностью или лиофобностью коллоидных систем не всегда можно установить. Так, золь кремниевой кислоты устойчив в изоэлектрическом состоянии. Гидрозоли кремниевых кислот, гидроксидов железа или алюминия при коагуляции удерживают большое количество воды и образуют студнеобразные системы. В то же время студнеобразный крахмал в водной среде при нагревании переходит в золь, обладающий многими свойствами гидрофобных систем. В подобных случаях часто невозможно провести границу между гетерогенной и гомогенной системами, и правило фаз Гиббса оказывается неприменимым. Поэтому для лиофильных коллоидных систем понятия «дисперсной фазы», «дисперсионной среды», «золя» и других условны, в той же мере, как понятие «раствор» для лиофобных систем.

Важным типом коллоидных систем являются *эмульсии* — высокодисперсные системы, в которых дисперсная фаза и дисперсионная среда являются жидкостями. Образование таких систем возможно при нерастворимости или очень ограниченной растворимости одной жидкости в другой. В зависимости от условий каждая из фаз может быть либо дисперсионной средой, либо дисперсной фазой. Например, из масла и воды могут быть получены эмульсии двух типов: «масло в воде» и «вода в масле». Агрегативная устойчивость эмульсий повышается введением специальных веществ — *эмульгаторов*, адсорбирующихся на поверхности капель и препятствующих их слиянию — *коалесценции*.

Эмульсии, как и золи, разделяются на лиофильные, термодинамически устойчивые, и лиофобные, термодинамически неустойчивые, системы, для стабилизации которых необходимы эмульгаторы. Седиментационная устойчивость эмульсий определяется

размером капель и различием в плотностях двух жидких фаз.

Область химической науки, занимающаяся изучением поверхностных явлений и дисперсных систем, называется *коллоидной химией*. Она выделена как самостоятельная научная дисциплина и является примером науки, объединяющей химические и физические методы и подходы для объяснения сущности коллоидных явлений.

В дисперсном состоянии может быть любое вещество неорганического и органического происхождения. Поэтому коллоидная химия представляет собой как бы общую связующую основу многих областей науки.

ГЛАВА 4

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ И РЕАКЦИИ В ТВЕРДЫХ ФАЗАХ

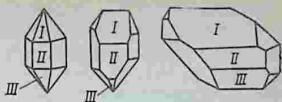
§ 18. СТРОЕНИЕ КРИСТАЛЛА

Наиболее сильное взаимодействие между частицами проявляется в кристаллическом состоянии вещества. Сила этого взаимодействия такова, что частицы образуют определенную пространственную структуру — *кристалл*, в котором они закономерно расположены на фиксированном расстоянии друг от друга. Кристалл ограничен плоскими гранями, которые пересекаются по прямым линиям — ребрам. Углы между гранями обусловлены внутренним строением кристалла и зависят от типа химической связи между частицами, от ее энергии, углов и числа связей между частицами. Существование кристаллов является следствием исключительно высокого порядка в расположении частиц, составляющих кристалл.

Внешняя форма кристаллов одного и того же вещества может быть различной, но если все углы между гранями равны, можно предположить, что кристаллы имеют одинаковый состав. Различие в формах кристаллов одного и того же вещества обусловлено тем, что кристаллы формируются в условиях неравных скоростей роста граней.

На рис. 4.1 показаны некоторые возможные формы кристаллов кварца, образованные сочетанием призмы с двумя шестигранными пирамидами. Символами *I*, *II* и *III* обозначены грани, углы между которыми одинаковы. Все кристаллы кварца можно сделать совершенно одинаковыми путем шлифования на оп-

Рис. 4.1. Некоторые формы кристаллов кварца



ределенную глубину различных граней по параллельным плоскостям.

Наличие у кристаллов граней и постоянство углов между ними свидетельствуют о том, что структура кристалла образована частицами, расположенными на строго определенных расстояниях друг от друга. Пространственная совокупность частиц в структуре твердого тела образует *кристаллическую решетку* — присущее кристаллу периодически повторяющееся в трех измерениях правильное расположение частиц (атомов, ионов, молекул). Кристаллическая решетка — это математическое (геометрическое) понятие; оно может быть определено как группа точек, получающихся при взаимном трехкратном пересечении в пространстве плоскостей трех семейств, причем все плоскости каждого семейства параллельны и равноудалены друг от друга.

Точки пересечения всех трех семейств плоскостей называются *узлами* кристаллической решетки, а точки, расположенные между узлами на равном от них расстоянии, — *междоузлиями*.

Весь объем кристалла делится тремя семействами параллельных плоскостей на параллелепипеды, называемые *элементарными ячейками*. Именно правильная и периодическая повторяемость расположения частиц в структуре кристалла позволяет представить решетку в виде множества элементарных ячеек.

Элементарная ячейка — наименьший объем кристаллической решетки, с помощью которой можно построить (мысленно) всю структуру кристалла путем последовательного приложения таких ячеек друг к другу в трех пространственных направлениях, т. е. путем параллельного переноса (трансляции) ячейки в трех направлениях (рис. 4.2). Для описания кристаллической решетки достаточно знать расположение частиц в элементарной ячейке, которое характеризуется ее параметрами. Параметры элементарной ячейки включают длины ее ребер — *периоды идентичности*, или *периоды решетки*, a , b , c и углы между ребрами, α , β , γ . Число частиц, непосредственно окружающих данную частицу в кристаллической решетке и расположенных на ближайших и одинаковых расстояниях от центральной частицы, — это ее *координационное число*.

Многие свойства кристаллов (механические, оптические, электрические, магнитные и др.) зависят от направления их измерения. Проявление неодинаковых физических свойств кристалла по его разным направлениям называется *анизотропией*. Анизотропия вызвана тем, что внешнее воздействие на кристалл осуществляется через различное число узлов кристаллической

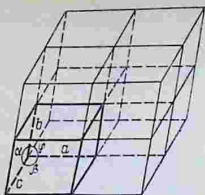


Рис. 4.2. Схема построения структуры кристалла из элементарных ячеек

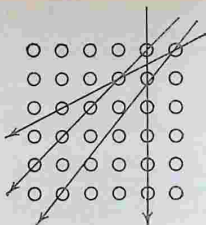


Рис. 4.3. Схема, поясняющая причину анизотропии кристалла.

Стрелки показывают направления внешнего воздействия на кристалл

решетки, которое определяется направлением воздействия (рис. 4.3). Количественные характеристики механических, оптических, электрических, магнитных свойств анизотропных веществ зависят от направления измерения и меняются при повороте тела. У аморфных веществ, газов и большинства жидкостей свойства одинаковы во всех направлениях, т. е. они *изотропны*.

Анизотропными могут быть некоторые жидкости (жидкие кристаллы, см. ниже). Ряд твердых веществ под действием электрических или магнитных полей, а также после механических воздействий (удары, ковка) становятся анизотропными.

Изучение анизотропии кристаллов дает ценные сведения об их внутреннем строении и характере связей. Проявление веществом анизотропии доказывает, что его структура представлена правильным пространственным расположением частиц.

Типичным примером вещества с ярко выраженной анизотропией является графит. Кристаллическая структура графита представлена параллельными слоями атомов углерода. Все углы между связями равны 120°C (sp^2 -гибридизация орбиталей атомов углерода). Энергия связи между атомами в слое ≈ 168 Дж/моль; слои связаны силами Ван-дер-Ваальса с энергией связи в десять раз более слабой (≈ 17 Дж/моль). Это и является причиной особых механических свойств графита — легкости скольжения слоев относительно друг друга и смазочных (мажущих) его качеств.

При нагревании графита до $\approx 430^\circ\text{C}$ происходит сжатие кристалла по направлению, параллельному слоям, а при более высоких температурах — расширение. При нагревании кристалл расширяется по направлению, перпендикулярному слоям, причем в 20 раз сильнее, чем в направлении слоев.

Теплопроводность вдоль слоев в пять раз выше по сравнению с теплопроводностью в перпендикулярном направлении.

Электропроводность в направлении слоя, т. е. вдоль плоскостей перекрывания π -орбиталей, близка к металлической и в сотни раз больше электропроводности в перпендикулярном направлении.

Магнитная восприимчивость диамагнитного графита в направлении вдоль слоев примерно в 50 раз выше, чем в перпендикулярном направлении.

По природе входящих в состав кристалла частиц и по типу химической связи кристаллические решетки подразделяются на молекулярные, ионные, атомные (ковалентные) и металлические. В узлах *молекулярных решеток* располагаются молекулы вещества. Вещества, имеющие молекулярные решетки, обычно имеют низкие температуры плавления и кипения, высокое давление насыщенного пара. К такого типа веществам относятся, например, твердые H_2 , O_2 , N_2 , галогены, CO_2 , все благородные газы (хотя они одноатомны) и многие органические вещества. Кристаллические Ag и I_2 имеют одинаковые решетки (рис. 4.4). Координационное число для атома аргона равно 12. Связь между частицами в решетке осуществляется силами Ван-дер-Ваальса.

В узлах *ионных решеток* находятся ионы противоположных зарядов. Связь между частицами осуществляется за счет электростатических сил притяжения, хотя может налагаться и сила взаимодействия перекрывающихся орбиталей. Ионные кристаллы отличаются высокой температурой плавления. Такую решетку имеют кристаллы $NaCl$ с координационным числом натрия 6 и $CsCl$ с координационным числом цезия 8 (рис. 4.5). Как правило, для хлоридов щелочных металлов при переходе вниз по подгруппе элементов их координационные числа возрастают. В узлах кристаллической решетки могут находиться не только простые ионы, но и сложные, например, как в кристаллах NH_4NO_3 и $(NH_4)_2SO_4$.

В узлах *атомной решетки* располагаются атомы, связанные друг с другом ковалентной связью. Вещества с такого типа решетками имеют высокую температуру плавления и низкое давление насыщенного пара. Характерным примером является алмаз, в кристаллической решетке которого все междъядерные

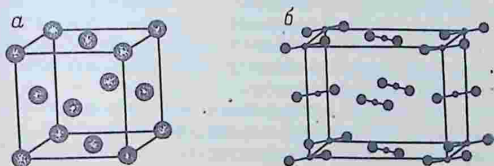


Рис. 4.4. Молекулярная решетка кристаллов аргона (а) и иода (б)

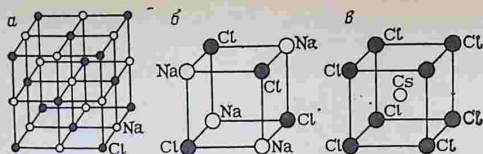


Рис. 4.5. Ионная решетка кристалла хлорида натрия (а) и его элементарная ячейка (б) и кристалла хлорида цезия (в)

расстояния и все углы между связями равны. Это обуславливает его очень низкую энтропию и как следствие — высокую твердость.

Металлическая решетка является разновидностью атомной и отличается тем, что в ее узлах находятся атомы и положительно заряженные ионы (катионы). В пространстве между узлами перемещаются электроны, обеспечивающие электронейтральность вещества. Эти подвижные электроны придают металлам характерные свойства: металлический блеск, высокие электропроводность и теплопроводность, пластичность и др. На рис. 4.6 изображена элементарная ячейка металлического натрия, координационное число атома натрия равно 8.

Классификация кристаллов по типу связи основана на изучении электропроводности, теплопроводности, температуры плавления, теплоемкости, состава продуктов разложения кристалла и продуктов реакций с другими веществами.

Существует классификация кристаллических структур, критерием которой служит характер междъядерных расстояний между частицами. По этой классификации выделяют следующие структуры: координационные, цепные, ленточные, слоистые, островные и смешанные.

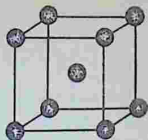
Координационными называются кристаллические решетки, в которых каждая частица окружена частицами, находящимися от нее на равных расстояниях и связанных одинаковой по типу и прочности химической связью. К координационным структурам относятся структуры NaCl, CsCl, металлов, алмаза и др.

Цепные структуры образуются, если действие прочной химической связи распространяется между атомами или группами атомов вдоль некоторого направления. Таким образом, каждая частица связана наиболее прочно только с двумя другими. Таковы зигзагообразные молекулярные структуры селена и теллура, некоторые силикаты. Между собой цепи атомов связаны слабыми силами Ван-дер-Ваальса.

Цепи, соединенные поперечными связями, образуют ленты. Известны ленточные структуры среди силикатов.

Дальнейшее соединение в плоскости ленточных структур приводит к формированию слоистых структур. Эти структуры также

Рис. 4.6. Атомная решетка кристалла натрия



характерны для силикатов. Ярко выраженной слоистой структурой обладает графит, слои атомов углерода в котором также связаны силами Ван-дер-Ваальса. Межъядерные расстояния в слое значительно меньше межъядерно-го расстояния между слоями.

Островные кристаллические структуры содержат «островки» — группы из ограниченного числа частиц. Внутри «островка» химические связи прочнее и короче, чем между «островками». Островные структуры имеют силикаты. К этому типу структур относят также кристаллы, в узлах кристаллической решетки которых находятся молекулы, сложные и комплексные ионы. Например, в кристаллах $K_4[Fe(CN)_6]$ роль «островков» играют ионы $[Fe(CN)_6]^{4-}$. К островной можно причислить структуру кристаллического нода.

В смешанных структурах обнаруживаются две или более выше рассмотренных структур.

В зависимости от внешних условий (температура, давление) некоторые вещества способны существовать в нескольких состояниях с различной кристаллической структурой, называемых *полиморфными модификациями*. Так, графит и алмаз — полиморфные модификации углерода, серое и белое олово — модификации металлического олова, арагонит и кальцит — полиморфные модификации карбоната кальция $CaCO_3$.

Полиморфные модификации обычно обозначают буквами греческого алфавита α , β , γ , δ и т. д. в порядке повышения температурного интервала существования модификации. Например, серое олово, устойчивое ниже $286,4\text{ K}$ ($13,2^\circ\text{C}$), обозначают как α -Sn, а белое олово, устойчивое выше этой температуры, — β -Sn.

Структура решетки низкотемпературного серого олова (α -Sn) такая же, как и у алмаза, но со значительно бóльшим межъядерным расстоянием, $a=0,646\text{ нм}$ (у алмаза $a=0,154\text{ нм}$). Белое олово (β -Sn) имеет кристаллическую решетку, которая получается от предыдущей сжатием вдоль одного направления.

Часто обнаруживается, что два вещества образуют кристаллы одинаковой формы и структуры. Такое явление называют *изоморфизмом*. Например, кристаллы $NaNO_3$ и $CaCO_3$ близки по форме и межъядерным расстояниям, но различаются по другим свойствам. Обычно понятие изоморфизма используется для описания явления образования кристаллических фаз переменного состава вследствие взаимной замещаемости частиц (атомов, молекул, групп) в узлах кристаллической решетки. Это явление правильнее называть замещением или растворением. Например, в кристаллической структуре KCl хлорид-ионы могут быть заме-

щены на бромид-ионы, а в структуре КВг бромид-ионы — на хлорид-ионы, при этом могут образоваться кристаллы состава KCl_xBr_{1-x} с $0 \leq x \leq 1$.

Многие изоморфные вещества обладают способностью кристаллизоваться совместно с образованием общей кристаллической решетки, узлы которой заняты различными частицами. Такого типа кристаллы переменного состава называют смешанными кристаллами (или *твердыми растворами замещения*). Например, карбонаты марганца и магния $MnCO_3$ и $MgCO_3$ изоморфны и при совместной кристаллизации образуют кристаллы $Mn_{1-x}Mg_xCO_3$.

Явление изоморфизма проявляется, если однотипен молекулярный (формульный) состав веществ, элементарные ячейки имеют аналогичное строение и близкие размеры, а радиусы ионов отличаются не более чем на 10—15% и их заряды одинаковы. Последнее требование иногда необязательно.

Осадок $BaSO_4$, выпадающий из раствора, содержащего $KMnO_4$, имеет красную окраску, которая не исчезает при промывании осадка водой, т. е. $KMnO_4$ распределен не на поверхности кристаллов $BaSO_4$, а внутри их. Следовательно, $BaSO_4$ и $KMnO_4$ образуют смешанные кристаллы. Действительно, $KMnO_4$ изоморфен $BaSO_4$, хотя по химическим свойствам обе соли имеют мало общих признаков и заряды катионов и анионов в обеих солях различны. Однако ионные радиусы довольно близки: $R_{Ba^{2+}} = 0,143$, $R_{K^+} = 0,133$, $R_{SO_4^{2-}} = 0,230$, $R_{MnO_4^-} = 0,240$ нм. Но основная причина проявления изоморфизма состоит в том, что расстояния катион — анион в кристаллах обеих солей одинаковы:

$$Ba^{2+} - SO_4^{2-} \quad d = 0,143 + 0,230 = 0,373 \text{ нм}$$

$$K^+ - MnO_4^- \quad d = 0,133 + 0,240 = 0,373 \text{ нм}$$

В свою очередь, $BaSO_4$ изоморфен $K[BF_4]$, в результате чего возможно образование изоморфных составов в системе $KMnO_4 - BaSO_4 - K[BF_4]$.

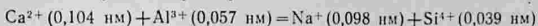
Близость значений радиусов ионов приводит к тому, что часто изоморфными оказываются кристаллы с катионами элементов, расположенных по диагонали в Периодической системе, например $Li^+ - Mg^{2+}$, $Na^+ - Ca^{2+}$, $Be^{2+} - Al^{3+}$. Еще более интересно явление, когда два одинаковых иона замещаются одновременно на два разных иона, но так, что сумма радиусов замещающих ионов примерно совпадает с удвоенным радиусом замещаемого иона, а суммарный заряд ионов сохраняется:

$$2Ca^{2+} (1,04 \text{ нм}) = Na^+ (0,098 \text{ нм}) + La^{3+} (0,104 \text{ нм})$$

$$2Ti^{4+} (0,064 \text{ нм}) = Fe^{3+} (0,067 \text{ нм}) + Nb^{5+} (0,066 \text{ нм})$$

В некоторых минералах, содержащих Na, Ca, Al и Si, возможно одновременное замещение кальция и алюминия на

натрий и кремний с сохранением суммарного заряда ионов, но с изменением сумм их радиусов:

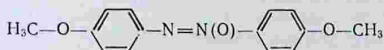


Такое явление объясняется тем, что замещение алюминия и кремния происходит в группах AlO_4^{5-} и SiO_4^{4-} , которые близки по размерам.

В истории определения атомных масс элементов немалую роль сыграл изоморфизм, позволивший предсказать валентность изучаемого элемента и далее по значению его эквивалентной массы (молекулярной массы эквивалента) вычислить атомную массу. Так, оказалось, что соли гольмия и тулия кристаллизуются совместно с солями некоторых трехвалентных элементов. Отсюда был сделан вывод о трехвалентности гольмия и тулия и установлены их атомные массы.

Изоморфное замещение — это процесс образования твердых растворов замещения. Твердые растворы другого типа — *растворы внедрения* — образуются, если радиусы внедряющихся атомов или ионов сильно различаются, а размеры пустот между узлами решетки близки к размерам внедряющегося атома. Это значит, что размер внедряющихся атомов должен быть меньше размеров атомов основной кристаллической решетки (обычно не более 0,6 от размеров атома растворяемого вещества).

Некоторые вещества способны существовать в состоянии, промежуточном между жидким и кристаллическим, они образуют так называемые *жидкие кристаллы*. Жидкие кристаллы обладают одновременно рядом свойств жидкости, например, текучестью, и кристалла, например анизотропией. Жидкокристаллическое состояние обнаруживается в определенном температурном интервале, ниже которого вещества ведут себя как кристаллы, а выше — как жидкости. Жидкие кристаллы образуют органические вещества, молекулы которых имеют форму палочек, вытянутых пластинок и дисков. Например, *n*-азоксианизол



проявляет жидкокристаллическое состояние между 114 и 135°C.

Повышенный порядок в расположении молекул у жидких кристаллов обусловлен особым строением молекул, способных взаимодействовать боковыми частями, что приводит к взаимной ориентации молекул. В зависимости от типа ориентации молекул жидкие кристаллы разделяются на несколько групп.

Обсудим строение жидких кристаллов, построенных из палочкообразных молекул (рис. 4.7). У *нематических* жидких кристаллов оси молекул ориентированы с небольшими отклонениями вдоль некоторого направления (рис. 4.7, а). У *холестерических* жидких кристаллов оси молекул ориентиро-

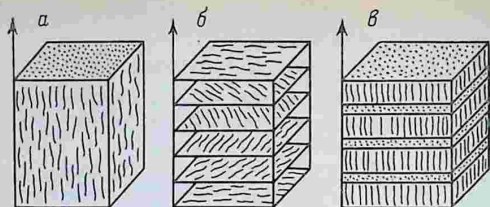


Рис. 4.7. Строение жидких кристаллов:
а — нематических; *б* — холестерических; *в* — смектических

ваны не во всем объеме кристалла, как у нематических кристаллов, а только в плоскостях (рис. 4.7, б). Направление ориентации молекул в двух соседних плоскостях различается на небольшой угол ($0,5^\circ$), поэтому при переходе от одного слоя молекул к другому молекулы поворачиваются подобно винту. В слое молекулы перемещаются, сохраняя взаимную ориентацию, т. е. в плоскости жидкий кристалл ведет себя как жидкость. Холестерическое состояние является по степени упорядочения промежуточным между нематическим и наиболее упорядоченным — смектическим состоянием. У смектических жидких кристаллов (рис. 4.7, в) оси молекул ориентированы одинаково во всем объеме, но в дополнение к этому молекулы расположены слоями. Молекулы этого типа кристаллов в середине имеют циклическую группу атомов, и взаимодействие групп приводит к параллельной укладке молекул и образованию слоев.

Некоторые жидкие кристаллы могут находиться и в смектическом, и в нематическом состояниях. Фазовые превращения таких веществ из кристаллического состояния в жидкое при повышении температуры проходят по схеме: кристалл → смектическая фаза → нематическая фаза → жидкость. Все эти превращения — фазовые переходы первого рода, сопровождающиеся изменением внутренней энергии, плотности и энтропии системы. Энтальпия перехода жидкого кристалла в жидкость в десятки раз меньше энтальпии плавления, а энтальпия перехода смектической фазы в нематическую еще меньше.

Вследствие низкой энергии связи между ориентированными молекулами жидкие кристаллы легко изменяют свою структуру под действием электрических и магнитных полей, света, давления, температуры. Время отклика на внешнее воздействие может составлять $1 \cdot 10^{-4}$ с. Благодаря таким свойствам жидкие кристаллы нашли широкое применение в индикаторных устройствах электронных часов и микрокалькуляторов, дисплеях и телевизионных экранах. Обнаружено каталитическое действие жидкокристаллической среды — ориентация молекул в структуре

жидкого кристалла способствует взаимной ориентации реагирующих молекул.

Делаются попытки объяснить некоторые процессы, протекающие в живых организмах с помощью теории жидких кристаллов. Протоплазма живой клетки по ряду свойств близка к жидкокристаллическому состоянию. Распространение импульса возбуждения по нерву может быть описано переходами различных жидкокристаллических состояний. Возникновение жизни на уровне самосборки надмолекулярных структур, возможно, по своему механизму близко к образованию жидкокристаллических структур.

§ 19. ТЕПЛОЕМКОСТЬ КРИСТАЛЛОВ. ТРЕТИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

В кристаллических веществах кинетическая энергия поступательного и вращательного движения частиц пренебрежимо мала в отличие от энергии этих видов движения в жидком и тем более газовом состояниях. В кристаллической решетке частицы могут совершать лишь колебательное движение около средних (равновесных) положений. Поэтому большая часть подводимой к кристаллу теплоты при его нагревании расходуется на усиление колебательных движений частиц. Это приводит к иной, чем у газов, зависимости теплоемкости кристаллов от температуры.

Рассмотрим процесс нагревания кристалла простого вещества, например металла, кристаллическая решетка которого состоит из атомов только одного вида. Колебательные движения атомов можно разложить по трем взаимно перпендикулярным направлениям и считать, что в структуре кристалла атом имеет только три степени свободы движения и подводимая при нагревании энергия равномерно распределяется по этим трем степеням свободы (не следует путать со степенями свободы в правиле фаз Гиббса).

Как следует из кинетической теории газов, изохорная теплоемкость одноатомного газа, частицы которого совершают только поступательное движение, равна $C_V = \frac{3}{2}R$ (где R — универсальная газовая постоянная).

В отличие от движения газовой молекулы атом в кристаллической решетке, смещаясь со своего положения, снова возвращается в прежнее положение, перемещаясь при этом в противоположном направлении. Поэтому, несмотря на то что атом имеет только три степени свободы колебательного движения, каждая степень свободы должна дважды входить в расчет изохорной теплоемкости. Из этого следует, что для кристалла с атомной решеткой:

$$C_V = 2 \cdot \frac{3}{2}R = 3R = 3 \cdot 8,314 = 24,94 \approx 25 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}$$

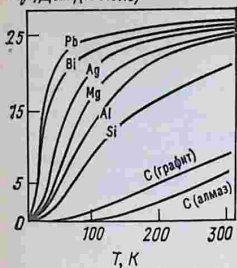
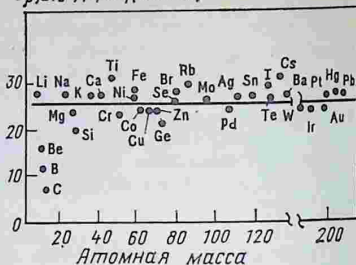
$C_V, \text{Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$

 $C_p, 273, \text{Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$


Рис. 4.8. Зависимость изохорной теплоемкости от температуры для простых кристаллических веществ

Рис. 4.9. Изобарная теплоемкость металлов

Таким образом, изохорная теплоемкость кристалла простого вещества должна быть равна 25 Дж/(К·моль). Это правило соблюдается только при достаточно высоких температурах для многих металлов, начиная с четвертого периода системы элементов. Для неметаллов и металлов с небольшими атомными массами и при температурах ниже комнатной C_V отклоняется от этого значения (рис. 4.8). Чем больше атомная масса элемента, тем при более низкой температуре достигается теоретическое значение теплоемкости. Теплоемкость алмаза не достигает этого значения даже при 1200 °С.

Интересно отметить, что графит отличается от алмаза проявлением некоторых металлических свойств, и его кривая температурной зависимости теплоемкости лежит выше соответствующей кривой для алмаза. Обычно, если вещество образует несколько полиморфных модификаций, наиболее плотная из них имеет наименьшую энтропию и теплоемкость.

Так как нагревание твердого тела не сопровождается таким большим изменением объема (при $p = \text{const}$), как у газов, изобарные и изохорные теплоемкости твердых веществ различаются незначительно, и для металлов разность между этими величинами составляет $\approx 0,84$ Дж/(К·моль), т. е.

$$C_p = 24,94 + 0,84 = 25,78 \approx 26 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$$

Это отражено в эмпирическом правиле Дюлонга и Пти (1819 г.), согласно которому молярная изобарная теплоемкость при комнатной и более высоких температурах для кристаллических металлов одинакова и равна ≈ 26 Дж/(К·моль). Число 26 является средним из значений теплоемкости различных ме-

таллов, которые укладываются в интервале 22—31 Дж/(К·моль) (рис. 4.9).

Молярная теплоемкость равна произведению удельной теплоемкости [в Дж/(К·г)] на атомную массу. Поэтому из правила Дюлонга и Пти следует, что, определив удельную теплоемкость простого вещества $C_{уд}$ и разделив число 26 на ее значение, получим величину, близкую к атомной массе элемента A_r :

$$A_r = 26/C_{уд} \quad (4.1)$$

Чтобы установить точную атомную массу элемента, нужно знать его молярную массу (эквивалентную массу), которую можно определить точно экспериментальным путем. Атомная масса элемента равна его эквивалентной массе, умноженной на валентность. Разделив на эквивалентную массу атомную массу, определенную из удельной теплоемкости по правилу Дюлонга и Пти, и округлив полученное частное до целого числа, можно установить валентность элемента. Умножив эквивалентную массу на валентность, получим точное значение атомной массы.

Описанный прием позволил Д. И. Менделееву найти положение индия в Периодической системе элементов. Считалось, что атомная масса индия равна 75,4, а его эквивалентная масса — 37,7. Следовательно, атомная масса индия могла быть равной произведению эквивалентной массы на небольшое целое число (валентность): 37,7; 75,4; 113,1 или 150,8. Удельная теплоемкость индия равна 0,230 Дж/(К·г), откуда приблизительное значение атомной массы индия равно $A_r \approx 26/0,230 = 113$.

По известным значениям атомной и эквивалентной массы определяется валентность элемента: $113/37,7 = 3$.

Теперь по точному значению эквивалентной массы и валентности можно вычислить точное значение атомной массы элемента: $37,7 \cdot 3 = 113,1$ (современное значение атомной массы индия равно 114,8). Исходя из результата такого расчета, Д. И. Менделеев поместил индий на свободное место с порядковым номером 49 в Периодической системе.

При понижении температуры теплоемкости всех веществ уменьшаются, так как при этом ослабевают колебательные движения атомов в кристаллической решетке. Следовательно, степень порядка в системе возрастает и энтропия понижается. Рассмотрим, каков предел понижения теплоемкости, роста степени порядка и уменьшения энтропии и при какой температуре этот предел достигается.

Энтропия связана с вероятностью состояния системы соотношением:

$$S = R \ln W \quad (4.2)$$

Вблизи абсолютного нуля система переходит в состояние с наименьшей энергией. В этом состоянии прекращаются все виды движения атомов и молекул. Состояний с наименьшей энергией не может быть больше одного, поэтому вероятность существования такого состояния при 0 К равна единице. Следовательно, стандартная энтропия системы при абсолютном нуле составляет:

$$S_0^\circ = R \ln W = R \ln 1 = 0$$

Энтропия идеального (совершенного) кристалла при 0 К равна нулю. Это есть сущность *третьего закона термодинамики*.

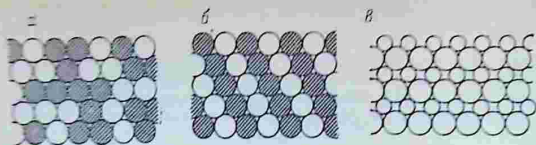


Рис. 4.10. Схема расположения атомов двух типов в кристаллической решетке: а — беспорядочное расположение; б — чередование атомов; в — послойное расположение

При 0 К система находится в состоянии абсолютного порядка. Однако это представление идеализировано, так как создаваемые тепловым движением молекул несовершенства кристаллической решетки сохраняются, как бы «замораживаются» при низких температурах, и вносят вклад в энтропию, поэтому она не равна точно нулю при 0 К.

Другая, более важная причина неравенства нулю энтропии некоторых веществ при абсолютном нуле заключается в следующем. В кристаллической решетке простых веществ, например металлов, кислорода, галогенов, частицы располагаются регулярно и каждая частица находится в окружении одного и того же числа соседних частиц. При охлаждении до 0 К энтропия таких веществ действительно стремится к нулю.

В кристаллах веществ, молекулы которых состоят из атомов двух видов, может быть различное взаимное расположение атомов. Атомы двух видов могут располагаться совершенно беспорядочно по отношению друг к другу или же строго чередуясь (рис. 4.10). Для большинства таких веществ характерно именно второе расположение атомов. Например, в кристалле иодоводорода HI иодид-ион по размерам значительно превосходит ион водорода и кристаллическая решетка, по-видимому, должна состоять из слоев молекул, подобных указанным на рис. 4.10, в. Обмен атомами (ионами) в отдельных узлах решетки кристалла невозможен при различных размерах атомов. В кристалле фтороводорода размерный фактор делает вероятным обмен между ионами F^- и H^+ , однако этого не происходит, так как ион водорода обладает значительными валентными силами, оставшимися не использованными полностью после взаимодействия с атомом фтора, и за счет этих сил (водородная связь) каждый ион водорода окружен фторид-ионами. Поэтому в кристаллической решетке веществ типа галогенидов при абсолютном нуле проявляется максимальный порядок в расположении атомов и $S^0_0 = 0$, что и подтверждается экспериментально.

Если кристалл состоит из двухатомных молекул, атомы которых близки по размерам, и при образовании молекулы валентные силы каждого атома полностью затрачиваются на формирование связи с другим атомом, дополнительное взаи-

модействие с атомами крайне мало, и молекулы такого вещества ориентируются беспорядочно в кристаллической решетке. К числу таких веществ относится оксид углерода CO, молекулы которого образуют кристаллическую структуру с беспорядочным расположением атомов C и O:



Если бы молекулы распределялись в кристалле в порядке чередования атомов углерода и кислорода



то такое состояние могло быть только одним и энтропия при 0 К равнялась бы нулю.

Предположим, кристалл оксида углерода составляет 1 моль вещества, т. е. состоит из N_A молекул. По теории вероятности число возможностей W беспорядочного расположения молекул равно $W=2^{N_A}$ и $S=k_B \ln 2^{N_A}=k_B N_A \ln 2=R \ln 2=5,76 \text{ Дж}/(\text{К} \times \times \text{моль})$.

Таким образом, при полном порядке расположения молекул оксида углерода CO и при полном беспорядке в расположении молекул энтропия совершенного и реального кристаллов соответственно равна $S_0^\circ=0$ и $S_0^\circ=5,76 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$. Экспериментальное определение дает значение 4,6 Дж/(К·моль), хорошо согласующееся с рассчитанным.

В кристалле оксида углерода большинство молекул беспорядочно распределено по отношению друг к другу. В то же время тот факт, что энтропия оксида углерода не достигает значения 5,76 Дж/(К·моль) при 0 К, свидетельствует о некоторой доле упорядоченности, обусловленной небольшим различием в размерах атомов и некоторым взаимодействием атомов углерода и кислорода соседних молекул.

При несимметричном распределении связей в молекуле вещества число способов расположения молекул в кристаллической решетке также больше единицы. Так, в молекуле воды связи O—H находятся под углом 105° , это приводит к тому, что для воды $S_0^\circ \approx 4 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$.

Значительной энтропией обладает водород. Это объясняется тем, что при нормальных условиях водород состоит из двух изомеров (орто- и параводорода), отличающихся направлением ядерных спинов.

Очень важно, чтобы значение энтропии отвечало равновесному состоянию вещества при 0 К. Из-за эффекта «замораживания» в расположении частиц добиться такого состояния практически невозможно. Поэтому избыточная энтропия особенно велика у твердых веществ, полученных переохлаждением жидкости и не успевших закристаллизоваться. Так, для стеклообразного кварца энтропия может равняться 4,2 Дж/(К·моль),

еще выше она у органических веществ, например у аморфного глицерина, $S^{\circ}_0 = 19,3$ Дж/(К·моль).

Так как при абсолютном нуле энтропия чистого идеального кристалла равна нулю, то, значит, имеется нуль отсчета значения энтропии, и можно вычислить эту величину при любой другой температуре. Для этого нужно иметь данные о температурной зависимости теплоемкости вещества (от абсолютного нуля до интересующей нас температуры).

§ 20. ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Кристаллическое состояние вещества характеризуется строго закономерным, периодически повторяющимся расположением всех атомов в решетке кристалла. Кристалл с таким идеальным расположением атомов называется *совершенным*. В реальном кристалле всегда обнаруживаются отклонения и нарушения идеального расположения атомов. Эти нарушения называются несовершенствами, или *дефектами*, кристаллической структуры.

Из третьего закона термодинамики следует, что только при абсолютном нуле кристаллическая решетка не имеет дефектов, так как при 0 К энтропия кристалла равна нулю, т. е. кристалл обладает максимально возможной степенью порядка.

В кристаллической решетке атомы не фиксированы абсолютно жестко, а совершают колебательные движения. Затратив некоторую работу, например подводя теплоту путем нагревания вещества, можно сместить атом на некоторое расстояние от его обычного (равновесного) положения. Это приведет к увеличению кинетической энергии атома. Между собой атомы непрерывно обмениваются кинетической энергией, и возможно такое состояние, когда один какой-либо атом случайно приобретает от своих соседей повышенную кинетическую энергию, достаточную для того, чтобы сместиться из своего места в решетке (узла) и расположиться в промежутке между атомами (в междоузлии). Для такого смещения требуется довольно значительное количество энергии, которое затрачивается на разрыв связей, соединяющих этот атом с ближайшими соседями, затем на то, чтобы раздвинуть эти соседние атомы для создания достаточно широкого прохода, а также раздвинуть атомы, окружающие междоузлие, чтобы атом мог внедриться в него (рис. 4.11, а). Узел решетки, занятый ранее атомом и оставшийся пустым в результате смещения атома в междоузлие, называется *вакансией*. Система из вакансии и атома в междоузлии носит название *дефекта по Френкелю*.

Минимальное количество энергии, необходимое для смещения атома из его регулярного узла в решетке в междоузлие, составляет энергию активации образования дефекта по Френкелю (рис. 4.12). Из рисунка видно, что положение атома в

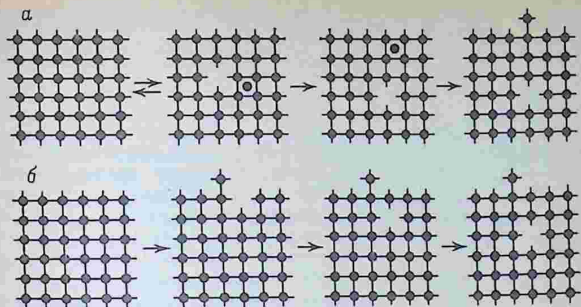


Рис. 4.11. Схема образования дефектов по Френкелю (а) и по Шоттки (б) в кристаллической решетке простого вещества

междоузлии неустойчиво, так как атом обладает повышенным запасом энергии по сравнению с тем энергетическим запасом, которым обладают атомы в регулярных узлах решетки. Поэтому атом, попавший в междоузлие, стремится занять свое прежнее положение, для чего ему требуется значительно меньшая энергия активации $E'_{\text{акт}}$. Процесс образования дефекта по Френкелю может быть записан в виде уравнения:



Может быть так, что атом, попавший в междоузлие, раздвигая окружающие его атомы, начнет перемещаться по кристаллической решетке. Путь атома может быть совершенно беспорядочным, но, подойдя к поверхности кристалла, атом будет стремиться удержаться на ней (рис. 4.11, б). Вакансия также не остается на одном месте, а непрерывно перемещается по узлам кристаллической решетки. Перемещение вакансии есть не что иное, как перескок одного из окружающих атомов на ее место, т. е. взаимный обмен положениями атома и вакансии.

Если атомы, находящиеся в междоузлиях, стремятся перейти на поверхность кристалла, то вакансии, наоборот, стремятся быть внутри кристалла. Образованию вакансий, как и других дефектов, благоприятствует тенденция всех систем к переходу в состояние с большей степенью беспорядка или большей энтропией.

Рассмотренный механизм образования дефектов в решетке кристалла простого вещества представляется на первый взгляд единственно возможным. Однако возможен другой механизм образования вакансий, энергетически более выгодный, который заключается в том, что атом перемещается на поверхность кри-

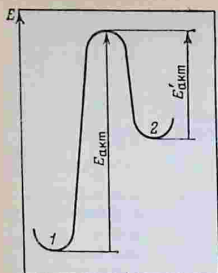


Рис. 4.12. Энергия активации образования дефекта по Френкелю:

1 и 2 — энергетические уровни, отвечающие положению атома в узле кристаллической решетки и в междоузлии

сталла в результате тепловых колебаний. Освободившееся место занимает атом из более глубокого слоя, на месте которого и возникает вакансия. Для того чтобы атом мог перейти на поверхность кристалла, требуется разорвать меньше связей, и поэтому энергия активации этого процесса ниже.

Появившаяся вакансия перемещается в глубь кристалла.

Вакансия, образовавшаяся по этому механизму, называется *дефектом по Шоттки*. В кристаллах металлов энергетически более выгодные дефекты по Шоттки, хотя возможно одновременное возникновение дефектов по Шоттки и Френкелю, однако дефектов по Френкелю формируется настолько мало, что их можно не учитывать в расчетах свойств кристаллов.

Скорости образования и исчезновения дефектов кристаллической структуры при определенной температуре равны, и каждой температуре соответствует свое, строго определенное число дефектов. С повышением температуры число дефектов возрастает. Наибольшее содержание вакансий, равное 1—2% от всего числа атомов в решетке простого вещества, достигается вблизи температуры плавления. При большем содержании вакансий кристалл термодинамически нестабилен (плавление).

Механизм образования дефектов и их влияние на свойства кристалла значительно сложнее у кристаллических сложных веществ. Рассмотрим в качестве примера бинарные соединения типа АВ, в частности один из оксидов титана TiO . Кристаллическую структуру этого вещества удобно представить в виде двух подрешеток, занятых атомами (ионами) титана и кислорода. Оксид титана имеет состав, отвечающий не только формуле TiO , но и набору различных составов от $\text{TiO}_{0.7}$ до $\text{TiO}_{1.3}$. Для оксида точно стехиометрического состава (TiO) можно предположить, что обе подрешетки — титана и кислорода — заполнены одинаковым числом атомов, и если возникает вакансия в одной подрешетке, то одновременно должно происходить образование вакансии в другой подрешетке.

Состав с недостатком кислорода, например $\text{TiO}_{0.8}$, можно представить как кристалл, в котором подрешетка кислорода имеет вакансии (не хватает 20% атомов кислорода). Аналогичным образом можно подойти к обсуждению других составов.

Отклонения от стехиометрии и возможность существования

соединений переменного состава можно объяснить наличием дефектов в одной из подрешеток. Оксид железа FeO точно этого состава вообще получить не удастся; в зависимости от температуры и давления кислорода образуются оксиды состава от $\text{FeO}_{1,02}$ до $\text{FeO}_{1,19}$. Установлено, что в кристаллах таких составов не хватает атомов железа в подрешетке, поэтому правильнее эти соединения записывать формулами $\text{Fe}_{0,98}\text{O}$ — $\text{Fe}_{0,84}\text{O}$. Оксид цинка ZnO обычно содержит небольшой избыток металла. Оксид меди Cu_2O , наоборот, имеет небольшой избыток кислорода. Если кристалл хлорида калия нагревать в парах калия, то образуется нестехиометрический хлорид с избытком атомов металла.

На рис. 4.13 схематически изображены четыре главных типа нестехиометрии в кристаллах, состоящих из однозарядных катионов M^+ и анионов X^- .

В кристаллах с первым типом нестехиометрии I в анионной подрешетке образуется вакансия, которая вследствие действия правила электронейтральности занимает электрон. Примером кристаллических веществ с этим типом нестехиометрии могут служить галогениды щелочного металла с избытком атомов металла. Для уменьшения отклонения от стехиометрии катио-

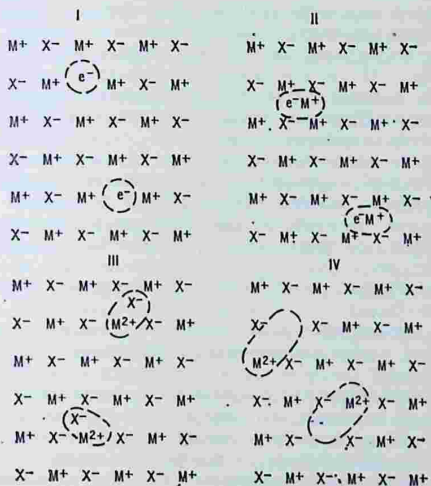


Рис. 4.13. Структуры кристаллов MX с различными типами (I—IV) нестехиометрии

ны при определенных условиях объединяются и образуют включения коллоидного металла в кристалле.

Второй тип нестехиометрии II характеризуется наличием катиона в междоузлии, который для сохранения электронейтральности удерживает электрон. Примером вещества с этим типом нестехиометрии является оксид цинка с ионами цинка в междоузлиях. При слишком большом избытке цинка он выделяется в виде коллоидного цинка.

Электроны в дефектах кристаллических структур с этими типами нестехиометрии могут быть возбуждены действием энергии света, что является причиной окраски кристаллов. Так, хлорид калия с избытком калия окрашен в фиолетовый цвет, а оксид цинка с избытком цинка имеет красный цвет. При более сильных энергетических воздействиях дефекты этих типов нестехиометрии могут быть ионизированы, т. е. они теряют электроны и кристалл приобретает способность проводить электрический ток. Электропроводимость кристалла под действием света называется *фотопроводимостью*. Если ионизация обусловлена поглощением теплоты, то кристалл обнаруживает электронную проводимость, возрастающую с повышением температуры. Такого типа кристаллы являются *полупроводниками* (см. ниже).

В кристаллах с нестехиометрией третьего типа III анионы X^- находятся в междоузлиях, а для обеспечения электронейтральности кристалла катион теряет один электрон и переходит в состояние M^{2+} . Возникающий в результате этого нескомпенсированный положительный заряд называют *дыркой* (электронный дефект). Примером вещества с нестехиометрией этого типа может служить диоксид урана.

Нестехиометрия четвертого типа IV обусловлена вакансиями в катионной подрешетке и повышением положительного заряда соседнего катиона. Такой дефект в решетке равносителен положительно заряженной дырке. Оксид железа FeO (вюстит) имеет недостаток ионов железа, причем на каждую вакансию Fe^{2+} приходится два иона Fe^{3+} . Аналогичная нестехиометрия характерна для Cu_2O , NiO , CoO , FeS и других кристаллических веществ.

Тепловая энергия может вызвать образование дырки рядом с дефектом в нестехиометрических кристаллах типа III и IV. Под действием электрического поля дырки в нее может попасть электрон из рядом расположенной частицы (или связи). Это равносильно перемещению дырки, что обуславливает способность кристалла проводить электрический ток. Такого типа кристаллы также являются полупроводниками. Проводимость, вызванная наличием положительных дырок, называют *проводимостью p-типа* (от positive — положительный); *проводимостью n-типа* (от negative — отрицательный) вызвана перемещением

электронов. Оба типа проводимости относятся к электронной проводимости (в отличие от ионной).

Судить о типе нестехиометрии можно только на основании результатов многостороннего изучения кристалла. Так, вюстит FeO можно рассматривать как кристалл с нестехиометрией третьего или четвертого типа. Химический анализ показывает, что вюстит содержит избыток кислорода по отношению к железу. Измерения плотности ρ кристаллов вюстита различной нестехиометрии показали, что она уменьшается при увеличении содержания кислорода в твердой фазе; рентгенографические измерения периода решетки a вюстита позволили установить, что она также понижается при увеличении содержания избыточного кислорода:

Содержание кислорода, % (ат.)	ρ , г/см ³	a , нм
51,44	5,725	0,42997
51,77	5,658	0,42920
51,85	5,643	0,42909
52,15	5,624	0,42847
52,32	5,613	0,44816

На основании этих данных следует сделать вывод, что избыток кислорода вызван образованием вакансий в катионной подрешетке железа, а не в результате внедрения кислорода в междоузлия. Следовательно, вюстит характеризуется четвертым типом нестехиометрии.

О типе нестехиометрии или о природе дефектов можно судить также по зависимости электропроводности от содержания избыточного компонента. Так, если обнаружится, что у образцов MX с различным содержанием X , полученных высокотемпературной обработкой кристалла газообразным компонентом X (например, кристаллы KCl выдерживаются в атмосфере хлора при различном его давлении), проводимость возрастает с увеличением давления X , то это свидетельствует о проводимости p -типа.

Понижение проводимости у образцов, обработанных в атмосферах с повышающимся давлением X , свидетельствует о проводимости n -типа. Результаты таких исследований позволяют отнести нестехиометрию изучаемого вещества к типам *I* и *II* или к *III* и *IV*.

Тип нестехиометрии соединения можно установить также по изменению электропроводности при введении в кристаллическую решетку катиона с другим числом зарядов. Например, если введение ионов Li^+ в кристалл, содержащий двухзарядные катионы, приводит к понижению проводимости, то это указывает на проводимость n -типа. Увеличение проводимости при введении ионов Li^+ свидетельствует о проводимости p -типа.

Иногда тип нестехиометрии может быть предсказан по данным о размерах катионов и анионов. Если катионы сравнительно малы, а анионы велики, то вхождение анионов в междоузлия маловероятно, что исключает тип *III* нестехиометрии. При ином соотношении размеров катионов и анионов маловероятен тип *II* нестехиометрии.

Следует иметь в виду, что на основании только одного какого-либо свойства нельзя делать однозначного вывода о типе нестехиометрии и природе дефектов в кристалле.

По природе и происхождению дефекты подразделяют на следующие типы: точечные (нульмерные), линейные, или дислокации (одномерные), поверхностные (двухмерные) и объемные (трехмерные).

К *точечным дефектам* относятся уже обсуждавшиеся выше дефекты в кристаллах простых веществ; чужеродные (примесные) атомы или ионы, которые замещают в кристаллической решетке частицы основного вещества или внедряются в междоузлия (окраска рубина, изумруда, алмаза вызвана примесными атомами); комбинации вакансий с электронами (центры окраски) и др.

Линейные дефекты, или *дислокации*, возникают в местах обрыва плоскостей кристаллической решетки и закручивания этих плоскостей, а также при последовательном соединении точечных дефектов в виде цепочек.

Поверхностные дефекты образуются между двумя кристаллическими поверхностями, повернутыми или смещенными относительно друг друга; при неправильной упаковке частиц в слое; на границах включений другой фазы в виде сетки линейных дефектов и т. п.

Объемные дефекты — это скопления вакансий, образующиеся пустоты, поры и каналы внутри кристалла; частицы, внедрившиеся в кристалл при его образовании (частицы растворителя, пузырьки газа); зародыши новой кристаллической фазы, возникающие при неравновесных условиях существования кристалла. Эти типы дефектов изучаются также в коллоидной химии.

Дефекты любого типа в кристалле влияют на его свойства. Точечные дефекты могут повышать и понижать прочность кристалла, влиять на его твердость, окраску, электропроводность, теплопроводность. Наличие дислокаций и их подвижность приводят к изменению пластичности кристаллов, обуславливают напряжения и могут вызвать разрушение кристаллов. Если точечные дефекты позволяют изменять свойства кристалла в нужном направлении и в этом отношении важна их роль в создании материалов с заданными свойствами, то дислокации, и особенно объемные дефекты, часто крайне отрицательно влияют на механические свойства кристаллов. Вместе с тем для проведения многих гетерогенных процессов, например гетерогенного катали-

за, требуется твердое тело с сильно развитой внутренней поверхностью, пронизанное сетью каналов, пор и трещин, и для получения таких тел используются различные приемы создания объемных дефектов. Содержание дефектов в кристаллах реагирующих веществ влияет на скорость диффузии компонентов (замедляет или ускоряет) при образовании продукта реакции и наряду с температурой и давлением является фактором, определяющим скорость химической гетерогенной реакции.

§ 21. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

По способности проводить электрический ток вещества делятся на проводники, полупроводники и изоляторы (диэлектрики). Такое деление довольно условно. Нет веществ, абсолютно не способных проводить электрический ток, и иногда трудно отнести вещество к тому или иному классу. Электропроводимость зависит от температуры, давления, чистоты вещества (содержание примесей), кристаллической структуры (ср., например, алмаз и графит, белое и серое олово), характера химических связей и других факторов.

Проводники электрического тока по типу электропроводимости делятся на *электронные*, или проводники первого рода, и *ионные*, или проводники второго рода. Электронные проводники — это металлы в кристаллическом и жидком состояниях, проводимость в них осуществляется перемещением электронов. Для электронной проводимости характерно то, что прохождение тока не сопровождается химическим превращением вещества.

Ионные проводники — это растворы и расплавы электролитов, проводимость в них осуществляется перемещением положительных и отрицательных ионов. Характерной особенностью их является то, что в месте подвода тока посредством металлического контакта (проводника с электронной проводимостью) меняется механизм передачи тока, ионы разряжаются, а нейтральные частицы приобретают заряд и таким образом происходят различные химические превращения.

Известно немало веществ со смешанным характером проводимости. К таким проводникам относятся оксиды и сульфиды при высоких температурах, газы в состоянии плазмы и др.

Как указано выше, электропроводимость вещества зависит от кристаллической структуры. Типичный пример тому — алмаз и графит, представляющие собой аллотропные модификации углерода, из которых алмаз практически не проводит электрический ток, а графит проявляет высокую электропроводимость.

Неодинаковая электропроводимость алмаза и графита объясняется различием электронного строения атомов, типа химической связи и кристаллической структуры.

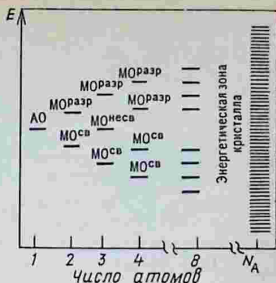
В структуре алмаза внешние электронные орбитали атома углерода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации и все четыре гибридные sp^3 -орбитали перекрываются с такими же орбиталями соседних атомов углерода. Области перекрывания орбиталей располагаются точно посередине между двумя атомами углерода, и пара перекрывающихся электронов принадлежит только этим двум атомам. Из-за малых размеров атомных орбиталей каждая область перекрывания не соприкасается с соседней, что исключает переход электронов из одной области перекрывания в другую, т. е. перемещение электронов по кристаллической решетке, поэтому электропроводность алмаза ничтожно мала.

В структуре графита внешние электронные орбитали атома углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Углы между связями С—С равны 120° и атомы углерода располагаются в одной плоскости. В отличие от алмаза графит хорошо проводит электрический ток. Это явление можно объяснить, допустив, что все негибридные p -орбитали, расположенные перпендикулярно плоскости sp^2 -гибридных орбиталей, перекрываются между собой боковыми частями, при этом возникает π -связь. В результате образуется одно «размазанное» электронное p -облако, расположенное выше и ниже плоскости sp^2 -гибридных орбиталей. Такие «размазанные» электроны не локализованы и ответственны за электропроводимость графита.

Если на монокристалле графита укрепить электроды (проводники первого рода) перпендикулярно атомным слоям углерода, то под действием электрического поля электроны будут смещаться вдоль π -связей перекрывающихся негибридных орбиталей, что и обуславливает высокую электропроводность графита. Если же электроды укрепить параллельно слоям, то ток через графит не проходит. По методу молекулярных орбиталей проводимость графита вдоль плоскостей атомов можно объяснить образованием единой для всех атомов молекулярной π -орбитали, простирающейся на всю плоскость.

Для объяснения высокой электропроводимости металлов была предложена модель, согласно которой в кристаллической решетке металла имеются свободно движущиеся электроны, проявляющие себя в междоузлиях кристаллической решетки подобно молекулам газа. Если это действительно так, то составляющая теплоемкости металла, обусловленная кинетической энергией электронов, должна составлять $(R/2) \cdot 3 \approx 12 \text{ Дж}/(K' \times \text{моль})$, и тогда общая теплоемкость металла, определяемая суммой электронной и решеточной $[(R/2) \cdot 6 \approx 24 \text{ Дж}/(K \cdot \text{моль})]$ составляющих, будет равна $37\text{—}38 \text{ Дж}/(K \cdot \text{моль})$. Однако теплоемкость металла приблизительно составляет $(R/2) \cdot 6 \approx 25 \text{ Дж}/(K \cdot \text{моль})$ (правило Дюлонга и Пти). Таким образом, теория электронного газа не может объяснить причин проявления металлом ряда свойств.

Рис. 4.14. Схема образования энергетической зоны кристалла лития



В металлах кристаллическая решетка состоит частично из атомов и положительно заряженных ионов и некоторого количества электронов, которые перемещаются в пространстве между узлами решетки. Правильнее было бы говорить, что эти нелокализованные электроны способны передвигаться по молекулярным орбиталям, связывающим атомы в структуру кристалла.

Метод молекулярных орбиталей, распространенный на ансамбль частиц, связанных в кристалле, называется *зонной теорией кристаллов*. Согласно методу молекулярных орбиталей взаимодействие атомов приводит к образованию связывающих, разрыхляющих и несвязывающих молекулярных орбиталей. Это также означает, что при взаимодействии атомов происходит расщепление атомных энергетических состояний электронов на молекулярные.

Обсудим это явление на примере рассмотрения химического связывания атомов лития. При взаимодействии двух атомов лития ($\text{Li } 1s^2 2s^1$) образуется одна связывающая и одна разрыхляющая молекулярные орбитали, т. е. каждые два атомных энергетических состояния переходят в два молекулярных состояния; в системе из четырех атомов лития возникает четыре энергетических состояния по числу молекулярных орбиталей (две связывающие и две разрыхляющие). В системе, состоящей из 1 моль Li, каждое атомное энергетическое состояние расщепляется на N_A молекулярных состояний ($N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$), так как образуется N_A молекулярных орбиталей. Поскольку число N_A очень велико, соседние молекулярные орбитали энергетически настолько близки друг к другу (различие составляет всего 10^{-22} эВ), что изменение энергии электронов в N_A молекулярных орбиталях можно представить как непрерывную полосу энергетических уровней. Такое энергетическое состояние N_A атомов носит название *энергетической зоны*.

На рис. 4.14 представлены энергетическая диаграмма атомной и молекулярных орбиталей и энергетическая зона кристаллического лития.

В зависимости от типа атомных орбиталей (*s*-, *p*-, *d*-, *f*-подуровни) энергетические зоны кристалла разделяются на *s*-, *p*-, *d*-, и *f*-зоны. Орбитали энергетической зоны заполняются как обычные молекулярные орбитали парами электронов в порядке



Рис. 4.15. Энергетические зоны диэлектрика (а), полупроводника (б) и металла (в)

возрастания энергии и в соответствии с принципом Паули. Поэтому максимальное число электронов равно $2N_A$ в s -зоне, $6N_A$ в p -зоне, $10 N_A$ в d -зоне и $14 N_A$ в f -зоне. Зона, которую занимают электроны, участвующие в образовании химических связей между атомами кристалла, называется *валентной*. Зона, расположенная энергетически выше валентной, называется *зоной проводимости*.

Расположение зон (ближе или дальше друг от друга) и их заполненность электронами обуславливают свойства кристалла как диэлектрика (изолятора), полупроводника и проводника. При условии перекрывания валентной зоны и зоны проводимости вещество ведет себя как проводник. Если зоны не перекрываются, достаточно далеко удалены друг от друга и валентная зона полностью заполнена электронами, вещество проявляет свойства диэлектрика. Энергетический разрыв между зоной проводимости и валентной зоной называется *запрещенной зоной*. Количественно способность веществ проводить электрический ток оценивается по *ширине запрещенной зоны* ΔE . У диэлектриков ширина запрещенной зоны выше 3 эВ, у полупроводников от 3 до 0,1 эВ и у проводников (металлов) запрещенная зона отсутствует, $\Delta E = 0$ (рис. 4.15).

Способность хорошо проводить электрический ток при подведении невысокой разности потенциалов проявляется только при условии, что перемещение электронов не требует преодоления высоких энергетических барьеров. Это возможно, если в зоне проводимости имеются незанятые уровни, т. е. перемещение электронов можно представить как их движение по незаполненным полностью и энергетически близким молекулярным орбиталям кристалла. Если в кристалле имеются энергетически далекие друг от друга заполненные и свободные зоны, то переход электронов из нижележащей заполненной в вышележащую свободную зону возможен только при очень высокой разности потенциалов. Скорость такого процесса описывается кинетиче-

ским уравнением цепной реакции; этот процесс называется *пробоем* диэлектрика. Он проявляется в резком, скачкообразном увеличении электрической проводимости материала.

Обсудим электрические свойства алмаза, кремния, графита и металлов группы I Периодической системы элементов.

У алмаза электроны атомов углерода заполняют валентную зону. Перевод электронов в зону проводимости требует высоких энергий — ширина запрещенной зоны составляет $\Delta E = 5,7$ эВ, поэтому алмаз — диэлектрик (хотя по ряду других свойств его относят к полупроводникам). Кремний имеет структуру алмаза, и у него также заполнена валентная зона, но вследствие энергетической близости зоны проводимости и валентной зоны ($\Delta E = 1,1$ эВ) кремний проявляет свойства полупроводника. У графита валентная зона, содержащая $2p$ -негибридные электроны, и зона проводимости перекрываются, и эта модификация углерода, не являясь металлом, хорошо проводит электрический ток.

Элементы главной и побочной подгрупп I группы Периодической системы (Li, Na, K, Rb, Cs и Cu, Ag, Au) на внешнем энергетическом уровне имеют по одному s -электрону. В кристаллах этих металлов валентная зона s -орбиталей заполнена наполовину и энергетическое состояние электронов легко изменяется в пределах зоны, поэтому кристаллы электропроводны.

Мерой связанности электрона в решетке металла служит определяемая экспериментально *работа выхода электрона*. Работой выхода электрона называется количество энергии, которое необходимо затратить для удаления электрона из металла. Эта величина может быть определена измерением наименьшей частоты (энергии) волн света, обеспечивающей выделение электронов из кристалла (*фотоэлектрический эффект*) или измерением минимальной температуры, при которой происходит выход электронов из металла (*термоэлектронная эмиссия*). Работа выхода электрона обычно на 2—5 эВ меньше энергии ионизации свободных атомов, так как включает кинетическую энергию электронов в кристалле.

На рис. 4.16 представлено распределение электронов по уровням и подуровням невозбужденного атома меди и энергетические уровни электронов в изолированном атоме Cu и в кристалле, иллюстрирующие образование зоны проводимости.

Подуровни $3p$ и $3s$ и остальные нижележащие подуровни в изолированном атоме и атоме в кристаллической решетке совершенно одинаковы, подуровни $3d$ и $4s$ у атомов в кристаллической решетке расширены в зоны, вследствие чего энергия, необходимая для удаления электрона из металла, т. е. работа выхода электрона $E_{\text{вых}}$, меньше, чем энергия для его удаления из свободного атома, т. е. энергия ионизации $I_{\text{ион}}$.

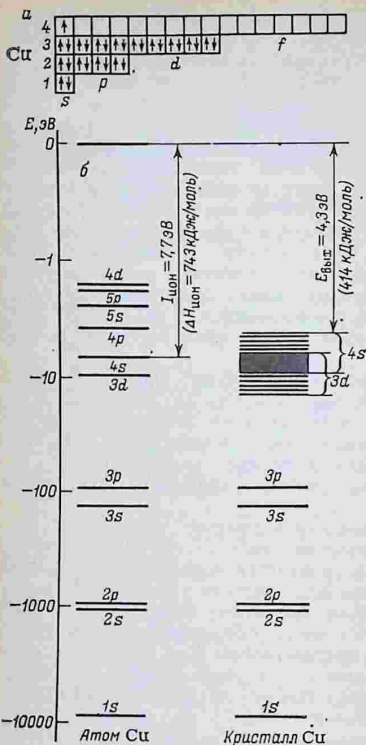


Рис. 4.16. Электронная конфигурация невозбужденного атома меди (а) и энергетические уровни электронов в атоме и кристалле Cu (б).

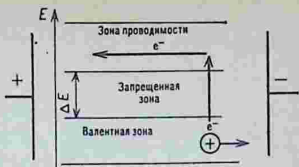
Атом меди имеет только один валентный электрон, и валентная 4s-зона заполнена наполовину. В результате перекрывания 4s-зоны с 3d-зоной 4s-зона может принимать с 3d-зоны дополнительные электроны. Если к металлу приложить разность потенциалов, энергетическое состояние электронов изменяется в пределах этих двух перекрывающихся зон. Перекрывание зон равноценно образованию молекулярных орбиталей, распределяющихся по всему объему кристалла, что позволяет электронам перемещаться в электрическом поле.

Как видно из рис. 4.16, 3d-подуровень, даже заполненный полно-

стью, нельзя рассматривать как внутренний энергетический подуровень, не участвующий в образовании химических связей. Атом калия также имеет один 4s-электрон, однако его внутренние шесть 2p-электронов не перекрываются и в формировании связи не участвуют. Это приводит к значительно большей энергии связи между атомами в кристалле меди, чем в кристалле калия: на перевод 1 моль кристаллической меди в газообразное состояние изолированных атомов требуется 339 кДж/моль (ΔH атомизации), а для калия — всего 92 кДж/моль.

Ряд свойств переходных металлов — высокие температуры плавления и кипения, большая энтальпия атомизации, сравнительно малые межъядерные расстояния, высокая твердость —

Рис. 4.17. Схема, характеризующая механизм собственной проводимости полупроводника



свидетельствуют о том, что большая часть валентных электронов участвует в формировании направленных связей между атомами, а число свободных электронов незначительно превышает единицу на атом. Например, в кристалле циркония на один атом приходится 1,4 свободных электрона, а в кристалле ниобия — 1,2 электрона; остальные электроны образуют прочные ковалентные связи между атомами.

В полупроводниках ширина запрещенной зоны невелика; это означает, что для перевода электронов из валентной зоны в зону проводимости требуется невысокая энергия, для обеспечения которой достаточно нагревания или освещения вещества. Так, при действии одного кванта света один электрон в решетке кремния переходит в зону проводимости, а вместо него в валентной зоне образуется одна положительно заряженная (относительно электронов) дырка.

Если к полупроводнику приложить невысокую разность потенциалов, то это вызовет движение электронов в зоне проводимости (дырочная проводимость *n*-типа) и одновременное перемещение дырок (дырочная проводимость *p*-типа). Движение дырки происходит по следующему механизму: электрон, находящийся рядом с дыркой, занимает ее положение, при этом на его месте снова возникает положительно заряженная дырка. Соседний электрон осуществляет подобный переход и т. д. Таким образом, в валентной зоне дырки будут перемещаться в сторону отрицательного электрода, а в зоне проводимости электроны будут двигаться в сторону положительного электрода (рис. 4.17). Проводимость такого типа называется *собственной*.

Следует иметь в виду, что движение дырок — это не движение носителя положительного заряда в электрическом поле, а следствие перескоков электронов. Перемещение носителя положительного заряда означало бы перемещение положительного иона и, следовательно, перенос вещества в электрическом поле.

Известны также ионные полупроводники, в которых электрический ток обусловлен движением ионов. В электронных приборах ионные полупроводники не используются, так как перенос вещества приводит к изменению состава и структуры материала, вследствие чего изменяются его свойства. В электронных полупроводниках ток переносится электронами и дырками, и приборы на основе таких полупроводников очень стабильны.

Периоды	Группы							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	H	He						
2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

C – алмаз;

Sn – серое олово

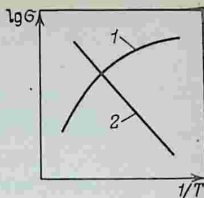
Рис. 4.18. Положение полупроводников (простые вещества) в Периодической системе элементов

В кристаллической решетке полупроводников с собственной проводимостью число электронов равно числу дырок ($n=p$). Типичными полупроводниками среди простых веществ являются кремний, германий, селен, теллур. Некоторые другие простые вещества в кристаллическом состоянии также проявляют полупроводниковые свойства в зависимости от условий. Эти полупроводники располагаются в Периодической системе между металлами и неметаллами (рис. 4.18).

Электрические свойства большинства полупроводящих веществ объясняются тем, что число электронов в кристаллической решетке не равно числу дырок. Такое состояние достигается введением примесей (*легированием*). Примесь, атомы которой в кристаллической решетке основного вещества отдают электроны, называется *донорной*. У полупроводников с донорными примесями $n \gg p$, и они относятся к полупроводникам n -типа, т. е. с электронной проводимостью. Примесь, атомы которой захватывают электроны от атомов основного вещества, называется *акцепторной*. У полупроводников с акцепторными примесями $p \gg n$, и они являются полупроводниками p -типа с дырочной проводимостью. Характер проводимости, достигаемый легированием, можно предсказать сравнением обычных валентных состояний атомов примеси и основного вещества. Если валентность атомов примеси выше валентности основного вещества, то атомы примеси отдают электроны, $n \gg p$ и примесь донорная. Если же валентность атомов примеси ниже, то ее атомы захватывают электроны, $p \gg n$ и примесь акцепторная. Легирование всегда повышает проводимость полупроводника.

Фосфор, мышьяк или сурьма (имеющие электронное строение внешнего энергетического уровня s^2p^3 и проявляющие валентность 5), будучи введенными в кристаллические решетки германия или олова (электронное строение внешнего уровня s^2p^2 , валентность 4) ведут себя как донорные примеси, т. е. отдают электроны и создают проводимость n -типа. Если же в германий или кремний ввести бор, алюминий, галлий или индий (электронное строение внешнего уровня s^2p^1 , валентность 3), то атомы примеси захватывают четвертый электрон и полупроводник обнаруживает проводимость p -типа.

Рис. 4.19. Зависимость электропроводности металла (1) и полупроводника (2) от температуры



В рассмотренных примерах атомы примеси замещают в кристаллической решетке атомы простого вещества (образуются твердые растворы замещения). Если же в германий или кремний ввести литий ($2s^1$), то его атомы, имеющие малые размеры, будут внедряться в междоузлия (образуются твердые растворы внедрения) и отдавать свои электроны, т. е. создавать проводимость n -типа.

Полупроводниковые свойства проявляют многие химические соединения. Такие свойства имеют соединения p -элементов III группы с p -элементами V группы, например GaP, InP, InSb (среднее число валентных электронов, приходящихся на один атом в соединении, равно 4). Соединения p -элементов II и VI групп, как, например, ZnS, ZnTe, ZnSe, CdS, CdSe, CdTe, — также полупроводники (на один атом соединения приходится четыре валентных электрона). Особенно много полупроводниковых соединений образуют p -элементы VI группы, например PbS, PbTe, SnTe, GeTe, Cu₂O (используется в выпрямителях), Bi₂O₃ (используется в термоэлементах) и т. п. Известно немало проводников и более сложного состава, например GaAs_xP_{1-x}, In_xGa_{1-x}Sb, ZnSnP₂, CdGeAs₂.

Обнаружены полупроводники и среди кристаллов органических веществ. К ним относятся многие органические красители (в том числе хлорофилл), нафталин и др. Для органических полупроводников важно наличие сопряженных связей в молекуле.

Электропроводность металлов выше $10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, диэлектриков ниже $10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (при 298 K), проводимость полупроводников лежит между этими значениями. Однако главное отличие полупроводников от металлов состоит не в количественной оценке электропроводности, а в характере зависимости проводимости от температуры (рис. 4.19). Температурная зависимость проводимости металлов определяется временем свободного пробега электронов. С повышением температуры тепловые колебания атомов в узлах кристаллической решетки усиливаются, что приводит к увеличению взаимодействия их с электронами и к понижению проводимости.

В полупроводниках число электронов, переходящих через запрещенную зону в зону проводимости, и число дырок, образующихся в валентной зоне, возрастает с повышением температуры: электропроводность полупроводников с повышением температуры увеличивается (до определенного предела, пока полупроводник не начинает вести себя как металл). Таким об-

разсм, разделение веществ на металлы и полупроводники отражает не только меньшую электропроводность полупроводников, но и отличие в знаке температурного коэффициента электропроводности.

Зависимость проводимости σ полупроводников от температуры T описывается формулой:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[-E_{\text{акт}} / (2k_B T) \right] \quad (4.3)$$

где σ_0 — постоянная; k_B — постоянная Больцмана; $E_{\text{акт}}$ — энергия активации перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости (ширина запрещенной зоны).

Точно такая же зависимость от температуры характерна для проводимости диэлектриков при высоких температурах. Поэтому полупроводники можно рассматривать как диэлектрики, находящиеся в полупроводниковом состоянии, а диэлектрики при высокой температуре — как полупроводники в диэлектрическом состоянии.

При повышении температуры колебательные движения узлов решетки полупроводников усиливаются, и это, разумеется, препятствует движению электронов, но одновременно возрастает число электронов проводимости, причем второй процесс сильнее зависит от температуры, чем торможение движения электронов, из-за колебаний узлов решетки, в результате электропроводность материала повышается.

Процесс образования дырок в валентной зоне и электронов в зоне проводимости можно записать в виде уравнения:

$$e^- (\text{валентная зона}) = e^- (\text{зона проводимости}) + \text{дырка (валентная зона)}$$

Константу равновесия этого процесса при постоянной температуре можно выразить уравнением:

$$K' = np/b$$

где n и b — концентрация электронов соответственно в зоне проводимости и в валентной зоне; p — концентрация дырок в валентной зоне.

Так как общее число электронов в валентной зоне очень велико по сравнению с числом электронов, перешедших в зону проводимости, то их концентрацию можно считать постоянной, $b = \text{const}$. Тогда выражение константы равновесия приобретает вид

$$K'b = np \quad \text{или} \quad K = np \quad (4.4)$$

Изменение изобарного потенциала в этом процессе равно

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -RT \ln K = -RT \ln(np) \quad (4.5)$$

Изменение энтропии при переходе электронов из одной зоны в другую невелико, и процесс совершается при не слишком вы-

сокой температуре, поэтому членом $T\Delta S^\circ$ можно пренебречь и считать, что $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ$. Тогда

$$K = \exp[-\Delta H^\circ/(RT)] \quad (4.6)$$

Переходу каждого электрона в зону проводимости соответствует возникновение одной дырки в валентной зоне, поэтому концентрации электронов и дырок равны: $n=p$. Тогда $K=n^2$ и концентрация электронов в зоне проводимости, т. е. концентрация носителей тока в полупроводнике, составит

$$n = \exp[-\Delta H^\circ/(2RT)] \quad (4.7)$$

Энтальпия ΔH° обсуждаемого процесса характеризует то количество энергии, которое необходимо затратить для перевода электрона из валентной зоны в зону проводимости. Минимальное значение этой энергии есть ширина запрещенной зоны ΔE .

Таким образом

$$n = \exp[-\Delta E/(2RT)] \quad (4.8)$$

Число носителей тока n , т. е. число электронов в зоне проводимости полупроводника, экспоненциально возрастает с уменьшением ширины запрещенной зоны и с повышением температуры.

В общем случае электропроводность σ полупроводника зависит от числа электронов n в зоне проводимости, от числа дырок p в валентной зоне и от их подвижностей:

$$\sigma = ne\mu_n + pe\mu_p \quad (4.9)$$

где e — элементарный электрический заряд (заряд электрона); μ_n — подвижность электронов в зоне проводимости; μ_p — подвижность дырок в валентной зоне.

Подвижность носителей тока пропорциональна скоростям их передвижения в электрическом поле. Обычно подвижность электронов в зоне проводимости выше подвижности дырок в валентной зоне, поэтому в упрощенном виде можно принять:

$$\sigma = ne\mu_n \quad (4.10)$$

Это выражение справедливо также для электропроводности легированных полупроводников с электронной проводимостью.

Поскольку заряд электрона принят за единичный, уравнение электропроводности полупроводника можно записать в виде:

$$\sigma = n\mu_n = \mu_n \exp[-\Delta E/(2RT)] \quad (4.11)$$

Предположив, что подвижность μ_n в небольшом температурном интервале от температуры не зависит, зная, по крайней мере, два значения электропроводности при двух температу-

рах, легко вычислить ширину запрещенной зоны ΔE . Для этого следует составить и решить систему двух уравнений:

$$\begin{cases} \sigma_1 = \mu_n \exp[-\Delta E/(2RT_1)] \\ \sigma_2 = \mu_n \exp[-\Delta E/(2RT_2)] \end{cases}$$

$$\text{Откуда } \ln \frac{\sigma_1}{\sigma_2} = -\frac{\Delta E}{2R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (4.12)$$

$$\Delta E = 2R \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \quad (4.13)$$

Представления о валентных зонах и зонах проводимости могут быть использованы для объяснения ряда процессов, протекающих в кристаллических веществах, например для объяснения люминесценции — испускания электромагнитного излучения после возбуждения вещества видимым или ультрафиолетовым светом, облучением частицами (электронами, α -частицами) и т. п.

Механизм люминесценции можно описать тремя стадиями: 1) поглощение энергии веществом с переходом электронов в возбужденное состояние, 2) сохранение энергии в возбужденном состоянии и 3) излучение энергии в результате возвращения из возбужденного состояния в обычное. Поглощение энергии кристаллом происходит при возбуждении электрона из валентной зоны в зону проводимости с одновременным образованием дырки в валентной зоне. При этом энергия сохраняется, пока электрон находится в зоне проводимости. Излучение возникает при возвращении электрона из зоны проводимости в валентную зону и взаимодействии его с дыркой.

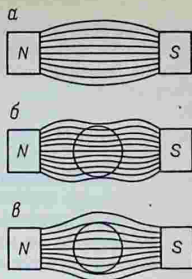
Продолжительность люминесценции связана с тем, что электрону, находящемуся в зоне проводимости, требуется некоторая дополнительная энергия (энергия активации) для перехода на основной энергетический уровень и взаимодействие электрона с дыркой в валентной зоне также протекает не мгновенно. По длительности свечения различают резонансную люминесценцию, или флюоресценцию, и спонтанную люминесценцию или фосфоресценцию (см. § 7).

Вещества, способные люминесцировать, — люминофоры — применяются в лампах дневного света, в экранах телевизоров, в устройствах для преобразования различных видов энергии в световую. В люминесцентных лампах используют кристаллы MgWO_4 , $(\text{ZnBe})_2\text{SiO}_4$ и др. Для покрытия экранов цветных телевизоров используют люминофоры: ZnS (синий), ZnSe (зеленый) и $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ (красный).

§ 22. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

По характеру поведения в магнитном поле вещества разделяют на диамагнитные, парамагнитные и ферромагнитные вещества, различающиеся по магнитной восприимчивости. Магнит-

Рис. 4.20. Распределение магнитных силовых линий в вакууме (а) и при внесении в магнитное поле диамагнитного (б) и парамагнитного (в) вещества



ная восприимчивость определяет способность вещества взаимодействовать с магнитным полем. Диамагнитные вещества (диамагнетики) обладают отрицательной магнитной восприимчивостью — они приобретают магнитный момент с направлением, противоположным направлению внешнего магнитного поля. Парамагнитные вещества (парамагнетики), наоборот, обладают положительной магнитной восприимчивостью и во внешнем магнитном поле приобретают магнитный момент с направлением внешнего магнитного поля.

Диамагнитные вещества ослабляют магнитное поле (по сравнению с напряженностью магнитного поля в вакууме) и, как следствие, выталкиваются из пространства между полюсами магнита (рис. 4.20). Парамагнитные вещества усиливают магнитное поле и втягиваются в него.

Магнитные свойства веществ обусловлены наличием в атомах электронов и нуклонов и количественно определяются орбитальным и спиновым магнитными моментами этих частиц, возникающими в результате их внутреннего движения в атоме. Наибольший вклад вносят магнитные моменты электронных оболочек.

Орбитальный магнитный момент электрона зависит от побочного (орбитального) квантового числа l :

$$\mu_l = \sqrt{l(l+1)} \cdot \frac{eh}{4\pi m} \quad (4.14)$$

где e и m — соответственно заряд и масса электрона; h — постоянная Планка.

Величина $eh/(4\pi m)$ является единицей магнитного момента и называется *магнетон Бора*. Магнетон Бора численно равен магнитному орбитальному моменту p -электрона. Магнетон Бора для одного электрона имеет значение $9,27 \cdot 10^{-24} \text{ А} \cdot \text{м}^2$ ($9,26 \cdot 10^{-21} \text{ гаусс} \cdot \text{см}^3$).

Орбитальным магнитным моментом обладают все электроны, кроме тех, у которых $l=0$, т. е. μ_l имеют p -, d - и f -электроны.

При обычных условиях у большинства веществ магнитные моменты всей системы электронов (и ядерных частиц) почти полностью скомпенсированы. При внесении вещества во внешнее магнитное поле происходит определенная ориентация соб-

ственных магнитных моментов электронов. Таким образом, проявляется диамагнетизм.

Диамагнетизм свойственен всем веществам. Упрощенно его возникновение можно представить следующим образом. При внесении в магнитное поле замкнутого электрического контура в нем возникает ток, что приводит к появлению вокруг контура магнитного поля, противоположного по направлению внешнему полю. Электронную орбиталь атома можно представить как контур при внесении вещества в магнитное поле, электронные орбитали всей системы электронов индуцируют магнитное поле, противоположное по направлению внешнему полю. Так возникает орбитальный магнетизм.

Диамагнитными являются все атомы и ионы, имеющие заполненные s -, p -, d - или f -подуровни. Соединения, состоящие из диамагнитных ионов, в жидком и кристаллическом состояниях также диамагнитны. В результате взаимодействия атомов и молекул веществ в жидком и кристаллическом состояниях наблюдаемый диамагнетизм веществ в этих состояниях, как правило, ниже, чем у веществ в газообразном состоянии.

Парамагнетизмом характеризуются вещества, у которых ядра атомов, атомы, ионы, молекулы имеют собственный магнитный момент, но в отсутствие внешнего магнитного поля магнитные моменты всех частиц ориентированы беспорядочно и намагниченность парамагнетиков равна нулю. Под действием внешнего поля магнитные моменты ориентируются по направлению поля.

Парамагнетизм может быть обусловлен следующими основными причинами: движением электронов в оболочке атома (орбитальный парамагнетизм), наличием спинowego магнитного момента неспаренных электронов (спиновый парамагнетизм) и магнитного момента ядер атомов (ядерный парамагнетизм). Последняя составляющая парамагнетизма примерно в 1000 раз меньше двух первых, и при изучении магнитных свойств химических соединений ее не учитывают.

Наибольший вклад в парамагнитный эффект вносит спиновый магнитный момент электронов μ_s , который обусловлен движением свободного электрона вокруг собственной оси. Величина μ_s зависит от спинowego квантового числа s :

$$\mu_s = 2\sqrt{s(s+1)} \quad (4.15)$$

Для атома или иона, имеющего n неспаренных электронов со спином $s = 1/2$, суммарное спиновое квантовое число равно $s = n/2$ и спиновый магнитный момент составляет:

$$\mu_s = 2\sqrt{\frac{n}{2}\left(\frac{n}{2}+1\right)} \cdot \frac{eh}{4\pi m} = \sqrt{n(n+2)} \cdot \frac{eh}{4\pi m} \quad (4.16)$$

или же в магнетонах Бора:

$$\mu_s = \sqrt{n(n+2)} \quad (4.17)$$

Откуда магнитный спиновый момент одного электрона (неспаренного) составляет:

$$\mu_s = \sqrt{3} = 1,73 \text{ магнетона Бора}$$

Ниже приведены суммарные спиновые магнитные моменты (в магнетонах Бора) для систем, содержащих до семи неспаренных электронов (максимальное число возможных неспаренных электронов в атоме):

n	0	1	2	3	4	5	6	7
μ_s	0	1,73	2,83	3,87	4,90	5,92	6,94	7,95

Следует обратить внимание на то, что магнитный момент не изменяется прямо пропорционально числу неспаренных электронов. Так, увеличение числа неспаренных электронов в два раза не приводит к двухкратному росту магнитного момента системы.

Соединения, содержащие парамагнитные ионы, обнаруживают парамагнитные свойства, причем с ростом ионности связей в кристаллической решетке парамагнетизм усиливается. При образовании химических связей посредством перекрывания неспаренных электронов парамагнетизм атомов ослабляется и может вообще настолько уменьшиться, что вещество начнет проявлять диамагнитные свойства. Например, газообразные атомы Na ($3s^1$) и Cl ($3s^2 3p^5$) парамагнитны, так как имеют по одному неспаренному электрону, а газообразные молекулы Na₂ и Cl₂ диамагнитны, поскольку при образовании неполярной связи происходит спаривание электронов. Диамагнетизм присущ жидким и кристаллическим хлору и натрию. В то же время ионы Na⁺ ($3s^0$) и Cl⁻ ($3s^2 3p^6$) диамагнитны из-за отсутствия неспаренных электронов, и диамагнетизм сохраняется у NaCl в растворе и кристалле.

Диамагнетизм, вызванный орбитальным движением электронов, присущ всем веществам, имеющим и спаренные, и неспаренные электроны, а парамагнетизм — только веществам, обладающим неспаренными электронами. При экспериментальном изучении магнитных свойств веществ определяют суммарный эффект, вызванный диа- и парамагнетизмом. Так как диамагнетизм веществ выражен намного слабее парамагнетизма, при оценке магнитных свойств парамагнетиков диамагнетизм не учитывают.

В табл. 16 сопоставлены вычисленные и экспериментально определенные магнитные моменты ионов d -элементов четвертого периода в кристаллах хлоридов, нитратов, сульфатов и других солей, а также в их водных растворах. Обнаруживается хо-

Таблица 16. Вычисленные и экспериментально определенные магнитные моменты ионов *d*-элементов четвертого периода Периодической системы

Ион	Число <i>d</i> -электронов		μ , магнетоны Бора	
	всего	неспаренных	расчет	эксперимент
Sc ³⁺	0	0	0	0
Ti ³⁺	1	1	1.73	1.75
Ti ²⁺	2	2	2.83	2.76
V ²⁺	3	3	3.87	3.86
Cr ²⁺	4	4	4.90	4.80
Mn ²⁺	5	5	5.92	5.96
Fe ²⁺	6	4	4.90	~5.3
Co ²⁺	7	3	3.87	~4.7
Ni ²⁺	8	2	2.83	~3.1
Cu ²⁺	9	1	1.73	~2.0
Zn ²⁺	10	0	0	0

рошее соответствие экспериментальных и вычисленных значений. Вместе с тем если *d*-подуровень заполнен более чем на половину, то экспериментальные моменты оказываются всегда выше вычисленных значений спиновых моментов. Это означает, что орбитальный магнитный момент скомпенсирован не полностью.

Из группы парамагнитных веществ выделяют *ферромагнитные* вещества, которые делят на собственно *ферромагнитные* и *антиферромагнитные*.

Ферромагнетизм — такое магнитное состояние кристаллического вещества, при котором магнитные моменты всей совокупности электронов имеют параллельную ориентацию независимо от наличия внешнего магнитного поля. Если в отсутствие внешнего магнитного поля намагниченность парамагнитного вещества равна нулю, то у ферромагнетиков (и антиферромагнетиков) она имеет высокое положительное значение. Постоянная намагниченность ферромагнетиков вызвана сильным взаимодействием атомов или ионов кристаллической решетки, приводящим к образованию областей, так называемых *доменов*, с параллельно ориентированными магнитными моментами.

К простым веществам, проявляющим ферромагнитные свойства при комнатной температуре, относятся *d*-элементы VIII группы 4 периода — железо, кобальт и никель. Ферромагнитны и многие сплавы на их основе, а также некоторые оксиды, нитриды и другие соединения, например Fe₃O₄, CrO₂, Mn₄N, CrTe.

Неспаренные электроны атома металла или катиона в кристаллической решетке обладают параллельными спинами, если: а) имеется большое число (более 8) ближайших соседних атомов (ионов) с неспаренными электронами, б) неспаренный электрон находится достаточно далеко от ядра атома (*d*- или *f*-электроны), в) строго соблюдается определенное междъядер-

ное расстояние, которое должно быть больше, чем это требуется для образования химической связи посредством перекрывания электронных орбиталей, но в то же время оно не может быть слишком велико (тогда электроны перестают взаимодействовать).

Первым двум требованиям удовлетворяют большинство d - и f -элементов, а третьему — только Fe, Co и Ni (Gd и Dy при низких температурах).

Антиферромагнетизм вызван таким взаимодействием ионов и электронов, при котором спины электронов располагаются навстречу друг другу (антипараллельно). Чаще всего это обнаруживается у кристаллов, в которых между ионами, обладающими магнитными моментами, находятся ионы, не имеющие магнитных моментов. Так, в кристалле MnO магнитный момент одного иона Mn^{2+} имеет направление, противоположное направлению (антипараллелен) магнитных моментов ближайших двух ионов Mn^{2+} , между которыми находится ион кислорода. В кристаллах типа MnO магнитные моменты электронов компенсируются.

Диамагнитные, парамагнитные и ферромагнитные вещества различаются не только по их отношению к внешнему магнитному полю, но и к температуре.

На свойства диамагнитных веществ напряженность магнитного поля и температура не оказывают влияния. На парамагнитные вещества внешнее магнитное поле не влияет, но магнитная восприимчивость их зависит обратно пропорционально абсолютной температуре. Это объясняется следующим образом. Каждая частица парамагнитного вещества обладает постоянным магнитным моментом, определяемым числом неспаренных электронов. В отсутствие внешнего магнитного поля суммарный магнитный спиновый момент равен нулю вследствие хаотического направления спинов, а при наложении магнитного поля происходит ориентация спинов, атомов и молекул в магнитном поле. Повышение температуры ослабляет ориентацию во внешнем магнитном поле, и парамагнетизм уменьшается в соответствии с формулой (*закон Кюри*):

$$\lambda = C/(T - \theta) \quad (4.18)$$

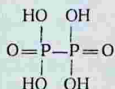
где λ — магнитная восприимчивость; C — константа (константа Кюри); θ — некоторая постоянная (температура).

Магнитные свойства ферромагнитных веществ зависят и от напряженности магнитного поля, и от температуры. Повышение температуры приводит к понижению магнитной восприимчивости и при некоторой температуре, называемой *температурой Кюри*, она резко снижается. Выше температуры Кюри ферромагнетик ведет себя как парамагнитное вещество. Для ферромагнитных веществ постоянная θ равна температуре Кюри.

Таким образом, признаки сходства и различия диамагнитных, парамагнитных и ферромагнитных веществ обуславливаются зависимостью их магнитной восприимчивости от рассмотренных двух факторов:

	Внешнее магнитное поле	Температура
Диамагнетики	не влияет	не влияет
Парамагнетики	не влияет	влияет
Ферромагнетики	влияет	влияет

Как показано выше, магнитные свойства веществ определяются электронным строением атомов, ионов и молекул и типом химической связи, поэтому на основании магнитных свойств вещества можно сделать заключение о его строении и указать на валентные состояния (степени окисления) атомов и тип химической связи в молекуле. Проиллюстрируем это на следующем примере. При окислении фосфора во влажном воздухе наряду с фосфорной H_3PO_4 и фосфористой H_3PO_3 кислотами образуется еще одна кислота, которая при добавлении NaOH осаждается в виде соли состава $\text{Na} : \text{H} : \text{P} : \text{O} = 1 : 1 : 1 : 3$. Этому составу отвечает формула NaHPO_3 — кислый фосфорноватокислый натрий (соль фосфорноватой кислоты H_2PO_3). Изучение магнитных свойств соединения NaHPO_3 показало, что оно диамагнитно, как и сама кристаллическая кислота H_2PO_3 . Но в этом случае приведенные выше формулы кислоты и соли неверны, так как в соответствии с такой записью молекулы содержат нечетное число электронов, что указывает на парамагнетизм соединений. Диамагнетизму должна отвечать не содержащая неспаренных электронов молекула, записанная удвоенной химической формулой:



Правильность этой формулы подтверждается также данными по определению молекулярной массы соединения.

По результатам магнитных измерений иногда можно сделать вывод о валентном состоянии (степени окисления) элементов. Все соединения двух- и четырехвалентной платины, например PtBr_2 или PtBr_4 , диамагнитны, что указывает на отсутствие в молекуле неспаренных электронов. Тогда соединения с трехвалентной платиной, например PtBr_3 , должны быть парамагнитны. Однако в действительности они диамагнитны, и это позволяет предположить, что рассматриваемые вещества — двойные соли или двойные (молекулярные) соединения. Поэтому соль состава PtBr_3 правильнее представить в виде

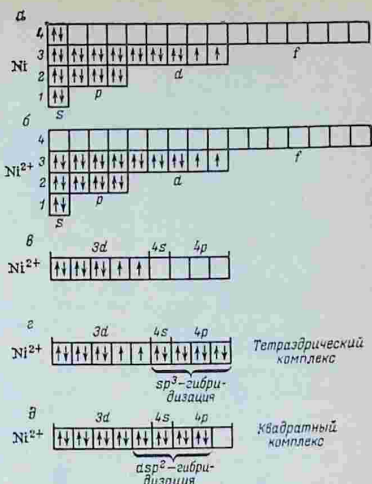
Рис. 4.21. Распределение электронов в атоме никеля (а), в изолированном ионе Ni^{2+} (б, в) и в ионах Ni^{2+} , входящих в тетраэдрический (г) и плоско-квадратный (д) комплексы

Pt_2Br_6 или $PtBr_2 \cdot PtBr_4$, т. е. как соединение, содержащее двух- и четырехвалентную платину.

Большинство солей серебра содержат ион Ag^+ , который имеет заполненные подуровни, поэтому соли серебра диамагнитны. Но в то же время встречаются парамагнитные комплексные соли серебра, что говорит о существовании двухвалентного серебра, причем магнитные восприимчивости этих солей такие же, как и у обычных солей двухвалентной меди.

Парамагнетизм кислорода в кристаллическом, жидком и газообразном состояниях явился в свое время отправной точкой для разработки метода молекулярных орбиталей. Магнитные свойства молекулярных ионов кислорода (O_2^- , O_2^+) и кристаллических соединений, ими образованных, подтверждают предложенные распределения электронов по молекулярным орбиталям и хорошо согласуются с энергетическими свойствами ионов и межъядерными расстояниями.

По результатам магнитных измерений можно подтвердить или опровергнуть приписываемую веществу структуру. Так, для двухвалентного никеля характерно координационное число четыре, проявляемое в тетраэдрической и плоско-квадратной кристаллической структурах. При координационном числе четыре вокруг комплексообразователя расположены четыре лиганда, которые, будучи донорами, предоставляют четыре пары электронов. При образовании тетраэдрической структуры эти электроны должны находиться в состоянии sp^3 -гибридизации, а при образовании плоской квадратной — в состоянии dsp^2 -гибридизации. На рис. 4.21, а представлено распределение электронов по уровням и подуровням в изолированном атоме никеля. При образовании иона Ni^{2+} атом теряет два 4s-электрона



(рис. 4.21, б): ион Ni^{2+} имеет четыре незанятых орбитали на $4s$ - и $4p$ -подуровнях, которые могут принимать пары электронов при связывании по донорно-акцепторному типу. Так как энергии подуровней $3d$, $4s$ и $4p$ близки, то на рис. 4.21, в эти подуровни изображены рядом друг с другом (так принято для наглядности при обсуждении строения комплексных ионов).

Кристаллы $K_2[NiF_4]$ парамагнитны, и экспериментально измеренный магнитный момент совпадает с вычисленным при условии, что в комплексе имеются два неспаренных электрона: 2,8 магнетона Бора. Из этого следует, что электронные пары ионов фтора входят на $4s$ и $4p$ -подуровни иона никеля. Так как все четыре связи равноценны, то, по-видимому, имеет место sp^3 -гибридизация (рис. 4.21, г) откуда вытекает, что четыре связи иона никеля (комплексобразователя) направлены к вершинам тетраэдра, т. е. комплекс $K_2[NiF_4]$ имеет тетраэдрическую структуру.

Кристаллы другой соли $K_2[Ni(CN)_4]$ диамагнитны. Диамагнетизм может проявляться только в том случае, если химическая связь формируется путем спаривания двух $3d$ -электронов и последующего распределения четырех донорных электронных пар на освободившейся одной $3d$ -орбитали и имеющихся одной $4s$ - и двух $4p$ -орбиталях (рис. 4.21, д). Для обеспечения энергетической равноценности четырех связей необходима dsp^2 -гибридизация, а такой тип гибридизации приводит к расположению четырех связей в одной плоскости, т. е. плоско-квадратному строению комплекса.

§ 23. ТЕОРИЯ ПОЛЯ ЛИГАНДОВ.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В кристаллах вследствие регулярного расположения частиц существуют сильные электромагнитные поля, действующие на частицы и их электронные орбитали. Действие кристаллического поля на орбитали зависит от их расположения в пространстве между узлами кристаллической решетки. При действии кристаллического поля энергетически равноценные p -, d - и f -орбитали изолированных атомов становятся неравноценными. Особенно сильно такая неравноценность орбиталей проявляется в комплексных соединениях, находящихся как в кристаллическом, так и в растворенном состоянии в виде ионов. Влияние природы лигандов на электронные орбитали комплексобразователя и свойства комплексных соединений объясняет теория поля лигандов.

Рассмотрим наиболее распространенный вариант — действие октаэдрического поля шести лигандов на электронные орбитали d -подуровня центрального атома комплексобразователя (рис. 4.22). Сверху на рисунке показана октаэдрическая структура комплекса $K[L_6]$, центральный атом — комплексобразо-

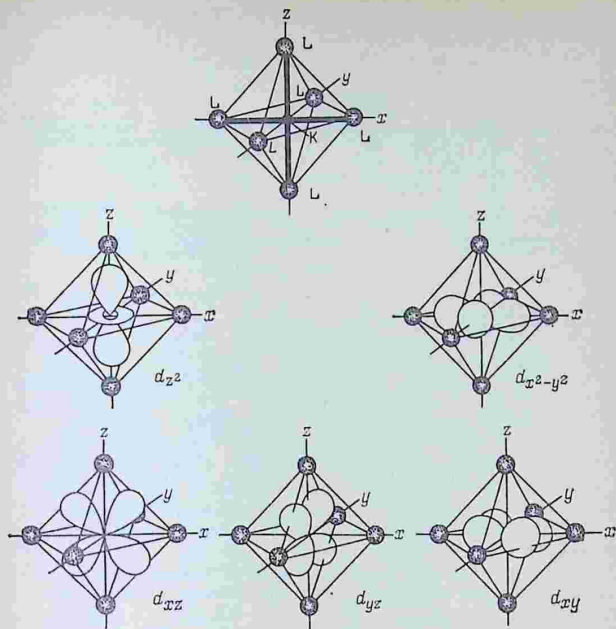


Рис. 4.22. Схема действия октаэдрического поля шести лигандов L на d_{xz} -, d_{yz} -, d_{xy} -орбитали (нижний ряд) и d_{z^2} -, $d_{x^2-y^2}$ -орбитали d -подуровня комплексообразователя

Сверху дано строение октаэдрического комплекса K [L₆]

ватель K — расположен в начале координат, а лиганды L — на осях координат на равных расстояниях K—L от комплексообразователя; все углы между связями равны 90°.

В свободном атоме или ионе все пять d -орбиталей энергетически равноценны, т. е. они *пятикратно вырождены* (рис. 4.23, I). Если ион d -элемента находится в воображаемом сферическом электромагнитном поле, то это поле будет действовать на все пять d -орбиталей с равной силой, и энергетическое состояние орбиталей изменяется одинаковым образом. Если сферическое поле представляет собой распределенный по сфере отрицательный заряд, то на все пять d -орбиталей будет действовать одинаковая сила взаимного отталкивания одноименных зарядов, что приводит к повышению энергии в равной мере

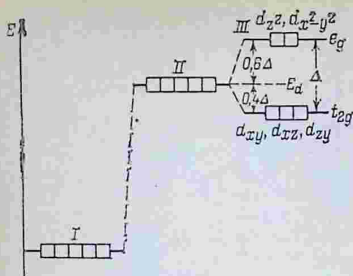


Рис. 4.23. Энергетическая диаграмма расщепления d -подуровня иона-комплексообразователя в октаэдрическом поле лигандов:

I — орбитали изолированного иона; II — орбитали иона в сферическом электрическом поле; III — орбитали иона в октаэдрическом поле лигандов

всех пяти d -орбиталей, но не снимает вырождения орбиталей (рис. 4.23, II).

Лиганды, окружающие комплексообразователь, являются или отрицательными ионами, или полярными молекулами, обращенными к комплексообразователю отрицательно заряженным концом диполя. Поле лигандов не обладает сферической симметрией. Поэтому энергия электронов на орбиталях d -подуровня комплексообразователя, направленных к лигандам по осям x , y , z , будет выше по сравнению с энергией орбиталей, направленных между осями координат. Так как орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ вытянуты вдоль осей координат в направлении к лигандам (см. рис. 4.22), то их энергия повышается вследствие их взаимного отталкивания. Этим двум орбиталям отвечает энергетический уровень, обозначаемый e_g (см. рис. 4.23, III). Орбитали d_{xz} , d_{xy} и d_{yz} (см. рис. 4.22) направлены в область между осями координат и между лигандами. Поэтому их энергия ниже энергии двух других, d_{z^2} - и $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей. Энергетический уровень этих трех орбиталей обозначается t_{2g} (см. рис. 4.23, III). Таким образом, под действием поля лигандов происходит расщепление d -подуровня комплексообразователя на два различающихся по энергии уровня e_g и t_{2g} .

Количественно расщепление энергетических уровней измеряется энергией расщепления Δ , которая зависит от числа лигандов, их природы, типа химической связи между лигандами и комплексообразователем и геометрической конфигурации комплекса.

Определим положение уровней e_g и t_{2g} относительно d -подуровня в октаэдрическом поле шести лигандов. Между уровнями e_g и t_{2g} энергия распределяется в зависимости от числа расположенных на них орбиталей в соответствии с принципом сохранения центра тяжести. Согласно этому принципу сумма произведений энергий подуровней, образовавшихся в результате расщепления, на число расположенных на них орбиталей равно произведению суммарной энергии подуровня до расщепления на число орбиталей на нем.

Обозначим энергию иона в сферическом поле, т. е. энергию пятикратно вырожденного уровня, через E_d , тогда согласно принципу сохранения центра тяжести можно записать:

$$5E_d = 2E_{e_g} + 3E_{t_{2g}} \quad (4.19)$$

Разность энергий уровней e_g и t_{2g} — это энергия расщепления:

$$E_{e_g} - E_{t_{2g}} = \Delta \quad (4.20)$$

Из этих двух уравнений легко рассчитать энергию уровней e_g и t_{2g} относительно уровня энергии E_d :

$$E_{e_g} - E_d = 0,6\Delta$$

$$E_{t_{2g}} - E_d = -0,4\Delta$$

Энергии электронов на уровнях e_g и t_{2g} отличаются, и это должно сказаться на энергии связи лиганда с комплексообразователем. При размещении электронов комплексообразователя на нижнем t_{2g} -уровне их энергия будет ниже E_d , и связь приобретает некоторую дополнительную прочность, так как общая энергия системы комплексообразователь — лиганд понижается. Эта дополнительная прочность связи зависит от числа электронов n на нижнем уровне t_{2g} и для октаэдрического поля равна $0,4 \Delta n_{t_{2g}}$.

При заполнении электронами верхнего уровня e_g их энергия повышается, и в результате увеличения общей энергии системы связи комплексообразователя с лигандами ослабляются и тем значительнее, чем больше электронов на e_g -уровне: $0,6 \Delta n_{e_g}$.

Результирующее изменение энергии связи $\Delta E_{св}$ комплексообразователя с лигандами при заполнении нижнего и верхнего уровней зависит от соотношения числа электронов на этих уровнях и разности между энергией упрочнения связи и энергией ее ослабления:

$$\Delta E_{св} = \Delta(0,4n_{t_{2g}} - 0,6n_{e_g})$$

Заполнение электронами расщепленных уровней t_{2g} и e_g происходит в последовательности, которая обеспечивает минимальную энергию системы комплексообразователь — лиганд и определяется соотношением двух конкурирующих факторов: энергией спаривания электронов и разностью энергий упрочнения и ослабления связи $\Delta E_{св}$. Поэтому заполнение электронами уровней t_{2g} и e_g может проходить двумя способами в зависимости от силы поля лигандов.

В слабом поле лигандов орбитали t_{2g} и e_g заполняются электронами комплексообразователя так же, как заполняется d -подуровень в соответствии с принципом Хунда: сначала

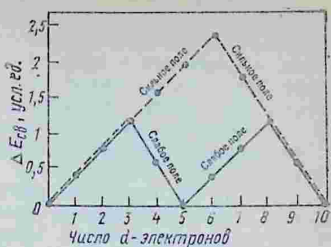
Таблица 17. Распределение d -электронов в ионах комплексообразователя в слабом и сильном полях лигандов и энергетические характеристики связей

d^n	Примеры ионов	Распределение d -электронов		μ , магнетоны Бора		$\Delta E_{св}$	
		Слабое поле	Сильное поле	Слабое поле	Сильное поле	Слабое поле	Сильное поле
d^0	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sc}^{3+}$			0	0	0	0
d^1	Ti^{3+}			1,73	1,73	0,4	0,4
d^2	$\text{Ti}^{2+}, \text{V}^{3+}$			2,84	2,84	0,8	0,8
d^3	$\text{V}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$			3,87	3,87	1,2	—
d^4	$\text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{3+}$			4,90	2,84	0,6	1,6
d^5	$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$			5,92	1,73	0	2,0
d^6	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+}$			4,92	0	0,4	2,4
d^7	$\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{3+}$			3,87	1,73	0,8	1,8
d^8	Ni^{2+}			2,84	2,84	1,2	1,2
d^9	Cu^{2+}			1,73	1,73	0,6	0,6
d^{10}	$\text{Cu}^+, \text{Zn}^{2+}$			0	0	0	0

t_{2g} -орбитали заполняются одиночными электронами, затем одиночными электронами заполняются e_g -орбитали. После заполнения d -подуровня неспаренными электронами последующие электроны входят в t_{2g} -орбитали и далее в e_g -орбитали, образуя пары электронов.

Спаривание электронов на нижнем t_{2g} -уровне сопряжено, как обычно, с затратой энергии на преодоление сил отталкивания между ними и возможно лишь тогда, когда разность между энергией упрочнения связи и энергией ее ослабления $\Delta E_{св}$ превосходит энергию образования электронных пар.

Рис. 4.24. Зависимость $\Delta E_{\text{св}}$ октаэдрических комплексов в сильном и слабом полях лигандов от числа d -электронов иона-комплексобразователя



В сильном поле лигандов орбитали t_{2g} -уровня сначала заполняются тремя одиночными электронами, а затем еще тремя электронами, и после заполнения t_{2g} -уровня тремя парами электронов начинается формирование e_g -уровня вначале одиночными электронами и затем спаренными.

В слабом поле сила лигандов недостаточна для выталкивания электронов с верхнего e_g -подуровня и весь d -подуровень заполняется в согласии с правилом Хунда. В результате образуются *высокоспиновые комплексы*. В сильном поле лигандов электроны выталкиваются с верхнего e_g -уровня, и он начинает заполняться только после спаривания электронов на нижнем t_{2g} -уровне. В результате образуются *низкоспиновые комплексы*.

В табл. 17 показано распределение электронов по t_{2g} - и e_g -уровням в слабом и сильном полях лигандов, даны примеры ионов и приведены значения разностей между энергиями упрочнения и ослабления связи $\Delta E_{\text{св}}$ для октаэдрических комплексов.

На рис. 4.24 показан ход изменения $\Delta E_{\text{св}}$ октаэдрического комплекса в зависимости от числа d -электронов на d -подуровне в сильном и слабом полях лигандов. Ионы с конфигурацией d^0 , d^1 , d^2 , d^3 , d^8 , d^9 и d^{10} ведут себя одинаково как в сильных, так и в слабых полях (на рис. 4.24 такая зависимость показана двойной линией) в отличие от ионов с конфигурацией d^4 , d^5 , d^6 и d^7 .

Величина $\Delta E_{\text{св}}$ — это не энергия связи комплексобразователя — лиганда, а лишь некоторый вклад в нее, дополнительная поправка, учет которой позволяет объяснить наблюдаемые свойства соединений и экспериментальные данные. Как видно из рис. 4.24, для октаэдрических комплексов в слабых полях лигандов (H_2O , F^-) можно ожидать два максимума $\Delta E_{\text{св}}$ в зависимости от заполнения электронами d -подуровня иона-комплексобразователя: при числах электронов 3 и 8. У комплексов в сильных полях можно ожидать одного максимума при числе электронов на d -подуровне, равном 6.

Заполнение t_{2g} - и e_g -орбиталей расщепленного d -подуровня происходит в соответствии с принципом минимума энергии и принципом Паули. Заполнение d -подуровня в согласии с пра-

вилом Хунда, т. е. одиночными электронами с последующим их спариванием, возможно только у изолированных ионов или ионов, находящихся в окружении слабых электромагнитных полей. В последнем случае действия поля недостаточно для преодоления энергии отталкивания электронов, занимающих одну орбиталь, и орбитали, несмотря на их различную энергию в поле лигандов, заполняются сначала одиночными электронами.

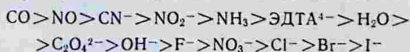
Заметим, что некоторые электронные конфигурации, отвечающие началу и окончанию заполнения d -подуровня, не зависят от силы поля лигандов. Таковы, например, конфигурации d^1 , d^2 , d^3 и d^8 , d^9 , d^{10} для октаэдрического окружения.

Магнитные свойства комплексных ионов, как и атомов и молекул, зависят от числа неспаренных электронов. В слабых полях лигандов образуются комплексы, обладающие более высокими магнитными моментами по сравнению с комплексами с сильными лигандами. В табл. 17 приведены магнитные моменты, рассчитанные по числу неспаренных электронов.

Согласно правилу Хунда в октаэдрическом окружении лигандов первыми заполняются три нижележащие d_{xy} , g_{yz} - и d_{xz} -орбитали. Следующий, четвертый, d -электрон имеет две различные возможности заполнения: или на более низкую орбиталь с образованием пары электронов, или на более высокую орбиталь с сохранением неспаренного состояния. При осуществлении первого варианта из четырех электронов два остаются неспаренными и реализуется низкоспиновое состояние. Во втором варианте все четыре электрона не спарены, и возникает высокоспиновое состояние. Пятый, шестой и седьмой d -электроны имеют две возможности заполнения: с переходом в высокоспиновое или низкоспиновое состояние. Остальные три электрона заполняют оставшиеся орбитали независимо от силы поля окружающих лигандов.

Магнитные свойства комплексных соединений, построенных из октаэдрически расположенных относительно комплексобразователя лигандов, должны изменяться в соответствии с числом неспаренных электронов (рис. 4.25), причем магнитные моменты комплекса с электронной конфигурацией d^1 , d^2 , d^3 , d^8 , d^9 и d^{10} не зависят от силы поля лигандов (что на рисунке отражено двойными линиями).

По способности создавать поля, т. е. вызывать расщепление d -подуровня, лиганды можно расположить в ряд, в котором каждый следующий лиганд создает более слабое поле:



Это так называемый *спектрохимический ряд лигандов*, составленный в результате расчетов $\Delta E_{\text{св}}$ методами квантовой меха-

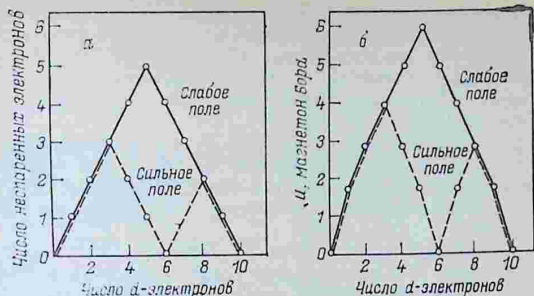


Рис. 4.25. Зависимость числа неспаренных электронов (а) и магнитного момента (б) октаэдрического комплекса от числа d -электронов атома комплексообразователя

ники и экспериментальных результатов изучения спектров комплексных соединений. Резкого перехода между лигандами, создающими сильные или слабые поля, нет. Однако условно CO , NO , CN^- , NO_2^- и иногда NH_3 относят к числу лигандов, оказывающих сильное действие на ион-комплексообразователь, а лиганды H_2O , OH^- и галогенид-ионы — к лигандам, оказывающим слабое воздействие.

Влияние лигандов на комплексообразователь зависит также от заряда иона-комплексообразователя. Чем выше заряд иона, тем более сильное влияние оказывает на него поле лигандов и тем больше энергия расщепления, так как с повышением заряда центрального иона лиганды ближе подходят к нему и сильнее на него воздействуют.

С увеличением размеров центрального иона, т. е. при переходе в подгруппах d -элементов сверху вниз, влияние лигандов на ионы d -элементов усиливается и энергия расщепления возрастает. Это объясняется тем, что при одинаковом электростатическом взаимодействии наружные d -орбитали ионов низко расположенных в подгруппе элементов занимают большее пространство и поэтому сильнее подвергаются влиянию поля лигандов.

Рассмотрим влияние поля лигандов на магнитные свойства ионов d -элементов 4 периода Периодической системы и их кристаллических комплексных соединений. Электронное строение расщепленного d -подуровня двух- и трехзарядных ионов показано в табл. 17.

В комплексах $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}(d^1)$, $[\text{Ti}(\text{NO}_2)_6]^{3-}(d^1)$, $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}(d^2)$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}(d^3)$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}(d^3)$, $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}(d^3)$, несмотря на различную силу лигандов, спино-

бое состояние одно и то же, т. е. соответствует числу электронов на d -подуровне. Ионы парамагнитны, как парамагнитны и кристаллические соли типа $K_3[Ti(NO_2)_6]$, $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$, $Na_3[Cr(CN)_6]$. Магнитный момент комплексного иона примерно совпадает с моментом, вычисляемым по числу неспаренных электронов.

При конфигурациях d^4 , d^5 , d^6 и d^7 ион-комплексобразователь в октаэдрическом окружении лигандов при одинаковом числе электронов на d -подуровне может давать два типа ионов, отличающихся магнитным моментом, т. е. числом неспаренных электронов.

Ионы $[Mn(CN)_6]^{3-}$ и $[MnF_6]^{3-}$, несмотря на равное число электронов на d -подуровне, одинаковые заряд иона и координационное число, различаются магнитными свойствами. Магнитный момент Mn^{3+} в ионе $[Mn(CN)_6]^{3-}$ примерно в 1,7 раза меньше магнитного момента в ионе $[MnF_6]^{3-}$. Такое понижение магнитного момента связано с уменьшением числа неспаренных электронов от четырех в высокоспиновом комплексе $[MnF_6]^{3-}$ до двух электронов в низкоспиновом комплексе $[Mn(CN)_6]^{3-}$.

У комплексов $[Fe(CN)_6]^{3-}$ и $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ различие в магнитных моментах Fe^{3+} еще значительнее. В первом комплексе ион Fe^{3+} (d^5) находится в окружении сильнодействующих лигандов, и возникает низкоспиновое состояние с одним неспаренным электроном. В комплексе $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ молекулы воды создают слабое кристаллическое поле и все пять d -электронов не спарены, в результате возникает высокоспиновое состояние с магнитным моментом, более чем в три раза высоким.

Октаэдрические комплексы с шестью d -электронами бывают двух типов — парамагнитные и диамагнитные. Так, в комплексе $[CoF_6]^{3-}$ ион-комплексобразователь Co^{3+} (d^6) в окружении слабодействующих лигандов имеет высокоспиновую конфигурацию с четырьмя неспаренными электронами, и этот комплекс проявляет парамагнитные свойства. В противоположность ему Co^{3+} в комплексе $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ с сильным полем лигандов имеет низкоспиновую конфигурацию с заполненными парами электронов уровнем t_{2g} (орбитали d_{xy} , d_{yz} и d_{xz}), поэтому комплекс парамагнитен.

Кобальт в состоянии Co^{2+} (d^7) образует два типа комплексов, различающихся по магнитным свойствам. В низкоспиновом комплексе $[Co(NO_2)_6]^{4-}$ имеется один неспаренный электрон, а в высокоспиновом $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ — три неспаренных электрона. Парамагнетизм Co^{2+} в окружении молекул воды сильнее более чем в два раза (3,87 и 1,73 μ).

Ионы-комплексобразователи, имеющие на d -подуровне по 8 и 9 электронов, обладают одинаковыми магнитными свойствами независимо от силы кристаллического поля. Таковы ионы

Рис. 4.26. Диаграмма ионных радиусов комплекссообразователей в ряду d -элементов четвертого периода с различным числом d -электронов

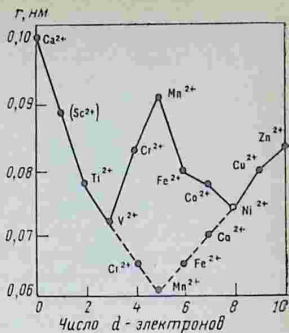
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (Ni^{2+} , d^8), $[\text{Cu}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (Cu^{2+} , d^9).

Расщепление октаэдрическим окружением d -подуровня на уровни t_{2g} и e_g с тремя и двумя орбиталями обнаруживается в закономерностях изменения других свойств комплексных соединений.

Аналогично тому, что каждый подуровень (p , d , f) обладает повышенной устойчивостью в состоянии, наполовину и полностью заполненным электронами, наблюдается повышенная устойчивость уровней t_{2g} и e_g , если они не заполнены или заполнены наполовину и полностью. Влияние числа электронов на этих уровнях проявляется во многих свойствах октаэдрических комплексов, в том числе и в ионных радиусах комплекссообразователей (рис. 4.26). В ряду d -элементов четвертого периода при переходе от Ca^{2+} к V^{2+} обнаруживается уменьшение ионных радиусов. Это означает, что окружающие молекулы или ионы (лиганды) подходят на более близкие расстояния к ионам-комплексобразователям. У иона Ca^{2+} d -электроны отсутствуют; двухзарядный ион скандия неизвестен. Ион Ti^{2+} имеет конфигурацию d^2 , и два электрона находятся на двух орбиталях из трех d_{xy} , d_{yz} или d_{xz} . В октаэдрическом окружении эти орбитали располагаются в пространстве не на осях координат, а в областях, наиболее удаленных от лигандов. Поэтому лиганды могут подойти ближе к центральному иону, а это означает уменьшение размера иона. Аналогичным способом объясняется дальнейшее уменьшение ионного радиуса у иона V^{2+} .

У ионов хрома и марганца (конфигурация соответственно d^4 и d^5) в окружении слабых лигандов (вода) d -подуровень заполняется в соответствии с правилом Хунда непарными электронами. Появление электронов на подуровне e_g в орбиталях d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ (высокоспиновое состояние) приводит к тому, что они выталкиваются лигандами, расположенными на осях координат, и поэтому радиусы ионов Cr^{2+} и Mn^{2+} возрастают.

В ряду ионов Fe^{2+} — Co^{2+} — Ni^{2+} электроны входят на t_{2g} -уровень в орбитали d_{xy} , d_{yz} и d_{xz} , т. е. в те орбитали, которые располагаются между осями координат и в меньшей степени препятствуют сближению лигандов с комплексобразователем.



Поэтому радиусы ионов уменьшаются. Ион Ni^{2+} имеет конфигурацию d^8 , при которой орбитали d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} заполнены парами электронов. У ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} спаривание электронов происходит на орбиталях d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$, лиганды сильнее выталкиваются из межъядерного пространства и радиусы ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} возрастают.

Пунктиром на рис. 4.26 показан предполагаемый ход изменения радиусов ионов, если бы не происходило расщепления d -подуровня. При этих условиях размер иона Mn^{2+} был бы наименьшим (d -подуровень заполнен наполовину).

Влияние неравноценности d -орбиталей в окружении лигандов (или кристаллического поля) проявляется также в константах диссоциации (нестойкости) комплексных ионов, в энергиях кристаллических решеток и энергиях гидратации ионов d -элементов и даже в каталитической активности ряда соединений d -элементов.

В отличие от ионов d -элементов для ионов лантаноидов можно рассматривать только высокоспиновые состояния, так как сила поля даже самого сильного лиганда оказывается недостаточной для спаривания электронов на нижнем расщепленном уровне. Поэтому f -подуровень лантаноидов заполняется сначала семью одиночными электронами, и только потом начинается их спаривание. В результате осуществляется распределение электронов, подчиняющееся правилу Хунда. Поэтому магнитные свойства комплексных ионов лантаноидов не зависят от силы поля лигандов.

Несмотря на успешное приложение теории поля лигандов к объяснению химической связи в комплексных соединениях и их свойств, она имеет существенный недостаток — рассматривает в образовании связи d -электроны и не принимает во внимание участие в связи s - и p -электронов комплексообразователя и лигандов.

Метод молекулярных орбиталей преодолевает этот недостаток, но его широкое использование затрудняет сложность математического аппарата. Метод молекулярных орбиталей основывается на взаимодействии атомных орбиталей, приводящем к образованию многоцентровых молекулярных орбиталей, располагающихся на различных энергетических уровнях. Молекулярные орбитали нижних энергетических уровней осуществляют химическое связывание, верхних — разрыхление (ослабление) связи. Между энергетическими уровнями связывающих и разрыхляющих орбиталей находятся уровни слабосвязывающих, несвязывающих и слаборазрыхляющих орбиталей. Молекулярные орбитали заполняются электронами, начиная с энергетически низшей орбитали, и в соответствии с принципом Паули и правилом Хунда. Обсудим в рамках метода молекулярных орбиталей строение иона $[CrF_6]^{3-}$ (рис. 4.27).

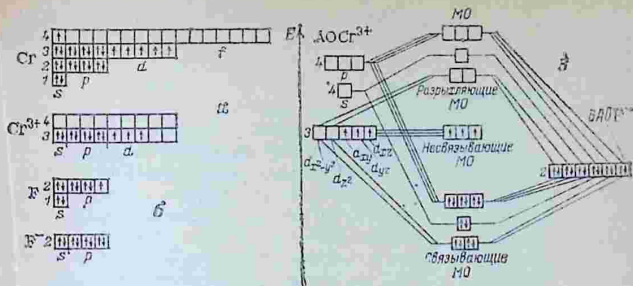


Рис. 4.27. Электронные конфигурации атома и иона хрома (а), атома и иона фтора (б) и энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей иона $[\text{CrF}_6]^{3-}$ (в)

В изолированном ионе Cr^{3+} (рис. 4.27, а) пять d -орбиталей равноценны и на них находятся три неспаренных электрона. У иона F^- (рис. 4.27, б) все p -орбитали заполнены спаренными электронами.

При образовании комплекса $[\text{CrF}_6]^{3-}$ каждый ион F^- отдает на формирование связи с ионом Cr^{3+} по донорно-акцепторному механизму одну пару p -электронов.

При построении энергетической диаграммы молекулярных орбиталей иона $[\text{CrF}_6]^{3-}$ следует учитывать, что фтор более электроотрицателен, его атомы сильнее удерживают электроны, и его атомные орбитали более устойчивы, чем атомные орбитали иона хрома (AO Cr^{3+}), поэтому шесть атомных орбиталей ионов фтора (AO F^-) следует расположить в правой части диаграммы и ниже атомных орбиталей иона хрома.

Ион $[\text{CrF}_6]^{3-}$ парамагнитен, и его магнитный момент соответствует наличию трех неспаренных электронов. У иона хрома имеется три неспаренных $3d$ -электрона и, очевидно, эти электроны не принимают участия в образовании связи (в противном случае они были бы спарены и ион был диамагнитным). На энергетической диаграмме молекулярных орбиталей (МО) эти три электрона следует расположить на несвязывающих молекулярных орбиталях. Так как три из пяти d -орбиталей (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}) направлены в пространстве между осями координат, на которых располагаются лиганды, то эти орбитали непосредственно не принимают участия в связывании с лигандами, и именно они будут несвязывающими.

В качестве связывающих (и разрыхляющих) следует выбрать орбитали, направленные по осям координат к шести лигандам, которые передают на них по паре электронов. Орбита

ли $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} простираются непосредственно к лигандам и перекрываются с их орбиталями наиболее полно, поэтому они дают две энергетически наиболее низко расположенные связывающие молекулярные орбитали.

Три $4p$ -орбитали атома хрома также направлены в стороны лигандов, и из них формируются еще три связывающие орбитали и, наконец, одна из $4s$ -орбиталей, имеющая сферическую симметрию, также входит в молекулярную связывающую орбиталь. Следовательно, всего в ионе $[\text{CrF}_6]^{3-}$ насчитывается шесть связывающих молекулярных орбиталей, заполненных парами электронов шести ионов F^- .

К такому же результату можно прийти при использовании метода валентных связей, предполагая d^2sp^3 -гибридизацию и учитывая, что в методе валентных связей все орбитали энергетически совершенно равноценны, а в методе молекулярных орбиталей они незначительно различаются по энергии. Это различие в энергии отмечается при изучении некоторых особенностей спектров. Шести связывающим молекулярным орбиталям отвечает то же число разрыхляющих орбиталей. В ионе $[\text{CrF}_6]^{3-}$ они не заполнены.

Теория поля лигандов объединяет в той или иной мере идеи теории электростатического взаимодействия, метода валентных связей, теории кристаллического поля и метода молекулярных орбиталей. Теории поля лигандов и молекулярных орбиталей способны объяснить строение комплексов, энергию связи, магнитные свойства комплексных ионов, их окраску (спектральные свойства), а также иногда объяснить реакционную способность комплексных соединений.

§ 24. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

Для количественной характеристики прочности кристаллической решетки используется представление об энергии кристаллической решетки. Это то количество энергии, которое необходимо для перевода 1 моль атомов или молекул кристаллического вещества в газообразное состояние. Таким образом, энергия кристаллической решетки — это та энергия, которую необходимо затратить, чтобы разделить и удалить на бесконечно большое расстояние частицы, образующие кристаллическую решетку. При этом обязательно указывается состав частиц газовой фазы, а ими могут быть атомы и молекулы, составляющие кристаллическую решетку, продукты их ионизации, диссоциации и ассоциации.

Рассмотрим в качестве примера определение энергетических характеристик алмаза и графита.

Алмаз — термодинамически неустойчивая модификация углерода при давлении 101325 Па и любых температурах, и он

должен самопроизвольно переходить в графит — термодинамически устойчивую модификацию углерода. Существование алмаза при комнатной температуре объясняется исключительно высокой энергией активации перехода в графит.

При переводе 1 моль атомов углерода из структуры алмаза в состояние невозбужденных изолированных газообразных атомов углерода разрываются все связи, удерживающие атомы в кристаллической решетке. Энтальпия сублимации (атомизации) алмаза характеризует прочность его кристаллической решетки. Определить экспериментально энтальпию сублимации алмаза невозможно — при низких температурах у алмаза крайне низкое давление пара, при высоких же температурах, когда становится реальным измерение давления его пара, он превращается в графит.

Энтальпия сублимации графита может быть найдена по данным измерения давления пара при высоких температурах, поскольку при этих условиях алмаз превращается в графит и становится реальным измерение давления пара углерода. Ниже приведены значения давления пара одноатомных молекул углерода:

T, K	1700	2000	2400	3000
p, Pa	$1,31 \cdot 10^{-9}$	$2,72 \cdot 10^{-6}$	$3,76 \cdot 10^{-2}$	4,68

Для процесса перехода графита в газообразное состояние константа равновесия равна давлению пара углерода, т. е.

$$C(\text{графит}) = C(\text{газ}); \quad K = p_{C(\text{газ})}$$

По известной зависимости давления пара углерода от температуры можно найти термодинамические характеристики этого процесса: изменение энтальпии ΔH и изменение энтропии ΔS . Для этого необходимо составить и решить систему из двух (как минимум) уравнений:

$$\Delta H - T_1 \Delta S = -RT_1 \ln p_1$$

$$\Delta H - T_2 \Delta S = -RT_2 \ln p_2$$

Установлено, что для процесса сублимации (атомизации) графита $\Delta H^\circ = 715,0$ кДж/моль и $\Delta S^\circ = 155,2$ Дж/(К·моль).

Чтобы вычислить энтальпию сублимации алмаза, нужно знать энтальпию перехода алмаза в графит, которую можно определить экспериментально по разности энтальпий сгорания алмаза и графита, $\Delta H^\circ = -1,9$ кДж/моль.

Из соотношений

$$C(\text{алмаз}) = C(\text{графит}); \quad \Delta H^\circ = -1,9 \text{ кДж}$$

$$C(\text{графит}) = C(\text{газ}); \quad \Delta H^\circ = 715,0 \text{ кДж}$$

получаем

$$C(\text{алмаз}) = C(\text{газ}); \quad \Delta H^\circ = 713,1 \text{ кДж}$$

Таким образом, на переход атомов углерода из структуры алмаза в состояние одноатомного газа затрачивается количество теплоты, равное 713,1 кДж/моль.

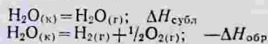
Валентные орбитали атома углерода в алмазе находятся в состоянии sp^3 -гибридизации и каждый атом углерода связан σ -связями с четырьмя другими атомами. Поэтому на каждый атом С в решетке алмаза приходится две связи С—С. Тогда энергия связи С—С в алмазе должна быть равна половине энергии, требующейся на разрыв всех связей при переходе атомов углерода из структуры алмаза в газовое состояние, т. е. $713,1 : 2 \approx 356,6$ кДж/моль.

В графите атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, при этом каждый атом углерода связан с тремя другими вследствие перекрывания гибридных орбиталей. При переводе 1 моль атомов графита в состояние газообразных атомов разрывается 1,5 связи (в расчете на каждый атом углерода). Поскольку энтальпия сублимации графита равна 715,0 кДж/моль, энергия связи С—С в графите составляет $715,0 : 1,5 = 476,7$ кДж/моль. Из приведенных данных видно, что связь атомов углерода в графите значительно прочнее связи в алмазе. В решетке алмаза междъядерное расстояние составляет 0,154 нм, в структуре графита расстояние С—С в плоскости перекрывания sp^2 -орбиталей равно 0,142 нм. Как известно, графит по твердости не может сравниться с алмазом и намного ему уступает. Алмаз — самый твердый из встречающихся в природе веществ. Это объясняется тем, что, хотя в плоскости перекрывания sp^2 -орбиталей атомы углерода связаны значительно прочнее, чем в алмазе, сами плоскости атомов взаимодействуют друг с другом крайне слабо (силы Ван-дер-Ваальса) и расстояние между ними составляет 0,335 нм. Слабость связи между атомными плоскостями приводит к легкому скольжению плоскостей sp^2 -гибридных связей относительно друг друга, что и обуславливает мягкость графита.

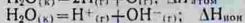
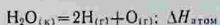
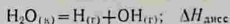
Следовательно, энергетические характеристики кристаллов и их физические свойства (твердость и другие) можно сопоставлять только при условии однотипности кристаллических структур и связей.

При изучении кристаллического состояния вещества путем сравнения их энергий в кристаллическом и газообразном состоянии (разность этих энергий соответствует энергии сублимации) очень важно знать состав газовой фазы. Действительно, в зависимости от температуры при переводе кристаллической воды в газовую фазу могут протекать процессы с образованием различных продуктов, например:

Сублимация
Образование простых веществ



Диссоциация на
атомы и моле-
кулы
Атомизация
Ионизация



Знание этих продуктов и соответствующих им энтальпий реакций при использовании закона Гесса позволяет вычислить энергетические характеристики связей и межмолекулярных взаимодействий.

Энергетическое состояние ионного кристалла обычно сравнивают не с энергетическим состоянием молекул или атомов в газовой фазе, а с состоянием ионов, образующих решетку.

Энергией кристаллической решетки ионного соединения, $\Delta H_{\text{кр}}$, называют то количество энергии, которое требуется для удаления 1 моль ионов из решетки на расстояние, при котором силы взаимодействия между ионами бесконечно малы. Например, для кристалла NaCl стандартная энергия кристаллической решетки равна:



Энергия решетки характеризует силу взаимодействия между ионами, которая удерживает их в кристаллической решетке. Чем выше $\Delta H_{\text{кр}}$, тем сильнее связаны ионы между собой. Большим значениям $\Delta H_{\text{кр}}$ обычно соответствуют высокие температуры и энтальпии плавления, так как чем прочнее кристаллическая решетка, тем больше теплоты нужно затратить на ее разрушение при плавлении. Так, для LiF и NaI (прочность связей в кристалле фторида лития выше) стандартная энергия решетки $\Delta H^\circ_{\text{кр}}$ соответственно равна 1029 и 694 кДж/моль, а температура плавления составляет 870 и 651 °C.

Для однотипных соединений с одинаковой структурой наблюдается связь между $\Delta H^\circ_{\text{кр}}$ и их механическими свойствами. Обычно чем выше $\Delta H^\circ_{\text{кр}}$, тем прочнее решетка и тем тверже ионный кристалл.

Энергия кристаллической решетки зависит от радиуса и заряда ионов. С увеличением ионного радиуса $\Delta H^\circ_{\text{кр}}$ уменьшается. Например, для NaCl и NaBr ($R_{\text{Cl}^-} < R_{\text{Br}^-}$) $\Delta H^\circ_{\text{кр}}$ соответственно равна 753 и 736 кДж/моль. С увеличением заряда иона энергия решетки возрастает. Так, $\Delta H^\circ_{\text{кр}}$ для кристаллов Na_2O и CaO равна 2520 и 3520 кДж/моль.

Энергия кристаллической решетки ионного кристалла может быть вычислена независимым путем, если известны радиусы ионов. Для бинарного кристалла АВ эта величина рассчитывается по формуле:

$$\Delta H^\circ_{\text{кр}} = \frac{N_A z^2 e^2 C}{R_A + R_B} \quad (4.21)$$

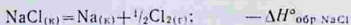
где N_A — число Авогадро; z и e — заряд соответственно иона и электрона; R_A и R_B — радиусы ионов ($R_A + R_B$ равно расстоянию между ядрами ионов); C — константа, зависящая от типа структуры и координационного числа ионов и характеризующая все возможные электростатические взаимодействия, вычисляется эмпирически.

Энергия ионных решеток, рассчитанная по этой формуле, совпадает с результатом расчета по закону Гесса. Несовпадение значений $\Delta H_{кр}$, вычисленных двумя способами, показывает, что кристалл не является чисто ионным и по величине расхождения можно оценить степень ионности кристалла.

Экспериментально определить энергию кристаллической решетки ионного соединения очень сложно. Ее можно вычислить посредством термодинамического цикла (цикл Борна — Габера), воспользовавшись другими известными энтальпиями превращений, которым может подвергаться исследуемое ионное соединение.

В качестве примера рассмотрим способ расчета $\Delta H_{кр}^\circ$ для кристаллического хлорида натрия. При стандартных условиях для кристаллического хлорида натрия возможны следующие химические превращения:

1) разложение NaCl на простые вещества



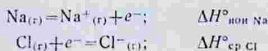
2) перевод $\text{Na}_{(к)}$ в газообразное атомное состояние — сублимация



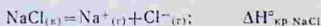
3) диссоциация молекулярного газообразного хлора, характеризующая энергией связи Cl—Cl



4) ионизация атомов натрия и хлора, характеризующая для атомов натрия энергией ионизации, а для атомов хлора — энергией сродства к электрону



Следовательно, через приведенные стадии осуществляется процесс:



Переводом газообразных ионов хлора и натрия непосредственно в кристаллическое соединение NaCl система возвращается в исходное состояние и термохимический цикл замыкается. Суммарное изменение энтальпии в цикле равно нулю. Энергию

Таблица 18. Энергия кристаллических решеток галогенидов калия и серебра

Соединение	$\Delta H^\circ_{кр}$, кДж/моль		Соединение	$\Delta H^\circ_{кр}$, кДж/моль	
	расчет	эксперимент		расчет	эксперимент
KF	808	803	AgF	920	954
KCl	703	699	AgCl	833	904
KBr	674	674	AgBr	816	896
KI	636	632	AgI	778	883

кристаллической решетки хлорида натрия можно вычислить по уравнению:

$$\Delta H^\circ_{кр NaCl} = -\Delta H^\circ_{обр NaCl} + \Delta H^\circ_{субл Na} + \frac{1}{2}\Delta H^\circ_{св Cl_2} + \Delta H^\circ_{ион Na} + \Delta H^\circ_{ср Cl}$$

Соответствующие энтальпии ΔH°_{298} (в кДж/моль) равны:

$\Delta H^\circ_{обр NaCl}$	$\Delta H^\circ_{субл Na}$	$\Delta H^\circ_{св Cl_2}$	$\Delta H^\circ_{ион Na}$	$\Delta H^\circ_{ср Cl}$
-413	109	238	494	-362

В результате получаем:

$$\Delta H^\circ_{кр NaCl} = 413 + 109 + 0,5 \cdot 238 + 494 - 362 = 773 \text{ кДж/моль}$$

На рис. 4.28 представлена энтальпийная диаграмма всех стадий превращения кристаллического хлорида натрия в состояние изолированных газообразных ионов. Из всех энтальпийных составляющих наименее точно известна энтальпия сродства к электрону атома хлора, и именно эта величина определяет точность значения энергии кристаллической решетки. Очень часто энтальпию сродства к электрону находят из описанного цикла при подстановке в формулу энергии кристаллической решетки, вычисляемой по электростатическому взаимодействию ионов в кристаллической решетке.

В табл. 18 приведены энергии кристаллических решеток галогенидов калия и серебра, рассчитанные по радиусам и зарядам ионов и определенные по экспериментальным значениям энтальпии реакций термохимического цикла.

Для галогенидов калия (как и для других галогенидов s-элементов I группы Периодической системы) наблюдается прекрасное совпадение значений энергий кристаллической решетки, найденных различными путями. Для галогенидов серебра энергия кристаллической решетки, найденная термохимическим методом, оказалась выше вычисленной по модели электростатического взаимодействия между ионами. По-видимому, в кристаллических решетках галогенидов s-элементов I группы ионы удерживаются электростатическими силами, а в решетках гало-

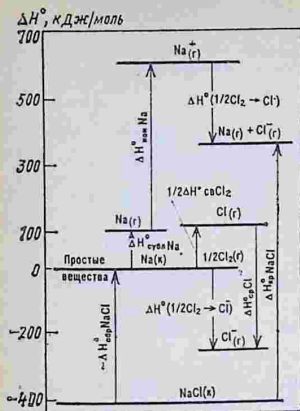


Рис. 4.28. Энтальпийная диаграмма перехода кристаллического хлорида натрия в изолированные ионы

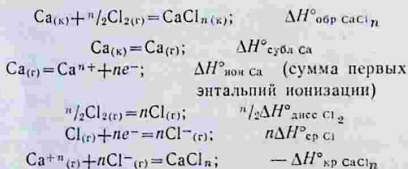
генидов серебра и других d -элементов I группы на электростатическое взаимодействие в сильной степени накладываются дополнительные взаимодействия, вызванные, возможно, перекрыванием d -орбиталей.

На рис. 4.29 представлены энергии кристаллических решеток дихлоридов и оксидов d -элементов четвертого периода. В изменении энергии кристаллической решетки в зависимости от числа d -электронов отчетливо проявляется влияние степени заполнения d -под-

уровня и неравноценности d -орбиталей центрального атома металла в кристаллическом поле. Наблюдаемый ход изменения энергий решетки связан также с изменением радиусов ионов M^{2+} .

Выше были рассмотрены такие важные энергетические характеристики кристаллических веществ, как энтальпия образования, энергия кристаллической решетки, энергия связи, энтальпия диссоциации, энтальпия ионизации и сродства к электрону. На основе этих характеристик можно установить причины возможности существования одних соединений и невозможности существования других. Например, кристаллический хлорид кальция может иметь только состав $CaCl_2$, но не $CaCl$, $CaCl_3$, $CaCl_4$ и т. д. Вычислим $\Delta H^\circ_{обр}$ хлоридов кальция с общей формулой $CaCl_n$.

Процесс образования хлоридов кальция можно разбить на следующие стадии:



Рассмотрим эти процессы для $n = 1, 2$ и 3 .

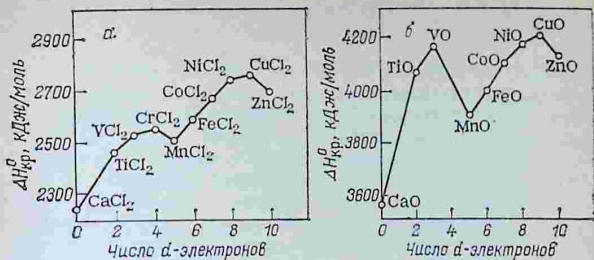


Рис. 4.29. Ход изменения энергии кристаллической решетки в ряду дихлоридов (а) и оксидов (б) d-элементов четвертого периода

Энергия кристаллической решетки CaCl_2 известна: $\Delta H^\circ_{кр} \text{CaCl}_2 = 2222$ кДж/моль, энергии решеток CaCl и CaCl_3 неизвестны, но их можно предсказать. Если бы соединение CaCl существовало, то, вероятно, оно имело бы структуру, похожую на структуру KCl . Действительно, однозарядный ион Ca^+ отличается от иона K^+ только тем, что в его ядре больше на один протон и во внешней электронной оболочке больше на один электрон. Следовательно, ион Ca^+ будет иметь примерно тот же размер, что и K^+ . Энергия решетки KCl равна $\Delta H^\circ_{кр\text{KCl}} = 699$ кДж/моль. Примерно такое же значение можно принять и для CaCl , $\Delta H^\circ_{кр\text{CaCl}} = 700$ кДж/моль. Для несуществующего хлорида CaCl_3 энергию решетки можно оценить аналогично, сравнив CaCl_3 с хлоридом скандия. Ион Ca^{3+} отличается от иона Sc^{3+} тем, что в его ядре меньше на один протон и на один электрон во внешней электронной оболочке. Энергия решетки ScCl_3 известна: $\Delta H^\circ_{кр\text{ScCl}_3} = 4728$ кДж/моль. Это же значение примем и для CaCl_3 : $\Delta H^\circ_{кр\text{CaCl}_3} = 4730$ кДж/моль.

Энтальпии остальных стадий, указанных выше, известны, они составляют (в кДж/моль):

	CaCl	CaCl_2	CaCl_3
$\Delta H^\circ_{субл}$	177	177	177
$\Delta H^\circ_{ион}$	590	$590 + 1146 = 1736$	$1736 + 4941 = 6677$
$n/2 \Delta H^\circ_{дисс}$	$\frac{243}{2} = 121$	$\frac{243 \cdot 2}{2} = 243$	$\frac{243 \cdot 3}{2} = 364$
$n \Delta H^\circ_{ср}$	-364	$2(-364) = -728$	$3(-364) = -1092$

Используя эти данные, рассчитываем энтальпию образования каждого хлорида кальция по формуле:

$$\Delta H^\circ_{обр} = -\Delta H^\circ_{кр} + \Delta H^\circ_{субл} + \Delta H^\circ_{ион} + \Delta H^\circ_{дисс} + \Delta H^\circ_{ср}$$

Находим $\Delta H^\circ_{\text{обр}}$ (в кДж/моль):

	CaCl	CaCl ₂	CaCl ₃
$\Delta H^\circ_{\text{обр}}$	—176	—794	1396

Энтальпия образования из простых веществ CaCl₃ является большой положительной величиной (1396 кДж/моль). Очевидно, что кристаллический CaCl₃, обладая столь высоким избытком энергии по сравнению с образующими его простыми веществами, неустойчив при стандартных условиях и будет самопроизвольно распадаться. Хлориды CaCl и CaCl₂ имеют отрицательные значения $\Delta H^\circ_{\text{обр}}$. Образование кристаллического CaCl ($\Delta H^\circ_{\text{обр}} = -176$ кДж/моль) термодинамически не запрещено, однако хлорид CaCl₂ имеет примерно в три раза большее отрицательное значение энтальпии образования (—794 кДж/моль), поэтому существование последнего соединения термодинамически предпочтительнее. Даже если кристаллический CaCl получается в каком-либо процессе, то он диспропорционирует по уравнению



как это имеет место при охлаждении газообразного CaCl.

Энтальпия реакции диспропорционирования CaCl имеет отрицательное значение:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ_{\text{дисп}} &= \Delta H^\circ_{\text{обр CaCl}_2} - 2\Delta H^\circ_{\text{обр CaCl}} = \\ &= -794 - 2(-176) = -442 \text{ кДж/моль}\end{aligned}$$

Из приведенных расчетов следует, что главным фактором, который вызывает нестабильность CaCl (по сравнению с CaCl₂), является большая энергия решетки кристалла CaCl₂. Для хлорида CaCl₃ таким фактором является высокая сумма первых трех энергий ионизации кальция (6677 кДж/моль), которая не компенсируется даже очень высокой энергией решетки (—4730 кДж/моль), и в результате энтальпия образования CaCl₃ представляет собой большую положительную величину, вследствие чего образование этого хлорида термодинамически запрещено.

Аналогичным путем можно показать, что существование соединений NaCl₂, NaCl₃ и т. д. маловероятно, так как энтальпия ионизации атома натрия при отрыве первого электрона составляет 496 кДж/моль, а при отрыве второго и третьего электронов соответственно 4563 и 6927 кДж/моль.

§ 25. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВАХ

Как было показано в § 1, переход вещества из одной фазы в другую совершается при изменении внешних условий — температуры, давления, напряженности электромагнитного поля и

т. п. Фазовый переход обнаруживается по скачкообразному изменению свойств вещества при непрерывном изменении какого-либо внешнего условия.

Все многообразие фазовых переходов классифицируется на фазовые переходы первого и второго родов. При фазовом переходе первого рода выделяется или поглощается определенное количество теплоты, изменяются объем и плотность вещества, его энтропия, теплоемкость и т. п. Фазовые переходы первого рода — плавление, испарение, возгонка, полиморфное превращение и другие — характеризуются равенством изобарных потенциалов двух сосуществующих в равновесии фаз. В отличие от фазовых переходов первого рода для фазовых переходов второго рода свойственно не только равенство изобарных потенциалов, но и равенство энтропий, объемов и плотностей фаз. К фазовым переходам второго рода относятся магнитные превращения при температуре Кюри, переход вещества в сверхпроводящее состояние, появление сверхтекучести у гелия, переход из парамагнитного состояния в ферромагнитное и др. Одно из объяснений фазовых переходов второго рода состоит в изменении симметрии частиц системы, например, переход системы частиц с беспорядочно направленными спинами в систему частиц с преимущественной ориентацией спинов или переход из неупорядоченного распределения атомов А и В по узлам кристаллической решетки в упорядоченное.

Не всегда можно точно отнести переход к тому или иному роду, так как возможны фазовые переходы первого рода, сопровождающиеся незначительным изменением плотности, теплоемкости и малой теплотой перехода и т. п.

Ниже остановимся только на полиморфных превращениях — фазовых переходах первого рода, связанных со структурными изменениями кристаллических веществ. На примере переходов модификаций углерода — алмаза и графита — и олова (элементы, расположенные в одной подгруппе Периодической системы) обсудим термодинамический, кинетический и структурный аспекты полиморфных превращений.

Из экспериментально определяемых энтальпий сгорания алмаза и графита можно вычислить энтальпию превращения графита в алмаз

$$\text{C (графит)} = \text{C (алмаз)}; \quad \Delta H_{298}^{\circ} = 1828 \text{ кДж/моль}$$

Этот процесс происходит с увеличением энтальпии, т. е. сопровождается поглощением теплоты. Согласно принципу Ле Шателье повышение температуры должно благоприятствовать протеканию процесса, сопровождающегося поглощением теплоты, т. е. для данного примера способствовать превращению графита в алмаз. В действительности же наблюдается противоположный процесс.

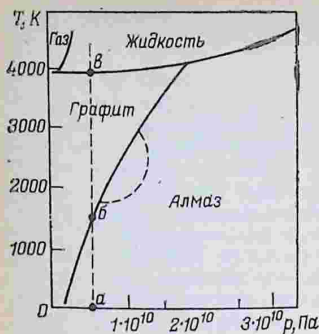


Рис. 4.30. Диаграмма состояния углерода:

Пунктиром отмечена область температур и давлений, в которой осуществляется синтез алмаза из графита

Рассмотрим диаграмму состояния углерода (рис. 4.30). Согласно этой диаграмме, если алмаз при некотором постоянном давлении, равном, например, давлению в точке a , нагревать, то он сохраняет устойчивость до температуры, соответствующей точке b . При дальнейшем повышении температуры (выше точки b , при $p = \text{const}$) алмаз превращается в графит и в интервале температур, соответствующих точкам b и a , графит сохраняет устойчивость.

Наконец, при температурах выше точки b весь графит превратится в жидкость.

Следовательно, согласно диаграмме состояния углерода повышение температуры способствует превращению алмаза в графит как вещества с более рыхлой и менее симметричной структурой. И, наоборот, превращению графита в алмаз должно благоприятствовать понижение температуры (передвижение по прямой ab вниз).

Таким образом, изменение фазового состояния углерода при изменении температуры в соответствии с диаграммой состояния противоположно выводу, получаемому с использованием принципа Ле Шателье. Такое противоречие можно объяснить следующим образом.

Точно определить направление процесса можно на основе второго закона термодинамики. Для этого рассчитаем изменение энтропии и изобарного потенциала при переходе графита в алмаз. Изменение энтропии составит:

$$\Delta S^{\circ}_{298} = S^{\circ}_{\text{алмаз}} - S^{\circ}_{\text{графит}} = 2,368 - 5,740 = -3,372 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$$

Зная ΔH°_{298} и ΔS°_{298} , можно рассчитать уравнение температурной зависимости изобарного потенциала перехода графита в алмаз:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} = 1828 + 3,372 T$$

При стандартной температуре и стандартном давлении ΔG°_{298} для рассматриваемого процесса равно:

$$\Delta G^{\circ}_{298} = 1828 + 3,372 \cdot 298,15 = 2833 \text{ Дж/моль}$$

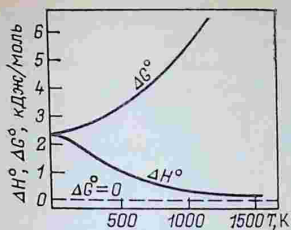


Рис. 4.31. Температурная зависимость изменения энтальпии ΔH° и изобарного потенциала ΔG° перехода графит→алмаз

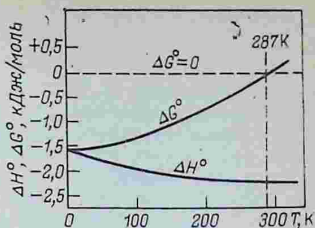


Рис. 4.32. Температурная зависимость изменения энтальпии ΔH° и изобарного потенциала ΔG° перехода β -Sn→ α -Sn

При комнатной и любой другой температуре процесс перехода графита в алмаз характеризуется положительным значением изменения изобарного потенциала и при стандартном давлении 101 325 Па переход графита в алмаз невозможен (рис. 4.31). Чем выше температура, тем более положительным становится ΔG° фазового перехода графит→алмаз и тем термодинамически менее вероятен процесс, хотя по изменению энтальпии повышение температуры должно благоприятствовать этому процессу.

Таким образом, рассмотренный пример показывает, что для некоторых процессов принцип Ле Шателье не способен предсказывать влияние температуры на его направление. Это относится к реакциям, идущим с поглощением теплоты ($\Delta H > 0$) и одновременно сопровождающихся уменьшением энтропии ($\Delta S < 0$, увеличение степени порядка).

Превращению графита в алмаз должны способствовать низкие температуры и высокие давления. Тем не менее при низких температурах ни прямой, ни обратный процессы не наблюдаются. Термодинамически неустойчивый при стандартной температуре и давлении алмаз в течение длительного времени не изменяется и в нем не обнаруживается ни малейших примесей графита. Энергия активации фазовых переходов модификаций углерода очень велика и обусловлена необходимостью коренной перестройки кристаллических структур.

На диаграмме состояния (см. рис. 4.30) пунктиром отмечена область температур и давлений, наиболее благоприятная с термодинамических и кинетических представлений для превращения графита в алмаз и используемая в технологии синтеза промышленных алмазов. Из диаграммы видно, что превращение графита в алмаз становится возможным при высоких температурах, порядка 2000—4000 К, и высоких давлениях.

$1 \cdot 10^9$ — $1 \cdot 10^{10}$ Па. Процесс ускоряется в присутствии жидких металлов VIII группы, служащих катализаторами. Противоположный переход алмаза в графит термодинамически возможен при всех температурах. Термодинамически нестабильное вещество — алмаз — оказывается тем не менее кинетически чрезвычайно стабильным, и переход алмаза в графит наблюдается только при высоких температурах. Процесс уже заметно протекает при 1000 — 1500°C (без доступа кислорода). Кристалл алмаза постепенно начинает темнеть с вершин и ребер, затем он весь покрывается черной коркой графита. При 2000 — 3000°C (без доступа кислорода) фазовое превращение протекает чрезвычайно быстро.

Другим примером полиморфных превращений может служить переход модификаций олова $\beta\text{-Sn} \rightarrow \alpha\text{-Sn}$. При стандартных условиях олово существует в виде модификации $\beta\text{-Sn}$, называемой белым оловом. При температуре $+14^\circ\text{C}$ (287 K) белое олово переходит в другую низкотемпературную модификацию $\alpha\text{-Sn}$, серое олово, имеющее структуру алмаза и обладающее полупроводниковыми свойствами.

Ниже указаны некоторые свойства модификаций углерода и олова:

	алмаз	графит	$\alpha\text{-Sn}$ (серое)	$\beta\text{-Sn}$ (белое)
$\Delta H^\circ_{\text{обр. } 298}$, кДж/моль	1,828	0	-2,09	0
$\Delta G^\circ_{\text{обр. } 298}$, кДж/моль	2,833	0	0,13	0
S°_{298} , Дж/(К·моль)	2,368	5,740	44,14	51,54
Плотность, г/см ³	3,51	2,53	5,80	7,29

При стандартных условиях белое олово, $\beta\text{-Sn}$, устойчивее серого, $\alpha\text{-Sn}$, хотя энтальпия образования серого олова ниже. В данном случае об устойчивости вещества можно судить только по его изобарному потенциалу, у белого олова он ниже, чем у серого.

Найдем выражение изменения изобарного потенциала при переходе белого олова в серое:



$$\Delta H^\circ_{298} = -2,09 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S^\circ_{298} = 44,14 - 51,54 = -7,40 \text{ Дж/(К·моль)}$$

Отсюда

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -2090 + 7,40 T$$

При стандартных условиях устойчиво белое олово, так как переход его в серое характеризуется увеличением изобарного потенциала:

$$\Delta G^\circ_{298} = -2090 + 7,40 \cdot 298,15 \approx 116 \text{ Дж/моль}$$

При температуре ниже 14°C изобарный потенциал перехода становится отрицательным и переход становится термодинами-

чески возможным. Например, при 0°C изменение изобарного потенциала составляет:

$$\Delta G^{\circ}_{273} = -2090 + 7,40 \cdot 273,15 \approx -70 \text{ Дж/моль}$$

Зависимость ΔH° и ΔG° перехода белого олова в серое от температуры показана на рис. 4.32 (ср. с рис. 4.31). При всех температурах ниже 14°C (287 K) величины ΔH° и ΔG° имеют отрицательный знак.

Обратимое превращение двух полиморфных модификаций друг в друга называется *энантиотропным*. Энантиотропное превращение совершается при определенном давлении и температуре. Для энантиотропного превращения $\Delta G^{\circ} = 0$. Если полиморфное превращение необратимо и одна из модификаций вещества во всем интервале температур, начиная от абсолютного нуля, термодинамически неустойчива, то такое превращение называют *монотропным*. Превращение белого олова в серое — пример энантиотропного превращения, а алмаза в графит — монотропного перехода.

Переход белого олова в серое совершается очень медленно. При понижении температуры до $\approx -40^{\circ}\text{C}$ скорость перехода тем выше, чем ниже температура. При дальнейшем понижении скорость превращения понижается. Некоторые добавки (соли висмута и сурьмы) замедляют процесс, а другие (хлоростаннат аммония) его ускоряют. Олово, содержащее $0,5\%$ Bi, полностью теряет способность к полиморфному превращению. Скорость перехода белого олова в серое увеличивается с повышением степени чистоты олова. Кроме того, скорость превращения зависит от степени измельчения олова: чем меньше размер зерен, тем выше скорость полиморфного перехода. На скорость превращения влияют также механические напряжения в структуре кристаллического белого олова: чем сильнее деформированы кристаллы, тем выше скорость процесса.

С увеличением давления скорость перехода $\beta\text{-Sn} \rightarrow \alpha\text{-Sn}$ снижается, так как плотность серого олова ($5,8 \text{ г/см}^3$) меньше, чем у белого ($7,3 \text{ г/см}^3$). Сопоставление плотностей полиморфных модификаций олова и углерода показывает необычность свойств олова: высокотемпературная модификация — белое олово — более плотная по сравнению с низкотемпературной модификацией; у углерода, наоборот, плотность алмаза ($3,5 \text{ г/см}^3$) выше, чем у графита ($2,3 \text{ г/см}^3$).

Превращение белого олова в серое сопровождается значительным увеличением объема ($\Delta V = 4,43 \text{ см}^3/\text{моль}$), и олово рассыпается в мельчайший порошок. Это явление называют «оловянной чумой», так как фазовый переход начинается при контакте олова с частицами серого олова и распространяется на весь металл. Переход белого олова в серое даже при очень низких температурах может не происходить, если белое олово

не будет «заражено» серым. Так, белое олово можно переохлаждать до очень низких температур, и при 3,733 К оно становится сверхпроводником.

Олово, пораженное «чумой», может быть переведено в обычное, белое, только путем его переплавки, уничтожающей зародыши серого олова. Обратный переход серого олова в белое при $t > 14^\circ\text{C}$ проходит также очень медленно.

Рассмотренные полиморфные превращения — это простейшие *твердофазные реакции*. Обычно при повышении температуры скорость твердофазных реакций возрастает (переход белого олова в серое — одно из исключений). Это обусловлено тем, что с повышением температуры колебания атомов или ионов в узлах кристаллической решетки около своего равновесного положения усиливаются. При достижении значения энергии этих колебаний, достаточного для преодоления сил связи между частицами, начинается обмен частиц в кристаллической решетке, приводящий к образованию нового вещества.

Предложено много объяснений механизмов твердофазной реакции. Один из таких заключается в следующем. Твердофазная реакция обычно протекает сравнительно медленно и развивается не сразу во всем объеме кристалла, а в отдельных его областях, называемых зародышами. Эти области должны иметь повышенную энергию, благодаря чему они проявляют более высокую реакционную способность. Такими участками в кристалле могут быть вакансии, посторонние атомы, расположенные в узлах или междоузлиях кристаллической решетки, атомы основного вещества, смещенные из своих нормальных положений, и другие дефекты кристаллической решетки. Так как наибольшее число дефектов находится на поверхности кристалла, твердофазные реакции обычно начинаются на поверхности и распространяются в глубь кристалла.

Зародыш представляет собой небольшую группу атомов (молекул или других структурных единиц) с правильным и характерным для стабильного при новых условиях кристалла расположением. Образование зародышей можно рассматривать как возникновение дисперсной системы, изучаемой коллоидной химией. По последовательности расположения частиц в зародыше происходит дальнейшая укладка слоев частиц и рост ядер.

Если зародыш находится внутри кристалла, ядро принимает сферическую форму, если зародыш расположен на поверхности кристалла, ядро приобретает частично сферическую форму. На рис. 4.33 представлена схема развития реакции на поверхности кристалла и в глубине его. По мере протекания реакции возрастает поверхность ядер, т. е. поверхность раздела фаз исходного вещества и продукта. Это приводит к росту скорости реакции. В момент начала объединения ядер поверхность раз-

Рис. 4.33. Схема развития твердофазной реакции



дела и соответственно скорость достигают максимального значения, затем поверхность раздела начинает уменьшаться и скорость реакции снижается.

Для реакций с участием твердых фаз обычное определение понятия «скорость реакции» не пригодно, так как процесс протекает не в объеме (газа или жидкости), а в основном на поверхности раздела фаз исходного вещества и продукта. Под скоростью твердофазной реакции понимают изменение во времени степени превращения вещества:

$$v = d\alpha/dt \quad (4.22)$$

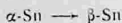
где α — степень превращения вещества.

Степень превращения вещества α представляет собой относительное изменение количества исходного реагирующего вещества к моменту времени t :

$$\alpha = (N_0 - N_t)/N_0 \quad (4.23)$$

где N_0 — начальное количество исходного вещества; N_t — количество вещества в момент времени t .

На рис. 4.34 показаны кривые зависимости степени превращения α при различных температурах для двух обратимых процессов:



Первый процесс совершается наиболее быстро при -40°C ; скорость второго процесса тем больше, чем выше температура. Формы кинетических кривых для прямого и обратного процессов совпадают, что указывает на одинаковые стадии, по которым протекают эти реакции.

На рис. 4.35, а показана одна из этих кривых. Участок 1 соответствует периоду *индукции*, в котором реакция проходит очень медленно и с очень низким ускорением. Затем следует участок ускорения 2, продолжающийся до точки перегиба кривой (обозначенной крестиком). Участок 3 отвечает замедлению реакции. Скорость реакции в данный момент времени определяется по углу наклона касательной в точке кинетической кривой, соответствующей этому времени. Так, в момент времени t' степень превращения равна α' , а тангенс угла наклона ϕ ка-

касательной равен скорости процесса в этот момент времени:

$$\operatorname{tg} \varphi = d\alpha/dt$$

Скорость реакции максимальна в точке перегиба кинетической кривой. Пересечение касательной, проведенной в точке перегиба, с осью абсцисс дает отрезок времени, соответствующий индукционному периоду $t_{\text{инд}}$. Из рис. 4.35, б те же данные представлены в виде зависимости скорости реакции от степени превращения вещества. Максимум на кривой отвечает такому состоянию процесса, при котором поверхность раздела превращающихся фаз и скорость реакции максимальны.

Кинетические кривые типа кривых превращения модификаций олова имеют S-образную форму. Полиморфное превращение — наиболее простой тип гетерогенного процесса, и если кинетика изучаемого гетерогенного процесса описывается S-образной кривой, то считают, что промежуточные продукты не получаются (при образовании промежуточных соединений кривая имеет другой вид). S-образную форму имеют кинетические кривые многих других гетерогенных процессов, например дегидратации медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, восстановления водородом оксидов никеля, меди, германия.

В явлениях, описываемых такой кривой, процесс начинается с образования продуктами реакции зародышей и ядер. Иногда начальные стадии проходят настолько быстро, что они не наблюдаются. Стадии могут иметь другие соотношения по скоростям, поэтому экспериментальные кинетические кривые твердофазных реакций сильно различаются и их математически обрабатывают по различным уравнениям. Предложено более десяти кинетических уравнений твердофазных реакций.

Наиболее удовлетворительно описывает кинетику твердофазных реакций уравнение Ерофеева — Колмогорова:

$$\alpha = 1 - e^{-kt^n} \quad (4.24)$$

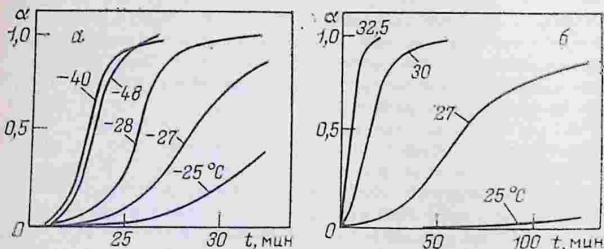


Рис. 4.34. Температурная зависимость степени полиморфного превращения $\beta\text{-Sn} \rightarrow \alpha\text{-Sn}$ (а) и $\alpha\text{-Sn} \rightarrow \beta\text{-Sn}$ (б)

где α — степень превращения вещества; t — время; n и k — постоянные; n зависит от природы веществ и механизма процессов, она может иметь смысл порядка реакции; константа k при $n=1$ совпадает с константой скорости реакции.

Постоянные k и n определяют графически по логарифмической зависимости α от t . Для перевода уравнения (4.24) в логарифмическую форму, удобную для построения графической зависимости, дважды прологарифмируем это уравнение:

$$\begin{aligned} 1 - \alpha &= e^{-kt^n} \\ \ln(1 - \alpha) &= -kt^n \\ \ln[-\ln(1 - \alpha)] &= \ln k + n \ln t \\ \ln \ln \frac{1}{1 - \alpha} &= \ln k + n \ln t \end{aligned} \quad (4.25)$$

В десятичных логарифмах это выражение имеет вид:

$$\lg \lg \frac{1}{1 - \alpha} = \lg k + n \lg t + \lg \lg e \quad (4.26)$$

Таким образом, двойной логарифм от $1/(1-\alpha)$ представляет собой линейную функцию логарифма времени. Для нахождения k и n строят график зависимости $\lg \lg [1/(1-\alpha)]$ от $\lg t$. Тангенс угла наклона полученной прямой к оси абсцисс дает постоянную n . Для определения k прямую продолжают до пересечения при $\lg t = 0$, которое соответствует значению $\lg \lg [1/(1-\alpha)]$, и, подставив эти два условия в уравнение (4.26), вычисляют k .

Постоянные n и k можно определить и другим способом. При условии прямолинейной зависимости α от t составляют систему из двух уравнений для двух известных степеней превращения вещества α при двух значениях t и решением этой системы находят постоянные n и k .

Обычно экспериментальные результаты по изучению кинетики твердофазных реакций не дают логарифмическую зависи-

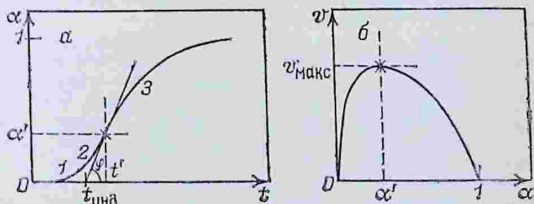


Рис. 4.35. Кинетическая кривая (а) и зависимость скорости процесса от степени превращения вещества (б) для твердофазных реакций

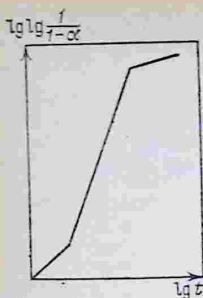


Рис. 4.36. Представление кинетической кривой «степень превращения вещества — время» в виде нескольких линейных зависимостей

мость точно в виде прямой, и ее представляют как состоящую из двух или трех отрезков (рис. 4.36). Тогда для каждого участка кривой находят значения постоянных k и n и по ним судят о механизме реакции.

Превращения, происходящие в твердых веществах, без изменения их состава, свойственны не только простым веществам, но и многим сложным соединениям. Обсудим, какими факторами обуславливаются превращения сложных соединений. Отношение радиусов катиона и аниона R_K/R_A в кристаллической решетке типа КА определяет координационное число (КЧ) катиона, тип кристаллической структуры и ее устойчивость при комнатной температуре:

R_K/R_A	КЧ	Структурный тип
$<0,41$	4	ZnS
$0,41-0,73$	6	NaCl
$>0,73$	8	CsCl

Например, для кристалла KBr $R_{K^+}/R_{Br^-}=0,68$, и это вещество имеет структуру типа NaCl (КЧ=6), для KF $R_{K^+}/R_{F^-}=1,00$, и это вещество кристаллизуется в структуре типа CsCl (КЧ=8).

Возможность образования и устойчивость той или иной кристаллической структуры зависят от температурных условий (и давления). Чем ниже температура, тем более вероятна плотная упаковка ионов и высокое координационное число, и, наоборот, при высокой температуре предпочтительнее низкое координационное число. Это в значительной мере влияет на направление превращения и его механизм. Рассмотрим следующий пример.

Галогениды аммония при низких температурах имеют структуру типа CsCl с координационным числом 8. При повышении температуры структура типа CsCl превращается в структуру типа NaCl с координационным числом 6. Чем больше отношение R_K/R_A , тем устойчивее структура типа CsCl и тем при более высокой температуре можно ожидать превращения



Это подтверждается данными о связи между значением отношения R_K/R_A и температурой полиморфного превращения галогенида аммония:

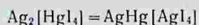
	R_K/R_A	$t, ^\circ\text{C}$
NH_4Cl	0,79	184
NH_4Br	0,73	138
NH_4I	0,65	—18

При уменьшении отношения R_K/R_A создаются более благоприятные возможности для понижения координационного числа и повышения устойчивости структуры типа NaCl .

Большой теоретический и практический интерес представляю превращения в кристаллических солях. Среди комплексных соединений известно много соединений одного и того же состава, но с различными свойствами. Так, составу $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ соответствуют два изомера — *цис* и *транс*, различающиеся по ряду свойств, в том числе и по окраске.

При температуре 210°C *цис*-изомер $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ превращается в *транс*-, что обнаруживается по изменению окраски. В *транс*-изомере лиганды одного типа расположены не рядом друг с другом, а по диагонали, что приводит к увеличению энтропии, а при повышении температуры преимущественно протекают процессы, сопровождающиеся ростом энтропии. При быстром охлаждении *транс*-изомера его структуру удастся «закалить» и сохранить при комнатных температурах. При медленном охлаждении *транс*-изомер переходит в *цис*-изомер.

Известны реакции, в которых осуществляется переход частиц из одной сферы комплексного соединения в другую. Например, в $\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$ при 45°C ионы ртути, как комплексообразователя, вытесняются ионами серебра во внешнюю сферу (что обнаруживается по изменению окраски):



При повышении температуры могут происходить различные реакции между частицами как во внешней, так и во внутренней сферах комплексного соединения, часто приводящие к изменению координационного числа и степени окисления комплексообразователя. Процессы во внешней сфере чаще всего протекают при низких температурах, а во внутренней сфере — при высоких температурах.

Фазовые переходы одной модификации в другую сопровождаются изменением энергии, и их часто удается выявить по графической зависимости скорости изменения температуры образца во времени при его нагревании или охлаждении.

Из-за высокотемпературных переходов у некоторых тугоплавких металлов, в том числе титана, циркония, скандия, железа, марганца, они непригодны в качестве компонентов жаропрочных материалов. Никель не имеет высокотемпературного фазового перехода, и этот металл используется для создания жаропрочных сплавов.

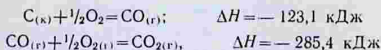
ПРОЦЕССЫ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

§ 26. РЕАКЦИИ НА ГРАНИЦЕ КРИСТАЛЛ — ГАЗ

Гетерогенные процессы, проходящие на поверхности раздела кристалл — газ, чрезвычайно многообразны; такие реакции широко используются в химической технологии. Из множества этих реакций ниже рассмотрены четыре группы процессов: горение твердого топлива, восстановление оксидов металлов, процессы, лежащие в основе газовой коррозии, и гетерогенный катализ.

К процессам *горения* относят окислительно-восстановительные реакции, сопровождающиеся выделением теплоты и светового излучения. Таковы, например, реакции металлов с галогенами, с монооксидом углерода, реакция между углеродом и кислородом.

Ранее предполагали, что при горении углерода сначала получается монооксид углерода, который сгорает в газовой фазе с образованием диоксида углерода:



Согласно современным представлениям при горении углерода образуются одновременно оба оксида



т. е. процесс проходит не через две последовательные стадии (хотя этот путь и возможен для некоторой части сгорающего вещества), а через параллельные стадии.

Процесс усложняется взаимодействием выделяющегося диоксида углерода с углеродом



В равновесной газовой смеси, полученной при сгорании углерода, содержатся CO_2 , CO и O_2 в количествах, зависящих от температуры и давления (в соответствии с принципом Ле Шателье). Эти количества можно вычислить, исходя из значений констант равновесия.

Несмотря на то что углерод по отношению к кислороду воздуха термодинамически неустойчив, самовозгорания материалов, содержащих углерод, при комнатной температуре не происходит.

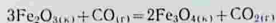
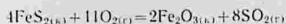
По современным представлениям сгорание углерода в общем случае можно представить в виде пяти стадий:

- а) диффузия кислорода к поверхности углерода,
- б) адсорбция кислорода на поверхности углерода,
- в) взаимодействие кислорода с углеродом на поверхности,
- г) десорбция продуктов реакции (CO и CO_2),
- д) диффузия продуктов реакции от поверхности.

Как известно, наиболее медленная стадия определяет скорость всего процесса. Первая и последняя из перечисленных стадий — это диффузионные процессы. Для снижения их влияния на скорость горения реакционную смесь перемешивают и усиливают поток воздуха. Чем выше температура, тем меньше количество адсорбированных и десорбированных веществ на поверхности угля, т. е. тем выше скорость адсорбции и десорбции, поэтому при температуре выше 600°C процессы адсорбции и десорбции перестают оказывать влияние на общую скорость реакции.

В экспериментах, в которых удавалось лимитирующей стадией сделать сам процесс сгорания углерода (стадия в), было установлено, что до 1300°C реакция протекает по первому порядку с энергией активации ≈ 100 кДж/моль; при более высоких температурах порядок реакции понижается до нуля и энергия активации возрастает до 250 кДж/моль.

При горении углерода продукты реакции удаляются с реакционной поверхности. Описание процессов, в которых образуются нелетучие кристаллические продукты, значительно сложнее. Таковы многие реакции, лежащие в основе металлургических процессов, например:



Подобного типа процессы состоят, по крайней мере, из следующих стадий:

- а) диффузия газообразного исходного вещества к поверхности исходного кристаллического вещества,
- б) адсорбция газообразного исходного вещества на поверхности исходного кристаллического вещества,
- в) реакция адсорбированного газа с исходными кристаллами,

г) адсорбция газообразного исходного вещества на поверхности кристаллического продукта,

д) диффузия газообразного исходного вещества через слой кристаллического продукта к границе раздела кристаллических фаз,

е) взаимодействие исходных веществ на границе раздела продукта реакции и исходного вещества.

ж) диффузия газообразного продукта от границы раздела кристаллических фаз через слой кристаллического продукта реакции к поверхности,

з) десорбция газообразного продукта с поверхности кристаллического продукта,

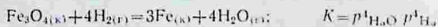
и) диффузия газообразного продукта от поверхности кристаллического продукта в газовую фазу.

Стадии б и в проходят только в начале процесса, далее последовательно протекают семь стадий: а, г — и. Для достижения максимального и быстрого выхода продукта реакции важно, чтобы каждая стадия проходила быстро и не лимитировала протекание других процессов и чтобы положение равновесия стадии е было максимально смещено в сторону продуктов реакции. В подобных гетерогенных процессах очень часто кинетический фактор протекания реакции преобладает над термодинамическим.

В выражение константы равновесия гетерогенной реакции концентрации кристаллических фаз не входят (если не образуются твердые растворы). Это объясняется тем, что какое бы количество (очень много, очень мало) кристаллической фазы ни находилось в равновесной системе, концентрация ее (выраженная в моль/л) всегда одна и та же.

Другую группу практически важных гетерогенных процессов, протекающих на границе раздела кристалл — газ, составляют реакции *восстановления* оксидов металлов.

Рассмотрим процесс восстановления оксида железа водородом:



Одновременное существование двух кристаллических фаз Fe_3O_4 и Fe возможно только при строго определенных значениях отношений $p^4_{\text{H}_2\text{O}}/p^4_{\text{H}_2}$, соответствующих равновесию системы. Если это отношение меньше значения константы равновесия, процесс протекает в направлении образования продуктов Fe и H_2O (оксид железа восстанавливается), если же $p^4_{\text{H}_2\text{O}}/p^4_{\text{H}_2}$ больше константы равновесия, процесс проходит в противоположном направлении — окисления железа. В любых условиях процесс совершается до момента достижения равновесного отношения $p^4_{\text{H}_2\text{O}}/p^4_{\text{H}_2} = K$ и, если рассматриваемое отношение не достигает значения константы равновесия, процесс проходит в том или ином направлении до полного исчезновения одной из кристаллических фаз.

Ниже приведены термодинамические характеристики веществ рассматриваемого процесса:

	ΔH_{298}° , обр. кДж/моль	S_{298}° Дж/(К·моль)
Fe_K	0	27,15
H_2O_r	-241,82	188,72
H_{2r}	0	130,52
Fe_3O_{4K}	-1117,13	146,19

Рассчитаем изменение изобарного потенциала реакции:

$$\Delta H^{\circ} = -4 \cdot 241,82 - (-1117,13) = 149,85 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S^{\circ} = 3 \cdot 27,15 + 4 \cdot 188,72 - 4 \cdot 130,52 - 146,19 = +168,06 \text{ Дж/(К·моль)}$$

Следовательно

$$\Delta G^{\circ} = 149850 - 168,06 T \text{ [Дж/моль]}$$

$$\Delta G_{298,15}^{\circ} = 149850 - 168,06 \cdot 298,15 \approx 99740 \text{ Дж/моль}$$

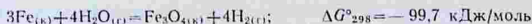
Положительное значение ΔG_{298}° свидетельствует о невозможности протекания процесса при стандартных условиях ($T = 298 \text{ К}$, $p_{\text{H}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}} = 101325 \text{ Па}$).

Найдем температуру, при которой процесс может протекать самопроизвольно при стандартных условиях ($\Delta G^{\circ} = 0$):

$$T = 149850 / 168 \approx 892 \text{ К (594 }^{\circ}\text{C)}$$

Таким образом, газовая смесь водорода и паров воды с $p_{\text{H}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}}$ восстанавливает Fe_3O_4 при температуре выше 594°C . При этой температуре окислительные и восстановительные способности участвующих в процессе веществ равны. При $t < 594^{\circ}\text{C}$ железо проявляет более сильные восстановительные свойства, чем водород, при $t > 594^{\circ}\text{C}$, наоборот, восстановительная способность водорода выше, чем железа (только для рассматриваемой системы!).

Процесс восстановления Fe_3O_4 водородом при стандартной температуре невозможен, так как $\Delta G_{298}^{\circ} = 99,7 \text{ кДж/моль}$ (т. е. $\Delta G_{298}^{\circ} > 0$), но термодинамически вероятен противоположный процесс:



Эта реакция лежит в основе одного из многочисленных процессов газовой коррозии — разрушения металлов и сплавов при различных температурных и концентрационных условиях.

Коррозия развивается при взаимодействии металлов с внешней средой; в результате коррозии резко ухудшаются эксплуатационные свойства изделий. С термодинамических позиций основной причиной коррозии следует считать термодинамическую неустойчивость системы металл — вещество окружающей среды. Чем более отрицательно значение изобарного потенциала для какой-либо реакции, протекающей в этой системе, тем ниже коррозионная стойкость металла. Однако для железа и других металлов и их сплавов коррозионная стойкость

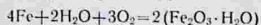
определяется кинетическими факторами. Действительно, изобарные потенциалы образования оксидов хрома и алюминия (-1059 кДж/моль для Cr_2O_3 , -1582 кДж/моль для Al_2O_3) намного ниже, чем у оксида железа (-740 кДж/моль для Fe_2O_3), однако коррозионная стойкость железа часто оказывается значительно ниже, чем хрома или алюминия.

Одна из причин коррозионной стойкости металлов состоит в образовании на их поверхности пленки из продуктов взаимодействия с веществами внешней среды. Такая пленка должна быть механически прочной и непроницаемой для веществ коррозионной среды, и она защищает металл от дальнейшего разрушения.

Кроме паров H_2O , коррозионно агрессивным по отношению ко многим металлам является другой компонент окружающей среды, а именно кислород. Окисление металлов кислородом — также один из распространенных процессов коррозии. При окислении железа чистым кислородом или кислородом воздуха образуется окалина (ржавчина), в которой слои оксидов железа располагаются в последовательности понижения содержания в них кислорода по мере приближения к поверхности металла: O_2 — Fe_2O_3 — Fe_3O_4 — FeO — Fe . Окисление железа проходит не только на поверхности железа, но и в слое окалины, так как оксиды железа проницаемы как для кислорода, так и для железа, и в слое оксида происходит встречное движение атомов и ионов кислорода и железа.

Плотности оксидов железа и самого железа различны, поэтому слой оксидов легко отслаивается от поверхности металла, что обеспечивает доступ окислителю и ускоряет процесс коррозии. Пленка оксида алюминия не пропускает ни кислород, ни алюминий, поэтому алюминий на воздухе (даже при сильном нагревании) вполне устойчив.

Железо способно окисляться и кислородом, и водой, а их совместное воздействие резко увеличивает скорость коррозии. Процесс коррозии (ржавления) железа при этих условиях выражается следующим суммарным уравнением:



Состав $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — это по существу кислота простейшей формулы HFeO_2 (или FeOOH).

Скорость коррозии оценивают обычно двумя методами: по убыли металла с единицы площади его поверхности и по скорости уменьшения слоя металла. Если скорость коррозии составляет менее $0,001$ мм/год, то металл или сплав считаются совершенно стойкими, при скорости коррозии более 10 мм/год, наоборот, — нестойкими.

Обеспечение снижения скорости коррозии — важнейшая теоретическая и практическая проблема. Решение этой проблемы

носит комплексный, системный характер, поскольку коррозия — это не один химический процесс, а множество процессов, каждый из которых подвержен влиянию разных по своей природе факторов, причем процессы взаимно влияют друг на друга. Поэтому при разработке методов защиты от коррозии необходимо учитывать, что одни факторы, замедляющие какую-либо стадию коррозионного процесса, могут ускорять другие стадии и приводить к противоположному влиянию на весь процесс в целом.

Известно, что литий крайне нестоек по отношению к кислороду, но введение лития ($\approx 0,6\%$ ат.) в никель приводит к замедлению окисления никеля. Это объясняется тем, что в образующейся окалине оксид лития Li_2O уменьшает концентрацию катионных вакансий, что понижает их подвижность в слое окалины и тем самым снижает скорость окисления в целом. В то же время добавка металла, образующего в оксиде никеля более высокозарядные ионы, приводит к увеличению концентрации катионных вакансий. Так, добавка хрома (до 5% ат.) в никель приводит к росту скорости окисления никеля и снижению его коррозионной стойкости.

В связи с тем, что перенос вещества при образовании окалины в ходе высокотемпературной газовой коррозии происходит путем переноса вещества по вакансиям кристаллической решетки оксида, скорость окисления металла связана с проводимостью окалины, и она тем ниже, чем меньше эта проводимость. Поэтому вещества, снижающие проводимость (ионную и электронную) оксидов окалины, снижают и скорость коррозии.

Особую группу гетерогенных процессов составляют реакции, протекающие в газовой (или жидкой) фазе с участием твердого катализатора; такие реакции рассмотрены в следующем параграфе.

§ 27. ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

При гетерогенном катализе скорость химической реакции ускоряется кристаллическим веществом — катализатором, на поверхности которого происходит промежуточное химическое взаимодействие его с реагирующими веществами. Гетерогенный катализ — яркий пример объекта системного научного исследования, объединяющего основные учения химии — термодинамики, кинетики, теории строения вещества и периодичности свойств элементов.

Гетерогенно-каталитическая реакция совершается через ряд стадий, из которых важнейшими являются следующие:

а) диффузия реагирующих веществ к поверхности катализатора,

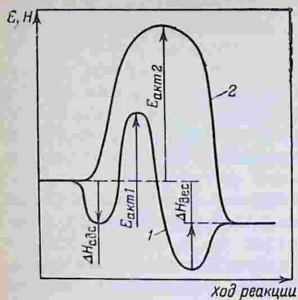


Рис. 5.1. Энергетическая диаграмма реакции с катализатором (1) и без него (2)

- б) адсорбция реагентов на поверхности катализатора,
- в) реакция на поверхности катализатора,
- г) десорбция продуктов с поверхности катализатора,
- д) диффузия продуктов от поверхности катализатора.

Катализатор увеличивает скорость химического процесса и изменяет путь его прохождения. Скорость химического процесса возрастает в результате понижения энергии активации и повышения энтропии активации под влиянием катализатора. В общем виде скорость реакции, протекающей на поверхности кристаллического катализатора, можно описать уравнением:

$$v = v_n \Pi = Z \exp \left[-E_{\text{акт}} / (RT) \right] \exp [S_{\text{акт}} / R] \quad (5.1)$$

где v — скорость реакции; v_n — скорость реакции, отнесенная к единице площади поверхности; Π — площадь поверхности катализатора; $E_{\text{акт}}$ — энергия активации; $S_{\text{акт}}$ — энтропия активации; Z — функция, характеризующая влияние концентрации реагентов на скорость реакции.

На рис. 5.1 изображена энергетическая диаграмма реакции, проходящей с участием гетерогенного катализатора (1) и без него (2). От аналогичной энергетической диаграммы с участием гомогенного катализатора данная диаграмма отличается теплотами адсорбции и десорбции. Адсорбция молекул реагирующих веществ на поверхности катализатора обычно сопровождается выделением теплоты ($\Delta H_{\text{адс}} < 0$). Чем прочнее связи исходных молекул с атомами на поверхности катализатора, тем больше теплота адсорбции. Очень сильное адсорбционное взаимодействие может препятствовать прохождению основного химического процесса.

Молекулы продуктов, образующиеся в акте химического взаимодействия на поверхности катализатора, должны быть оторваны от поверхности, на что затрачивается теплота десорбции ($\Delta H_{\text{дес}} > 0$). Слишком высокая теплота десорбции также может препятствовать прохождению процесса.

Таким образом, только некоторое оптимальное сочетание значений $E_{\text{акт}}$, $\Delta H_{\text{адс}}$ и $\Delta H_{\text{дес}}$ способствует каталитическому ускорению процесса. Если энтальпии адсорбции или десорбции близки к энергии активации, то стадия адсорбции или десорбции становится лимитирующей и для ускорения реакции необходимо обеспечивать активацию этих стадий. Обычно повы-

шение температуры ускоряет процессы адсорбции и десорбции и сокращает время установления адсорбционного и десорбционного равновесия.

В гетерогенном катализе большую роль играет адсорбция, так как каталитическая реакция протекает в мономолекулярном адсорбционном слое. Однако сама по себе адсорбция не приводит к ускорению реакции, хотя при этом и происходит локальное увеличение концентрации реагирующих веществ и ослабление некоторых химических связей в молекулах. Для эффективности химического взаимодействия адсорбированные молекулы должны быть определенным образом расположены на поверхности по отношению не только друг к другу, но и к атомам и группам атомов на поверхности катализатора. При этом происходит понижение энергии активации реакции за счет перераспределения энергий связи и повышение энтропии активации.

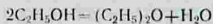
Для объяснения механизма гетерогенного катализа предложено несколько теорий, причем общим является представление об *активных центрах* — активных участках (точках) на поверхности катализатора. Ниже рассмотрена *теория А. А. Бalandина*, основанная на структурных, энергетических и кинетических представлениях, связанных с положением катализирующего элемента в Периодической системе. Согласно теории А. А. Бalandина реагирующие молекулы располагаются на поверхности катализатора мономолекулярным слоем, при этом наиболее активные участки поверхности ориентируют молекулы строго определенными связями, в результате происходит перераспределение электронных плотностей в реагирующих молекулах и образование новых связей.

Активные центры катализатора, на которых совершается акт химического превращения, называются *мультиплетами*, а сама теория, использующая представления о мультиплетах, — *мультиплетной*. Активный центр, состоящий из двух точек (атомов, групп), носит название *дублета*, из трех — *триплета*, из шести — *секстета*. Все известные гетерогенно-каталитические реакции, объясняемые мультиплетной теорией, могут быть описаны дублетным, триплетным и секстетным механизмами и их сочетанием.

Как следует из схемы, приведенной на рис. 5.2, реакция



с участием катализатора протекает через стадию образования мультиплетного комплекса с последующим его разложением. Два атома К на поверхности катализатора формируют простейший мультиплет — дублет. Например, образование диэтилового эфира



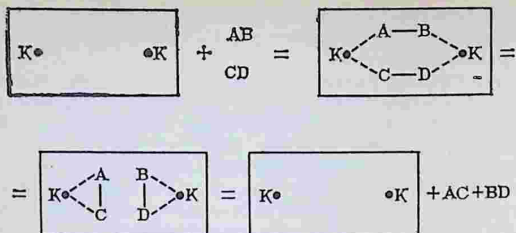
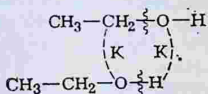


Рис. 5.2. Схема реакции $AB + CD = AC + BD$, протекающей на поверхности катализатора.

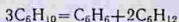
K — активный центр катализатора

может быть объяснено дублетным механизмом:



Однако эта реакция может проходить и без гетерогенного катализатора. Вместе с тем ряд реакций осуществляется только на поверхности катализатора по мультиплетному механизму.

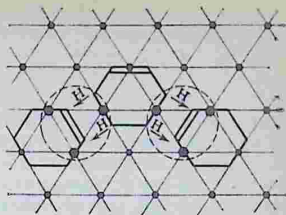
Рассмотрим одну из наиболее интересных каталитических реакций — взаимодействие циклогексена C_6H_{10} с образованием бензола C_6H_6 и циклогексана C_6H_{12} :



В газовой фазе эта реакция невозможна, поскольку эффективное столкновение трех молекул циклогексена, приводящее к химическому взаимодействию, маловероятно. Однако реакция проходит на платине (и палладии).

Кристаллическая решетка платины принадлежит к кубической системе. Молекула циклогексена имеет форму правильного шестиугольника. В рассматриваемой реакционной системе атомная структура катализатора и реагирующие молекулы обладают одним общим качеством — элементами симметрии третьего порядка. В кристалле платины такой порядок расположения атомов присущ только октаэдрической грани. Поверхность этой грани может быть представлена тремя семействами параллельных прямых, пересекающихся под углом 60° . В узлах расположены атомы платины. Таким образом, поверхность грани кристалла платины — это множество равносторонних треугольников с атомами платины в вершинах (рис. 5.3).

Рис. 5.3. Схема реакции $3C_6H_{10} = C_6H_6 + 2C_6H_{12}$, протекающей на поверхности октаэдрической грани кристалла платины



При прохождении гетерогенно-каталитической реакции шестиугольные молекулы циклогексена налагаются на треугольные структуры атомов платины. Каждая молекула

циклогексена удерживается на поверхности катализатора тремя атомами платины, из которых только два каталитически активны (на рис. 5.3 они выделены большими черными кружками). Три молекулы циклогексена располагаются так, что две связи $C-S$ одной молекулы оказываются вблизи связей $C=C$ двух других молекул, которые и оттягивают на себя атомы водорода (изображено стрелками). В данной схеме процесса на три молекулы циклогексена приходится шесть каталитически активных атомов платины, объединенных в два триплета (они обведены пунктиром).

Если бы рассматриваемая реакция осуществлялась в результате тройного столкновения частиц, то ее скорость подчинялась бы уравнению третьего порядка:

$$v = kC^3$$

где k — константа скорости реакции; C — концентрация реагирующих веществ. В действительности эта реакция имеет порядок, равный $3/2$:

$$v = kC^{3/2}$$

Такой порядок реакции подтверждает предположение о том, что на три молекулы циклогексена приходятся два активных центра — два триплета.

То, что в продуктах реакции циклогексана получается в два раза больше бензола и не обнаруживается других веществ, является прекрасным доказательством мультиплетной теории.

В подобного типа гетерогенно-каталитических реакциях участвуют не молекулы целиком, а группы их атомов, которые должны находиться на расстояниях, обеспечивающих возможность формирования новых связей. В то же время на поверхности кристалла на молекулы или молекулу воздействует не один атом, а несколько (мультиплет). Взаимодействующие молекулы и соответствующие мультиплеты образуют определенную химическую систему — мультиплетный комплекс (подобный активному комплексу), неустойчивый по отношению к продуктам реакции. Образование мультиплетного комплекса возможно при строгом структурном и энергетическом соответствии всех элементов системы.

Требование структурного соответствия элементов реакционной системы выражается *принципом геометрического соответствия*. Согласно принципу геометрического соответствия для осуществления каталитического процесса чрезвычайно важен способ наложения реагирующих молекул на поверхность катализатора, определяемый размерами атомов и их расположением на поверхности катализатора. По мультиплетной теории каталитически активными металлами в реакциях, подобных рассмотренной, могут быть только те, которые обладают границентрированной кубической и гексагональной решетками с междядерными расстояниями от 0,249 до 0,2775 нм, и твердые растворы этих металлов. Этим условиям удовлетворяют все *d*-элементы VIII группы Периодической системы (за исключением железа): Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, а также Tc, Re и Zn. Междядерные расстояния в кристаллических структурах железа, хрома, ванадия, молибдена, вольфрама укладываются в пределы междядерных расстояний, требуемых теорией, однако эти металлы не могут катализировать реакции по мультиплетному механизму из-за их кубических объемно центрированных решеток (в других реакциях эти металлы могут быть катализаторами. Это еще раз показывает, что катализ — системное явление, требующее для объяснения привлечения многих теорий). Сплав 75% Co и 25% Fe имеет кубическую границентрированную решетку и каталитически активен в реакции гидрирования бензола, а сплав 50% Co и 50% Fe в этой реакции не активен — у этого сплава кубическая объемно центрированная решетка.

Для осуществления гетерогенно-каталитической реакции недостаточно одного геометрического соответствия между реакционными центрами реагирующих молекул и активными центрами катализатора. Должно соблюдаться определенное соответствие между энергиями связи в реагирующих молекулах, энергиями связи между атомами молекул и активными центрами катализатора и, наконец, между энергиями связи в молекулах образующихся веществ. Все эти связи не должны быть ни слишком прочными, ни слишком слабыми. В противном случае или не происходит необходимого ослабления в связях исходных молекул, или же исходные или образующиеся молекулы не смогут оторваться от поверхности катализатора. Если подобными молекулами являются молекулы веществ, не участвующие в основной реакции, но присутствующие в зоне реакции, то происходит *отравление* каталитической поверхности.

Явление отравления катализатора объясняется не только сильной адсорбцией посторонних веществ, но и очень прочной связью молекул, участвующих в реакции, с активными центрами поверхности. В то же время некоторые вещества — *промо-*

торы — усиливают активность катализатора. Теория объясняет это явление тем, что посторонние атомы на поверхности катализатора создают более благоприятные геометрические и энергетические условия для прохождения реакции.

На основе принципа энергетического соответствия разработаны способы вычисления энергии активации по энергиям связей между атомами реагирующих молекул и атомами катализатора.

Руководствуясь мультиплетной теорией, А. А. Баландин предсказал каталитическую активность в реакциях гидрогенизации родия для олефинов, никеля для ацетилена, рутения для соединений с карбонильной связью. С помощью этой теории предсказана каталитическая активность родия в реакции дегидрогенизации циклогексана: родий по параметрам кристаллической решетки и структуре соответствует секстетному механизму катализа.

§ 28. ОБРАЗОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Наиболее высокий уровень химической организации вещества достигается в его кристаллическом состоянии. Расположение атомов и молекул в кристаллической структуре максимально упорядоченно. В кристаллическом состоянии порядок расположения атомов и молекул наиболее высок по сравнению с порядком в жидком и газообразном состояниях, а энтропия вещества в кристаллическом состоянии минимальна. Так же, как жидкость имеет некоторые свойства, характерные для газообразного состояния, кристаллические вещества обладают рядом свойств жидкостей, а жидкости — свойствами кристаллических веществ. При переходе от одного уровня организации вещества к другому одни свойства исчезают, другие видоизменяются и появляются новые.

Взаимосвязь уровня организации веществ и их свойств хорошо прослеживается при обсуждении процессов образования кристаллов из жидкой (а также из газообразной) фазы.

Вещества кристаллизуются из раствора, если при данной температуре раствор пересыщен. Для приготовления пересыщенного раствора необходимо знать растворимость вещества в данном растворителе при соответствующей температуре и зависимость (хотя бы качественную) растворимости от температуры. Если растворимость вещества с повышением температуры возрастает, что характерно для многих кристаллических веществ, то для приготовления пересыщенного раствора достаточно ввести в определенное количество растворителя избыточное количество растворяемого вещества, нагреть раствор до полного растворения вещества и затем его медленно охладить. Из растворов солей, растворимость которых в воде понижается с повышением температуры ($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, KCl и др.), кристаллы можно выде-

лить нагреванием насыщенного раствора. Если растворимость вещества почти не зависит от температуры, как, например, у хлорида натрия, то кристаллы нельзя получить при изменении температуры насыщенного раствора (кристаллы таких солей можно выделить при испарении растворителя).

В любом случае пересыщения раствора и образования кристаллов можно достичь удалением растворителя путем его испарения или введением в раствор посторонних веществ, связывающих растворитель или уменьшающих растворимость растворенного вещества.

Кристаллизация — самопроизвольный фазовый переход вещества из состояния пересыщенной или переохлажденной среды в кристаллическое состояние. При таком переходе изобарный потенциал системы уменьшается, т.е. $\Delta G < 0$, и процесс кристаллизации происходит до тех пор, пока изменение изобарного потенциала станет равным нулю, $\Delta G = 0$, т.е. не образуется насыщенный при данных условиях раствор. Если $\Delta G > 0$, то раствор не насыщен, самопроизвольная кристаллизация невозможна и протекает противоположный процесс — растворение (или плавление).

Превращение жидкой фазы в кристаллическую совершается с разнообразными скоростями и происходит не сразу во всем объеме, а сначала процесс развивается в некоторых участках — *центрах кристаллизации, или зародышах*.

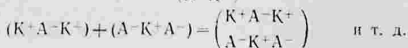
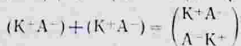
Процесс кристаллизации складывается из двух стадий: образование зародышей и их рост.

Переохлажденная или пересыщенная среда может долго сохраняться, не изменяясь и не кристаллизуясь. Однако при достижении некоторого предельного при данных условиях пересыщения возникает крайне быстро множество агрегатов молекул, мелких кристаллов — зародышей, которые растут до достижения системой равновесного состояния ($\Delta G = 0$). Способность системы долго находиться в пересыщенном метастабильном состоянии свидетельствует об очень высокой энергии активации образования кристаллических зародышей.

Один из возможных механизмов образования кристаллов в растворе соли КА состоит в следующем. В растворах сильных электролитов возможно образование ионных пар:



Чем выше концентрации растворов, тем выше вероятность образования ионных пар и более сложных ассоциатов:



Можно предположить, что, например, в растворе NaCl ионы натрия координируют вокруг себя шесть ионов Cl^- , а хлорид-ионы — шесть ионов Na^+ :



Каждый из ионов в этом кристаллическом зародыше служит центром координации других противоположно заряженных ионов.

Далее процесс кристаллизации может развиваться в двух направлениях в зависимости от соотношения скоростей образования зародышей и их роста.

Скорость образования зародышей v_1 измеряется числом зародышей n , образующихся в единицу времени

$$v_1 = dn/dt$$

Скорость роста зародышей (скорость роста кристалла) v_2 определяется числом молекул, атомов, ионных пар m , переходящих из раствора на поверхность кристаллического зародыша в единицу времени:

$$v_2 = - dm/dt$$

При образовании кристаллической фазы оба процесса накладываются друг на друга. При $v_1 > v_2$ скорость образования зародышей велика и растворенное вещество переходит в состояние зародышей, в результате получается высокодисперсная кристаллическая фаза. При $v_2 > v_1$ формируются грубодисперсные фазы (крупные частицы, большие кристаллы).

К процессам образования зародышей, их роста или растворения применимы все те положения, о которых шла речь при рассмотрении термодинамических, кинетических и структурных факторов стабильности коллоидных систем (см. § 17). Коллоидные частицы могут служить центрами кристаллизации. Иногда достаточно ввести в пересыщенный раствор золь кристаллизующегося вещества, как начинается кристаллизация. Если рост ядер-зародышей приостанавливается вследствие возникновения на них адсорбционного слоя ионов, то образуется высокодисперсная мелкокристаллическая фаза, обладающая той или иной степенью агрегативной устойчивости.

Таким образом, представления химии коллоидных систем в полной мере могут быть использованы для обсуждения процессов кристаллизации малорастворимых веществ. Следует отметить, что переход вещества в коллоидное состояние при охлаждении пересыщенных концентрированных растворов, при их упаривании и при введении других веществ, уменьшающих растворимость, не обнаруживается.

Скорость образования зародышей связана со степенью переохлаждения раствора, т.е. с тем, насколько раствор перенасыщен.

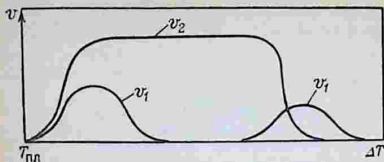


Рис. 5.4. Зависимость скорости образования зародышей v_1 и скорости роста кристалла v_2 в переохлажденной среде от температуры.
 $\Delta T = T_{пл} - T$

С увеличением переохлаждения скорость образования зародышей (кривая v_1 на рис. 5.4) вначале возрастает, затем достигает максимума, после чего снижается; при сильном переохлаждении она становится очень малой.

Скорость роста кристалла v_2 (скорость отложения вещества на зародышах) с понижением температуры вначале растет, затем достигает некоторого постоянного максимального значения, после чего уменьшается.

Скорость процесса кристаллизации в целом определяется соотношением обеих скоростей. Если максимум скорости образования зародышей попадает в область высоких скоростей роста кристалла, то вещество кристаллизуется легко и получить переохлажденную жидкость трудно. Если же скорость образования зародышей попадает в область температур, при которых скорость отложения вещества на зародышах мала, то жидкость легко переохлаждается и можно получить вещество в стеклообразном состоянии. Скорость образования зародышей и последующего роста кристаллов тем больше, чем дальше от равновесия находится система.

Наличие плоских граней у формирующихся кристаллов говорит о том, что дальнейший рост зародышей и мелких кристаллов происходит путем отложения параллельных слоев вещества на зародыше или уже образовавшемся кристалле.

Зародившиеся кристаллы продолжают свой рост по закономерностям, которые обуславливают строго периодическое повторение в расположении частиц и строго определенную геометрическую форму кристалла. При росте кристалла всегда соблюдается следующая закономерность: размер грани кристалла тем больше, чем меньше скорость ее роста. Именно поэтому изменение температуры и концентрации раствора, т.е. степени его пересыщения, приводит к образованию кристаллов самого различного внешнего вида для одного и того же соединения. По мере приближения системы к состоянию равновесия форма растущего кристалла приближается к равновесной, т.е. такой, которая отвечает минимуму суммарной поверхностной энергии граней.

Скорость роста кристаллов зависит от многих факторов. Рассмотрим важнейшие из них.

Теплота, выделяющаяся при росте кристалла, должна быть отведена от его граней, где происходит осаждение вещества и формирование химических связей. Поэтому на скорость роста кристалла влияет теплопроводность как самого кристалла, так и окружающей его жидкости.

Скорость роста кристалла сложным образом зависит от температуры. Чем ниже температура расплава или раствора, тем выше степень его переохлаждения и пересыщения и, казалось бы, больше скорость образования зародышей и роста кристаллов. Однако в действительности эта скорость возрастает до некоторого максимума, после чего понижается вследствие увеличения вязкости среды и уменьшения скорости движения молекул.

Другой фактор, определяющий скорость роста кристалла, — скорость диффузии частиц вещества из жидкой фазы к поверхности растущей грани кристалла. Следовательно, протекают два одновременно противоположно направленных процесса — отвод теплоты и доставка к зародышам новых порций частиц.

На скорость образования зародышей в большой степени влияет наличие в растворе посторонних частиц (пылинки и т. д.), которые играют роль центров кристаллизации. Скорость роста кристаллов зависит не только от температуры раствора или расплава, но и скорости ее понижения. При быстром понижении температуры системы образуется мелкокристаллический осадок. Если быстро охлаждать жидкость, то стадию зародышеобразования можно «проскочить», и в этом случае происходит *застекловывание вещества*. Стекло по существу представляет собой очень вязкую жидкость. Многие органические вещества способны образовывать стекла, из неорганических веществ к стеклообразованию склонны силикаты, бораты и фосфаты.

Рассмотрим, как отражается переохлаждение на ходе кривых охлаждения. При охлаждении расплава однокомпонентной системы (рис. 5.5, а) в идеальном случае в момент появления

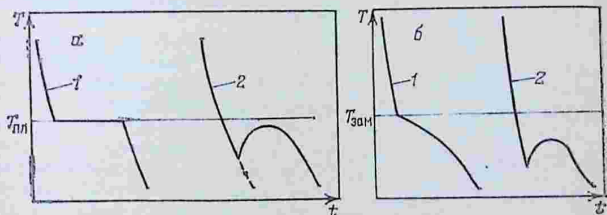


Рис. 5.5. Влияние переохлаждения на кривые охлаждения однокомпонентного расплава (а) и двухкомпонентного раствора (б):

1 — «нормальный» ход кривых; 2 — кривые для переохлажденных систем

первых кристаллов ($T_{пл}$) система становится невариантной ($p = \text{const}$):

$$C = K - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$$

Температура в системе сохраняется постоянной до исчезновения последних капель жидкости, что отражается на кривой охлаждения горизонтальным участком.

Подобное описание кристаллизации относится к гипотетическому идеальному процессу. При переохлаждении расплава его температура становится ниже равновесной температуры начала кристаллизации (плавления). В момент начала кристаллизации переохлажденного расплава (кривая 2 на рис. 5.5) под действием выделяющейся теплоты температура повышается и тем сильнее, чем больше скорость кристаллизации, энthalпия плавления, степень переохлаждения и слабее отвод теплоты кристаллизации. При большой скорости кристаллизации температура в системе может приблизиться к температуре плавления вещества. Поэтому температура начала кристаллизации может оказаться значительно ниже температуры плавления (которую следует определить путем повышения температуры кристаллов; перегреть кристалл выше температуры плавления не удастся). Пунктир на рис. 5.5, а показывает ход изменения температуры при образовании стеклоподобной фазы.

При кристаллизации из двухкомпонентного раствора эта система в отличие от чистой жидкости отвердевает не при постоянной температуре, и процесс кристаллизации проходит как моновариантный:

$$C = K - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$$

На кривой охлаждения при температуре кристаллизации обнаруживается излом (рис. 5.5, б, кривая 1). У переохлажденного раствора температура замерзания (начала кристаллизации) ниже, а в результате выделения теплоты кристаллизации переохлажденного раствора форма кривой охлаждения искажается (кривая 2 на рис. 5.5, б).

Способность веществ переохлаждаться и образовывать пересыщенные растворы обусловлена высокой энергией активации, низкой энтропией активации процесса образования центров кристаллизации и малой скоростью роста зародышей.

Установлено, что скорость образования зародышей происходит почти по цепному механизму и образовавшиеся кристаллы катализируют размножение зародышей. Были предложены различные объяснения этого явления. Возможно, что при быстром росте зародышей на их поверхности появляются игольчатые или усоподобные частицы, которые обламываются и служат центрами кристаллизации. Более правдоподобно другое объяснение: броуновское движение зародышей вызывает их столкновения, и, если кинетическая энергия зародышей велика, они раскалыва-

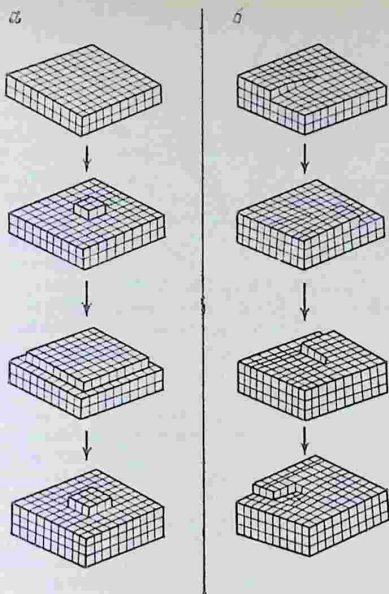


Рис. 5.6. Схема роста кристаллов по двум механизмам:
а — слоями; *б* — по спирали

ются на несколько частей, которые становятся центрами кристаллизации.

Рост кристаллического зародыша осуществляется путем перемещения грани параллельно самой себе в направлении, перпендикулярном грани.

Возможны два основных механизма роста граней и всего кристалла в целом. Первый механизм состоит в том, что грани растут послойно. На плоскую поверхность грани (рис. 5.6, *а*) на некотором ее участке осаждается из жидкой фазы частица. Вероятность того, что она удержится на краю грани или на ее угле, намного ниже, чем на некотором срединном участке грани. Это объясняется тем, что на такую отдельную частицу кроме сил прямого контакта с поверхностью действуют силы соседних частиц, что ослабляет способность частицы к перемещению по поверхности грани. Присоединение к осевшей частице другой частицы будет более вероятно, чем осаждение этой второй час-

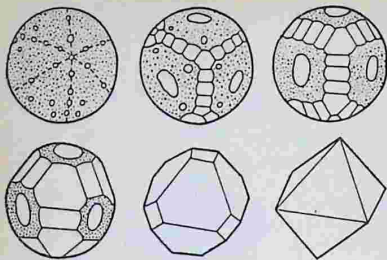


Рис. 5.7. Последовательность изменения формы кристалла в результате переноса вещества с быстро растущих граней на медленно растущие

тицы, в другом месте грани. Осевшая на поверхности грани частица играет роль зародыша развития новой грани, поэтому частицу называют двухмерным

(плоским) зародышем. Для роста грани по этому механизму необходимо сильное пересыщение раствора (до 40—50%) у поверхности грани, так как вероятность удержания отдельной частицы на грани очень мала и не превышает вероятность образования центра кристаллизации.

В то же время известно, что кристаллы растут и при крайне малых (доли процента) пересыщениях. Это объясняют тем, что поверхность грани растущего кристалла не идеально плоская, а имеет различного рода впадины, микротрещины, изломы и т. д.

Другой механизм роста кристалла заключается в том, что из-за некоторого «винтового» нарушения (винтовой дислокации) на поверхности кристалла его дальнейший рост происходит как бы по винтовой лестнице, или по спирали (рис. 5.5, б). Для роста кристалла путем присоединения частиц к постепенно продвигающейся спирали не требуется образования двухмерного зародыша, поэтому рост возможен при минимальных пересыщениях раствора.

Как указано выше, форма кристалла определяется скоростью роста той или иной грани. Существование различных кристаллических форм свидетельствует о неодинаковых скоростях роста граней и их кристаллографической неидентичности.

Следует обратить внимание на следующее, кажущееся парадоксальным явление: быстро растущие грани имеют наименьшие размеры, а медленно растущие — наибольшие. По мере роста кристалла быстро растущие грани постепенно сокращаются, исчезают и заменяются медленно растущими. В этом убеждает простой и остроумный эксперимент. Если в насыщенный раствор алюмокалиевых квасцов внести (в качестве затравки) шар, выточенный из монокристалла квасцов (рис. 5.7), и незначительно повышать и понижать его температуру (на 1 °C через каждые 3 ч в течение 3,5 месяцев), то раствор периодически будет переходить в слегка ненасыщенные и пересыщенные состояния. Через некоторое время на поверхности шара формируются мелкие, почти круглые грани, которые по мере роста соприкасаются, сливаются и в результате образуют многогран-

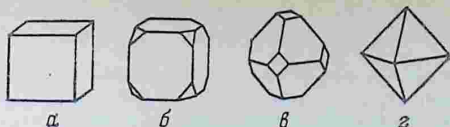


Рис. 5.8. Формы кристаллов NaCl, выращенных из чистого раствора (а) и с добавкой мочевины в увеличивающейся концентрации (б, в, г)

ник. При этом одни грани растут быстрее других, и в итоге кристалл приобретает форму, свойственную данному соединению.

Этот эксперимент доказывает, что размер каждой грани тем больше, чем меньше скорость ее роста, и что кристалл меняет свою форму только за счет перестройки граней, которая осуществляется в результате переноса вещества с быстро растущей грани на медленно растущую. При нагревании вблизи температуры насыщения раствор становится слегка недонасыщенным, и в этот момент кристалл частично растворяется; при охлаждении раствор становится слегка пересыщенным, и кристалл в этот момент растет. Кристалл как бы «колеблется» около состояния термодинамического равновесия, при этом развиваются именно те медленно растущие грани, которые отвечают наиболее плотной, равновесной упаковке частиц. Чем более совершенным становится кристалл, тем медленнее происходит его геометрическое перестроение. Образовавшийся кристалл равновесной формы имеет ту же массу и объем, что и исходный шарообразный монокристалл.

Наличие в растворе посторонних веществ может вызвать изменение внешней формы растущего кристалла. Так, хлорид натрия в водном растворе кристаллизуется в виде простых кубов (рис. 5.8, а), если же раствор содержит немного мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, то кристаллы приобретают форму кубов со срезанными вершинами. При еще большем содержании мочевины в растворе размер граней, срезающих вершины куба, увеличивается (рис. 5.8, б, в), а при достаточно высокой концентрации мочевины именно эти грани формируют кристалл и вместо куба получается октаэдр (рис. 5.8, г). По составу и структуре октаэдрические кристаллы хлорида натрия ничем не отличаются от кубических и практически не содержат мочевины. Это явление можно объяснить по-разному: молекулы мочевины адсорбируются или на гранях куба, способствуя их быстрому росту, или же, что более вероятно, — на гранях октаэдра, замедляя их рост (скорость самопроизвольно растущих граней кристалла в условиях, близких к равновесным, должна быть минимальной). В данном случае проявляется каталитическое влияние постороннего вещества (мочевины) на скорость роста отдельных граней кристалла (хлорида натрия).

§ 29. РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ МАЛОРАСТВОРИМЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ — РАСТВОР. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

В насыщенном при данной температуре растворе малорастворимого электролита K_xA_y между кристаллами и раствором устанавливается динамическое равновесие:

$$K_xA_{y(к)} = xK^{y+}_{(р-р)} + yA^{x-}_{(р-р)}$$

При равновесии скорость перехода вещества K_xA_y в раствор (скорость растворения) $v_{\text{раств}}$ и скорость его кристаллизации из раствора $v_{\text{кр}}$ равны. Скорость растворения вещества (при постоянной температуре) пропорциональна площади его поверхности:

$$v_{\text{раств}} \sim S \quad \text{или} \quad v_{\text{раств}} = k_{\text{раств}} S$$

где $k_{\text{раств}}$ — коэффициент пропорциональности, или константа скорости растворения.

Скорость кристаллизации вещества также пропорциональна площади поверхности кристаллической фазы и по закону действия масс концентрациям ионов в растворе в степени их стехиометрических коэффициентов:

$$v_{\text{кр}} \sim S$$

$$v_{\text{кр}} \sim [K^{y+}]^x \quad \text{и} \quad v_{\text{кр}} \sim [A^{x-}]^y$$

Отсюда

$$v_{\text{кр}} \sim S [K^{y+}]^x [A^{x-}]^y$$

$$\text{или} \quad v_{\text{кр}} = k_{\text{кр}} S [K^{y+}]^x [A^{x-}]^y$$

где $k_{\text{кр}}$ — коэффициент пропорциональности, или константа скорости кристаллизации малорастворимого электролита.

При равновесии в насыщенном растворе малорастворимого электролита скорости прямого и обратного процессов равны:

$$v_{\text{раств}} = v_{\text{кр}} \quad \text{или}$$

$$k_{\text{раств}} S = k_{\text{кр}} S [K^{y+}]^x [A^{x-}]^y$$

Отношение констант скоростей есть константа равновесия, которая называется *произведением растворимости*, сокращенно обозначается PR :

$$K = k_{\text{раств}}/k_{\text{кр}} = PR$$

Произведение растворимости — это константа гетерогенного равновесия между кристаллами малорастворимого электролита и его раствором:

$$PR = [K^{y+}]^x [A^{x-}]^y \quad (5.2)$$

Выражение произведения растворимости как константы равновесия можно получить также, применяя закон действия масс

к равновесию в системе малорастворимый электролит — раствор:

$$K_x A_{y(k)} = x K^{y+}_{(p-p)} + y A^{x-}_{(p-p)}$$

$$K = \frac{[K^{y+}_{(p-p)}]^x [A^{x-}_{(p-p)}]^y}{[K_x A_{y(k)}]}$$

Так как в рассматриваемой гетерогенной системе малорастворимый электролит — раствор обратимые процессы растворения и кристаллизации проходят на границе раздела фаз независимо от количества кристаллического вещества $K_x A_y$, его концентрация остается постоянной. Переноса $[K_x A_{y(k)}]$ в левую часть выражения константы равновесия, получаем:

$$[K^{y+}_{(p-p)}]^x [A^{x-}_{(p-p)}]^y = K [K_x A_{y(k)}] = PR = \text{const}$$

Следовательно, в насыщенном растворе малорастворимого электролита произведение концентраций его ионов в степени их стехиометрических коэффициентов есть величина постоянная.

Если малорастворимый электролит находится в растворе, содержащем другие ионы с высокой их концентрацией, или же кристаллическое вещество значительно растворимо, то вместо концентраций следует пользоваться активностями ионов, тогда выражение произведения растворимости запишется в виде:

$$PR = a^{x_{Ky}} a^{y_{Ax-}} \quad (5.3)$$

Таким образом, в насыщенном растворе электролита произведение активностей его ионов в степени их стехиометрических коэффициентов есть величина постоянная.

Для насыщенного раствора малорастворимой соли $Ca_3(PO_4)_2$ в отсутствие сильных электролитов произведение растворимости записывается как произведение равновесных концентраций ионов в растворе:

$$Ca_3(PO_4)_{2(k)} = 3Ca^{2+}_{(p-p)} + 2PO_4^{3-}_{(p-p)}$$

$$PR = [Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2$$

При значительной ионной силе раствора PR выражается через активности ионов:

$$PR = a^3_{Ca^{2+}} a^2_{PO_4^{3-}}$$

Рассматривая произведение растворимости как константу равновесия процесса перехода электролита из кристаллического состояния в раствор, найдем изменение изобарного потенциала растворения при любых концентрациях ионов в системе:

$$K_x A_{y(k)} = x K^{y+}_{(p-p)} + y A^{x-}_{(p-p)}$$

$$PR = [K^{y+}]^x [A^{x-}]^y$$

$$\Delta G = -RT \ln PR + RT \ln (C^{x_{Ky}} C^{y_{Ax-}}) \quad (5.4)$$

где C_{Ky} и C_{Ax-} — любые произвольные неравновесные концентрации ионов K^{y+} и A^{x-} в растворе.

Выражение (5.4) преобразуем

$$\Delta G = RT \ln \frac{C_{K^+}^{x-} C_{A^{x-}}^{y-}}{ПР} \quad (5.5)$$

Самопроизвольный процесс растворения возможен, если $\Delta G < 0$, что достигается при

$$\frac{C_{K^+}^{x-} C_{A^{x-}}^{y-}}{ПР} < 1 \quad (5.6)$$

Отсюда

$$C_{K^+}^{x-} C_{A^{x-}}^{y-} < ПР \quad (5.7)$$

Следовательно, если произведение концентраций ионов в степени их стехиометрических коэффициентов меньше произведения растворимости для того же малорастворимого электролита, то кристаллизация из данного раствора невозможна, раствор ненасыщен и происходит процесс растворения вещества.

При
$$\frac{C_{K^+}^{x-} C_{A^{x-}}^{y-}}{ПР} = 1 \quad (5.8)$$

$$ПР = C_{K^+}^{x-} C_{A^{x-}}^{y-} = [K^+]^x [A^{x-}]^y \quad (5.9)$$

и $\Delta G = 0$

При равенстве произведения растворимости и произведения концентраций ионов в степени их стехиометрических коэффициентов система находится в равновесии и раствор относится к насыщенным.

При
$$\frac{C_{K^+}^{x-} C_{A^{x-}}^{y-}}{ПР} > 1 \quad (5.10)$$

$$C_{K^+}^{x-} C_{A^{x-}}^{y-} > ПР \quad (5.11)$$

и $\Delta G > 0$

Это означает, что если произведение концентрации ионов в растворе больше произведения растворимости, процесс растворения малорастворимого электролита термодинамически невозможен, раствор пересыщен и протекает противоположный процесс — кристаллизация.

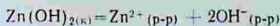
Из определенной опытным путем растворимости электролита можно рассчитать произведение растворимости и, наоборот, зная произведение растворимости электролита, можно рассчитать его растворимость в воде.

Ниже приведен пример расчета произведения растворимости гидроксида цинка, если известно, что при комнатной температуре в 100 мл его насыщенного раствора содержится $1,49 \cdot 10^{-5}$ г $Zn(OH)_2$. Молярная масса гидроксида цинка 99,39 г/моль.

Для расчета ПР необходимо найти растворимость P гидроксида цинка:

$$P = \frac{1,49 \cdot 10^{-5} \cdot 1000}{99,39 \cdot 100} = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

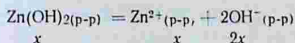
В растворе гидроксида цинка



на каждый ион цинка приходится два гидроксид-иона. Поэтому $[\text{Zn}]^{2+} = 1,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л и $[\text{OH}^{-}] = 2 [\text{Zn}^{2+}] = 3,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Отсюда произведение растворимости составит:

$$\begin{aligned} \text{ПР} &= [\text{Zn}^{2+}] [\text{OH}^{-}]^2 = P (2P)^2 = \\ &= 1,5 \cdot 10^{-6} \cdot (3,0 \cdot 10^{-6})^2 = 1,35 \cdot 10^{-17} \end{aligned}$$

Вычисление растворимости по известному значению ПР проводится в обратной последовательности. Найдем растворимость гидроксида цинка, для которого $\text{ПР} = 1,35 \cdot 10^{-17}$. Примем растворимость $\text{Zn}(\text{OH})_2$ за x , тогда концентрации ионов электролита в растворе составят:



Отсюда

$$\begin{aligned} \text{ПР} &= [\text{Zn}^{2+}] [\text{OH}^{-}]^2 = x (2x)^2 = 1,35 \cdot 10^{-17} \\ P = x &= \sqrt[3]{1,35 \cdot 10^{-17} / 4} = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л} \end{aligned}$$

Таким образом, растворимость $\text{Zn}(\text{OH})_2$ равна концентрации ионов Zn^{2+} в растворе: $[\text{Zn}^{2+}] = 1,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л; концентрация гидроксид-ионов в два раза больше: $[\text{OH}^{-}] = 2[\text{Zn}^{2+}] = 3,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Следует обратить особое внимание на операцию, которую часто забывают проводить в аналитических расчетах. Как видно из приведенного примера, в квадрат возводится удвоенное значение растворимости: $(2x)^2 = (2P)^2 = 4P^2$, т. е. растворимость умножается на стехиометрический коэффициент и полученное произведение возводится в степень, равную стехиометрическому коэффициенту.

В общем виде выражение для расчета произведения растворимости электролита K_xA_y с растворимостью P (моль/л) записывается так:

$$\begin{aligned} \text{K}_x\text{A}_y &= x\text{K}^{y+} + y\text{A}^{x-} \\ P & \quad xP \quad yP \\ \text{ПР} &= (xP)^x (yP)^y = x^x y^y P^{x+y} \end{aligned} \quad (5.12)$$

Равновесие кристаллизации и растворения электролита подчиняется всем правилам смещения равновесий. При увеличении в насыщенном растворе концентраций одного из ионов равно-

весне смещается влево, т.е. в направлении процесса образования кристаллической фазы, и, наоборот, при уменьшении его концентрации равновесие смещается в направлении процесса растворения осадка.

Выясним, как изменится растворимость гидроксида цинка при добавлении в раствор хлорида цинка. Для этого рассчитаем растворимость $Zn(OH)_2$ в 0,001 М растворе $ZnCl_2$. Эта задача равносильна определению изменения растворимости $Zn(OH)_2$ при увеличении концентрации ионов Zn^{2+} в растворе до 0,001 моль/л.

В соответствии с уравнением равновесия в системе запишем выражение для ПР гидроксида цинка при условии $[Zn^{2+}] = 0,001$ моль/л:

$$\begin{aligned} Zn(OH)_{2(p-p)} &= Zn^{2+(p-p)} + 2OH^{-(p-p)} \\ x & \quad 0,001 \quad 2x \\ ПР = 1,35 \cdot 10^{-17} &= [Zn^{2+}] [OH^-]^2 = 0,001 \cdot (2x)^2 = 0,004x^2 \\ \text{Откуда } x &= \sqrt[2]{\frac{1,35 \cdot 10^{-17}}{0,004}} = 5,8 \cdot 10^{-8} \end{aligned}$$

Следовательно, в 0,001 М растворе $ZnCl_2$ растворимость $Zn(OH)_2$ составляет $5,8 \cdot 10^{-8}$ моль/л (ср. с $1,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л в чистой воде, т.е. растворимость уменьшилась почти в 250 раз).

Рассчитаем растворимость $Zn(OH)_2$ в 0,001 М растворе КОН:

$$\begin{aligned} Zn(OH)_{2(p-p)} &= Zn^{2+(p-p)} + 2OH^{-(p-p)} \\ x & \quad x \quad 0,001 \\ ПР = [Zn^{2+}] [OH^-]^2 &= x \cdot (0,001)^2 \end{aligned}$$

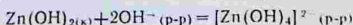
(Следует обратить внимание, что концентрация гидроксид-ионов не удваивается при возведении ее в квадрат!)

Откуда

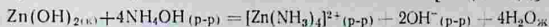
$$x = \frac{1,35 \cdot 10^{-17}}{1 \cdot 10^{-6}} = 1,35 \cdot 10^{-11}$$

Таким образом, в 0,001 М растворе КОН растворимость $Zn(OH)_2$ стала еще меньше. Растворимость малорастворимого электролита понижается в наибольшей степени при введении в раствор того иона, стехиометрический коэффициент которого в формуле электролита выше.

Предсказывать характер изменения растворимости при введении того или иного вещества в раствор следует с большой осторожностью. Так, прибавление в насыщенный раствор $Zn(OH)_2$ большого количества щелочи КОН приводит к растворению осадка, что объясняется амфотерностью $Zn(OH)_2$:



При введении в насыщенный раствор $\text{Zn}(\text{OH})_2$ такого слабого электролита, как NH_4OH , осадок $\text{Zn}(\text{OH})_2$ растворяется в результате образования комплексного иона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



Растворение $\text{Zn}(\text{OH})_2$ объясняется тем, что при введении в раствор молекул аммиака образуется комплексный ион, концентрация ионов цинка понижается и произведение концентраций $[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ становится меньше произведения растворимости.

Введение в насыщенный раствор малорастворимого электролита другого, хорошо растворимого, сильного электролита, не содержащего с ним одноименных ионов, приводит к повышению растворимости (солевой эффект). Например, при добавлении к насыщенному раствору $\text{Zn}(\text{OH})_2$ раствора хлорида натрия растворимость гидроксида цинка повышается и в растворе увеличиваются концентрации ионов Zn^{2+} и OH^- . Повышение ионной силы раствора приводит к увеличению растворимости малорастворимых электролитов. Так, в морской воде растворимость многих веществ, мало растворимых в речной воде, заметно возрастает.

В приведенном выше расчете растворимости гидроксида цинка в растворе хлорида цинка ионная сила раствора, создаваемая ионами Zn^{2+} и Cl^- , не учитывалась. Если в расчете вместо концентраций ионов пользоваться активностями, будут получены более высокие значения растворимости гидроксида цинка.

К произведениям растворимости приложимы те же термодинамические зависимости, что и к обычным константам равновесия. Зная, по крайней мере, два значения произведения растворимости (или растворимости) какого-либо электролита при двух температурах, можно рассчитать термодинамические характеристики процессов растворения и кристаллизации.

Пусть при температурах T_1 и T_2 произведение растворимости соответственно равно ПР_1 и ПР_2 . Составляем систему двух уравнений:

$$\begin{cases} \Delta G^{\circ}_{\text{раств},1} = -RT_1 \ln \text{ПР}_1 = \Delta H^{\circ}_{\text{раств}} - T_1 \Delta S^{\circ}_{\text{раств}} \\ \Delta G^{\circ}_{\text{раств},2} = -RT_2 \ln \text{ПР}_2 = \Delta H^{\circ}_{\text{раств}} - T_2 \Delta S^{\circ}_{\text{раств}} \end{cases}$$

и находим $\Delta H^{\circ}_{\text{раств}}$ и $\Delta S^{\circ}_{\text{раств}}$ или равные им, но противоположные по знаку энтальпию и энтропию кристаллизации:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{раств}} = -\Delta H^{\circ}_{\text{кр}}, \quad \Delta S^{\circ}_{\text{раств}} = -\Delta S^{\circ}_{\text{кр}}$$

Например, произведение растворимости хлорида серебра при 10°C равно $3,70 \cdot 10^{-11}$, а при 25°C равно $1,56 \cdot 10^{-10}$; составляем систему уравнений

$$-8,314 \cdot 283,2 \cdot 2,303 \lg 3,70 \cdot 10^{-11} = \Delta H^{\circ}_{\text{раств}} - 283,2 \Delta S^{\circ}_{\text{раств}}$$

$$-8,314 \cdot 298,2 \cdot 2,303 \lg 1,56 \cdot 10^{-10} = \Delta H^{\circ}_{\text{раств}} - 298,2 \Delta S^{\circ}_{\text{раств}}$$

откуда находим термодинамические характеристики растворения

$$\Delta H^{\circ}_{\text{раств}} = 67,35 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta S^{\circ}_{\text{раств}} = 38,12 \text{ Дж/(К·моль)}$$

Полученные данные показывают, что растворение хлорида серебра в воде сопровождается поглощением теплоты, и в соответствии с принципом Ле Шателье при повышении температуры растворимость и ПР для AgCl возрастают. Положительное значение изменения энтропии свидетельствует об уменьшении степени порядка в системе при переходе хлорида серебра из кристаллического состояния в состояние ионов в водном растворе.

Рассчитаем изменение изобарного потенциала растворения AgCl при 298 К:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{раств}} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = 67,35 - 0,03812 \cdot 298 = 55,98 \text{ кДж/моль}$$

При внесении кристаллов AgCl в воду хлорид серебра растворяется. Для этого процесса изобарный потенциал должен уменьшаться, расчет же дает положительное значение ΔG . Такое противоречие объясняется тем, что расчетное значение $\Delta G^{\circ} = 55,98 \text{ кДж/моль}$ относится к стандартным условиям (система, состоящая из ионов серебра и хлорид-ионов с $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1 \text{ моль/л}$).

Такая система может получаться при смешивании, например, 0,5 л 2 М раствора ионов Ag^+ и 0,5 л 2 М раствора ионов Cl^- . Однако такой раствор существовать не может. В нем самопроизвольно проходит процесс кристаллизации, и система переходит в равновесную, содержащую осадок хлорида серебра; этот процесс сопровождается уменьшением изобарного потенциала:



Процесс кристаллизации протекает до тех пор, пока концентрации ионов в растворе не станут равными:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{\text{ПР}} = \sqrt{1,56 \cdot 10^{-10}} \approx 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л (при } 25^{\circ}\text{C)}$$

Выпадение в осадок малорастворимого электролита происходит быстро, и часто наблюдается образование золя (коллоидного раствора) с последующей его коагуляцией и формированием мелкокристаллического осадка.

Произведение растворимости может быть рассчитано из термодинамических характеристик кристаллического электролита и его ионов в водном растворе. Для расчета ПР_{AgCl} используем справочные значения стандартных энтальпий образования и энтропии хлорида серебра, ионов серебра и хлорид-ионов:

	$\Delta H^{\circ}_{\text{обр. золь}}$ кДж/моль	$S^{\circ}_{\text{кр.}}$ Дж/(К·моль)
$\text{AgCl}_{(к)}$	—127,1	96,11
$\text{Ag}^+_{(p-p)}$	105,5	72,62
$\text{Cl}^-_{(p-p)}$	—167,1	56,53

Рассчитаем изменение энтальпии и энтропии в процессе растворения хлорида серебра:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{раств}} = 105,5 - 167,1 + 127,1 = 65,5 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S^{\circ}_{\text{раств}} = 72,62 + 56,53 - 96,11 = 33,04 \text{ Дж/(К·моль)}$$

По этим результатам находим температурную зависимость $\Delta G^{\circ}_{\text{раств}}$ и значение изменения изобарного потенциала (при 298 К):

$$\Delta G^{\circ}_{\text{раств}} = 65\,500 - 33,04T$$

$$\Delta G^{\circ}_{\text{раств, 298}} = 65\,500 - 33,04 \cdot 298,15 = 55\,600 \text{ Дж/моль}$$

Так как $\Delta G^{\circ} = -RT \ln \text{ПР}$, то выражение для ПР при стандартной температуре запишется в виде:

$$\lg \text{ПР} = -\frac{55\,600}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298,15} = -9,74$$

$$\text{Откуда} \quad \text{ПР} = 10^{-9,74} = 10^{0,26} \cdot 10^{-10} = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

Некоторое расхождение найденного значения ПР с приведенным выше объясняется тем, что для расчетов были использованы справочные данные, полученные в результате экспериментов с различной точностью измерения.

§ 30. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Растворимость одного вещества в другом — свойство, присущее всем веществам. Растворимость может быть неограниченной и крайне малой, что зависит от термодинамических свойств растворяемого вещества и растворителя. Даже при чрезвычайно малой растворимости одного вещества в другом всегда имеет место переход веществ через поверхность их контакта. Любой металл растворяется в воде, однако растворимость в ряду металлов изменяется в очень широких пределах. Например, щелочные металлы бурно взаимодействуют с водой, при этом выделяется из воды водород и в растворе образуются гидроксиды металлов. Серебро практически не реагирует с водой, тем не менее процесс перехода частиц серебра в воду происходит, и получается так называемая «серебряная вода». Таким образом, одни металлы активно растворяются в воде, другие — крайне мало. Ответ на вопрос, чем обусловлена различная растворимость металлов в воде, дает отрасль химической науки — электрохимия.

Ниже рассмотрена особая группа гетерогенных процессов — электрохимические реакции, протекающие на границе раздела фаз, в частности металл — вода (или раствор соли металла). Эти реакции характеризуются переносом заряда и вещества через границу раздела фаз твердое вещество — жидкость.

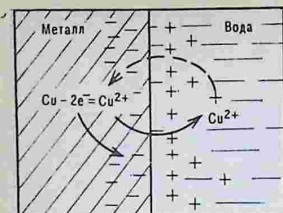
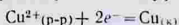


Рис. 5.9. Схема процесса, протекающего на границе раздела металл (Cu) — вода

Если металлическую пластинку, например медную, погрузить в воду или раствор соли меди, то из слоя металла, находящегося на границе с водой, положительно заряженные ионы Cu^{2+} начнут переходить в воду. При этом в кристаллической решетке металла окажется избыток электронов и пластинка приобретает отрицательный заряд. Между отрицательно заряженной пластиной и перешедшими в раствор положительными ионами возникает электростатическое притяжение, что препятствует дальнейшему переходу ионов меди в раствор, т.е. процесс растворения металла прекращается. Одновременно развивается противоположный процесс: ионы меди из раствора, подойдя к поверхности пластины, принимают от нее электроны и переходят в нейтральное состояние. Через какой-то промежуток времени устанавливается состояние динамического равновесия, при котором скорость перехода ионов из металла в раствор равна скорости разряжения ионов из раствора на металле. Схематически описанное явление представлено на рис. 5.9 (ионы металла для простоты изображены негидратированными).

Равновесие между ионами в растворе и металлом для рассматриваемого примера выражается уравнением:



В уравнении равновесия электрохимической реакции электроны принято записывать в левой части, т.е. записывать процесс восстановления. Соблюдение этого способа написания химических уравнений крайне важно, и, как будет показано ниже, пользуясь такими уравнениями, можно предсказывать направление окислительно-восстановительных реакций.

Как видно из приведенного выше примера, при контакте металла с раствором его соли эти две соприкасающиеся фазы приобретают противоположные заряды, в результате на поверхности раздела фаз образуется двойной электрический слой и между металлом и раствором возникает разность электрических потенциалов. Образование двойного электрического слоя и возникновение разности потенциалов на границе металл — вода (раствор) происходит в соответствии с теми же закономерностями, которые обсуждались в § 17 при изучении коллоидного состояния вещества.

К типу электрохимических реакций относятся *электродные процессы*, в которых осуществляется перенос носителей заряда

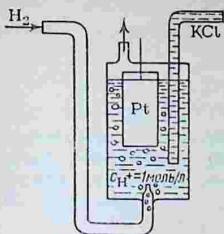


Рис. 5.10. Принципиальная схема водородного электрода

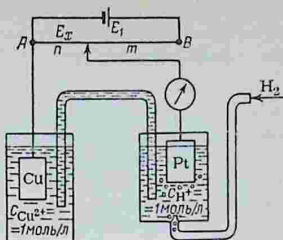


Рис. 5.11. Схема гальванического элемента, состоящего из медного и водородного электродов

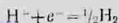
через границу раздела металлический проводник — раствор. Система, состоящая из электрического проводника и раствора (или расплава) электролита, в который погружен проводник, называется *электродом*. Так, медная пластина, опущенная в водный раствор CuSO_4 , — типичный электрод.

Состояние равновесия электродного процесса определяется *электродным потенциалом* E , представляющим собой разность потенциалов на границе металл — электролит. Непосредственно измерить абсолютное значение электродного потенциала нельзя, но его можно определить сравнением с известным потенциалом другого электрода при стандартных условиях — *электрода сравнения*. В качестве электрода сравнения применяют водородный электрод.

Водородный электрод представляет собой платиновую пластину, опущенную в раствор кислоты (обычно HCl или H_2SO_4), через который пропускается газообразный водород (рис. 5.10). Действие этого электрода состоит в следующем.

Газообразный водород не проводит электрического тока, но, адсорбируясь в водном растворе на поверхности платины, ведет себя как электрод, аналогичный металлическому. Для увеличения адсорбирующей способности платину покрывают слоем губчатой платины (платиновой черной). Платиновую пластину опускают в раствор кислоты (обычно HCl или H_2SO_4) с концентрацией (активностью) ионов водорода, равной единице, и через раствор пропускают водород так, чтобы происходило непрерывное соприкосновение поверхности платины с раствором и водородом. В результате платина насыщается водородом. Молекула водорода в адсорбированном состоянии распадается на атомы, которые ионизируются ($\text{H}-e^- \rightarrow \text{H}^+$), и ионы H^+ переходят в раствор подобно ионам металла. Одновременно ионы водорода из раствора, находящиеся вблизи поверхности

платины, принимают электроны ($\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H}$). Между этими процессами устанавливается равновесие, которое в упрощенной форме можно передать уравнением:

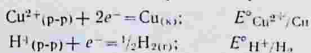


Заряд платиновой пластины зависит от парциального давления водорода, концентрации ионов водорода в растворе и температуры. Потенциал водородного электрода при концентрации (активности) в растворе ионов H^+ , равной 1 моль/л, давлении газообразного водорода в 101 325 Па и при температуре 25 °С (стандартные условия) *принят равным нулю*.

Электрод, потенциал которого сравнивается с потенциалом водородного электрода, должен находиться при тех же условиях. Потенциал электрода, измеренный при стандартных условиях, т.е. при температуре 25 °С, давлении 101 325 Па и активности ионов в растворе, равной единице, называется *стандартным электродным потенциалом* (обозначение E°).

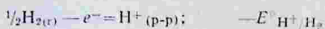
При измерении потенциала изучаемого электрода, например медного, медную пластину (с отходящим от нее проводником) опускают в раствор, содержащий ионы Cu^{2+} с концентрацией (активностью) 1 моль/л, и эту систему соединяют электролитическим мостиком со стандартным водородным электродом (рис. 5.11). Электролитический мостик — это П-образная стеклянная трубка, заполненная проводящим электрический ток раствором — обычно насыщенным раствором КСl. Полученное устройство называется *гальванической цепью*, или *гальваническим элементом*.

Если цепь разомкнута, на каждом электроде устанавливается равновесие с отвечающим ему электродным потенциалом:



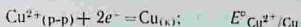
Следует обратить внимание на то, что в индексе при символе потенциала сначала записывают окисленную форму вещества, затем восстановленную форму.

В замкнутой гальванической цепи электроны с платинового электрода переходят на медный. Это означает, что равновесие нарушено и на платиновом электроде совершается реакция, в результате которой водород превращается в ионы:

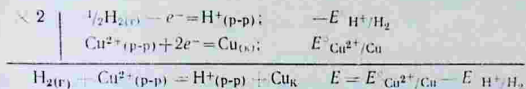


Хотя, разумеется, заряд электрода и отвечающий ему знак потенциала не зависят от способа написания электродного процесса, при изменении направления реакции знак потенциала **изменяется на противоположный**. Это делается для того, чтобы с потенциалами можно было проводить такие же операции, как с ΔG , т.е. формально использовать закон Гесса.

На медном электроде электроны, перешедшие с платинового электрода, взаимодействуют с ионами меди, в результате на электроде осаждается металлическая медь, т.е. проходит реакция восстановления:



Учитывая, что число отданных электронов при окислении и принятых при восстановлении должно быть одинаковым, запишем уравнение суммарного процесса:



Разность электродных потенциалов E — это электродвижущая сила (эдс) гальванического элемента. Так как водородный электрод служит электродом сравнения, для которого $E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$, то измеряемая эдс рассматриваемого элемента — это потенциал медного электрода по отношению к водородному.

Таким образом, потенциалы металлов можно сравнивать по эдс гальванической цепи с водородным электродом. Однако из-за условия стандартности концентраций ионов $C_{\text{H}^+} = C_{\text{Cu}^{2+}} = 1$ моль/л описываемое устройство непригодно для такого рода измерений, так как вольтметр покажет равновесное значение эдс только в момент замыкания цепи. Вследствие прохождения тока и протекания реакции концентрации ионов в растворах сразу же начнут изменяться, эдс будет непрерывно уменьшаться и, когда в системе будет достигнут минимум изобарного потенциала, эдс станет равной нулю. Поэтому для измерения электродного потенциала применяют метод, при котором ток в цепи не протекает и потенциалы на электродах сохраняются постоянными. Этот метод, называемый *компенсационным*, заключается в том, что от внешнего источника тока на электроды методом подбора подают такое напряжение, которое равно разности потенциалов между электродами, но противоположно по знаку. При этом ток в системе будет отсутствовать и на электродах установится состояние, максимально приближающееся к равновесному. Таким образом, измерение потенциала сводится к измерению компенсирующего напряжения. Прибор для измерения разности потенциалов (или эдс) этим методом называется *потенциометром*.

Электрическая схема измерения электродного потенциала компенсационным методом приведена на рис. 5.11. Проволока (реохорд) АВ присоединена к источнику тока с известной эдс E_1 . По проволоке перемещается подвижный контакт, соединенный через гальванометр со стандартным электродом сравнения гальванического элемента. Другой электрод, потенциал которого

го измеряется, присоединен к реохорду в точке А. Перемещая контакт, можно подобрать такое его положение, при котором ток через гальванометр и, следовательно, через гальванический элемент не протекает (направление тока источника обратно направлению тока гальванического элемента!). Измеряют длины двух отрезков n и m , на которые реохорд делится положением контакта при компенсации токов гальванического элемента и постороннего источника тока. При таком положении выполняется соотношение

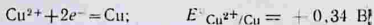
$$E_1/E_x = (m+n)/n$$

где E_x — эдс гальванического элемента.

Отсюда напряжение гальванического элемента E_x составит:

$$E_x = E_1 n / (m+n) \quad (5.13)$$

Вместо длин отрезков m и n обычно измеряют их сопротивления R_m и R_n . Поскольку в гальваническом элементе в качестве электрода сравнения используется стандартный водородный электрод, то искомый электродный потенциал будет равен измеренной компенсационным методом эдс. Например, если измеренная эдс гальванической цепи из стандартных водородного и медного электродов составляет $+0,34$ В, то, значит, стандартный потенциал меди равен



Положительное значение стандартного потенциала меди говорит о возможности самопроизвольного процесса осаждения меди и о невозможности противоположного процесса — растворения меди в кислых растворах с концентрацией ионов водорода 1 моль/л. В гальванической цепи, составленной из цинкового и водородного электродов, равновесное значение эдс при стандартных условиях составит $-0,76$ В:



Отрицательное значение стандартного потенциала цинка свидетельствует о невозможности протекания реакции по этому уравнению; самопроизвольно осуществляется процесс в противоположном направлении:



т.е. металлический цинк растворяется в растворах кислот с концентрацией ионов водорода 1 моль/л.

Если расположить стандартные электродные потенциалы металлов в порядке уменьшения их отрицательного значения и повышения положительного, т.е. в порядке возрастания электродных потенциалов (табл. 19), то получится ряд стандартных электродных потенциалов (ранее используемое название — ряд напряжений металлов).

Таблица 19. Ряд стандартных электродных потенциалов

Равновесная электродная реакция	E° , В	Равновесная электродная реакция	E° , В
$\text{Li}^{+} + e^{-} = \text{Li}$	-3,05	$\text{Sn}^{2+} + 2e^{-} = \text{Sn}$	-0,14
$\text{Na}^{+} + e^{-} = \text{Na}$	-2,71	$\text{H}^{+} + e^{-} = 1/2\text{H}_2$	0,00
$\text{Zn}^{2+} + 2e^{-} = \text{Zn}$	-0,76	$\text{Cu}^{2+} + 2e^{-} = \text{Cu}$	+0,34
$\text{Fe}^{2+} + 2e^{-} = \text{Fe}$	-0,44	$\text{Ag}^{+} + e^{-} = \text{Ag}$	+0,80
$\text{H}^{+} (10^{-7} \text{ M}) + e^{-} = 1/2\text{H}_2$	-0,41	$\text{Au}^{3+} + 3e^{-} = \text{Au}$	+1,50

Чем более отрицателен электродный потенциал, тем выше способность металла посылать ионы в раствор и тем сильнее проявляет себя металл как восстановитель.

Все металлы, расположенные выше водорода, т.е. имеющие отрицательное значение электродного потенциала, растворяются в кислотах с концентрацией (активностью) ионов водорода 1 моль/л.

Если электродный потенциал металла имеет положительный знак, то металл является окислителем по отношению к водороду и не вытесняет его из растворов, содержащих по 1 моль/л ионов водорода и катионов металла, а, наоборот, водород вытесняет металл из раствора соли.

Рассмотрим гальваническую цепь из стандартных медного и цинкового электродов (концентрация ионов металлов в растворах по 1 моль/л). Эдс этого элемента составляет 1,10 В. Это значение есть разность электродных потенциалов меди и цинка:

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ В}$$

Цинк, электродный потенциал которого имеет отрицательное значение (-0,76 В), посылает в раствор большее число катионов, чем медь, поэтому отрицательный заряд цинкового электрода будет выше и электроны с цинковой пластины переходят на медную и, соединяясь с катионами меди из раствора вблизи медного электрода, приводят к осаждению металлической меди на электроде. Таким образом, на цинковом электроде самопроизвольно проходит реакция окисления цинка, а на медном — восстановление ионов Cu^{2+} .



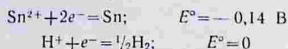
Суммарная реакция, протекающая в этом гальваническом элементе, записывается уравнением:



Для установления направления электродных процессов, расчета эдс и правильного написания уравнения самопроизвольно протекающей в гальваническом элементе реакции следует поступать следующим образом. Пользуясь таблицей стандартных электродных потенциалов, записывают уравнения реакций для каждого электрода с указанием значения электродного потенциала. Электродную реакцию с большим отрицательным или меньшим положительным значением потенциала переписывают в обратном направлении (при этом знак потенциала следует изменить на противоположный). Под этим уравнением записывают уравнение второй электродной реакции в том виде, в котором она дана в справочной таблице. Умножают коэффициенты при формулах веществ на такие числа, чтобы числа принятых и отданных электронов были равны (следует обратить внимание, что потенциалы на эти числа не умножаются!). Суммируют оба уравнения и их потенциалы. Таким путем получают уравнение самопроизвольно протекающей электродной реакции.

Ниже приведен пример использования данного способа для определения, будет ли олово растворяться в растворе кислоты с $C_{H^+}=1$ моль/л.

Из табл. 19 выписываем уравнения реакций и значения потенциалов для олова и водорода:



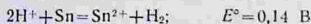
В прямом направлении самопроизвольно протекает реакция, характеризующаяся большим (алгебраическим) значением потенциала. Так как

$$E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} > E^\circ_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} \quad (0,00 > -0,14),$$

то такой реакцией является восстановление ионов водорода. Уравнение другой реакции, как источника электронов, переписем в обратном направлении

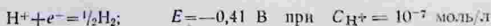


Общее уравнение реакции, проходящей в гальваническом элементе, получается суммированием обоих уравнений:



Таким образом, олово растворяется в растворе кислоты с $C_{H^+}=1$ моль/л.

Определим, будет ли олово растворяться в воде. Из таблицы стандартных электродных потенциалов находим, что потенциал $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ для воды ($C_{H^+}=10^{-7}$ моль/л) не равен нулю, как это имело место для растворов с $C_{H^+}=1$ моль/л, а равен $-0,41 \text{ В}$, т. е.



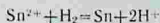
Для олова:



Так как $(-0,4) > (-0,41)$, то в прямом направлении протекает реакция восстановления ионов олова (как она записана в табл. 19). Реакция, характеризующаяся меньшим потенциалом, будет протекать в обратном направлении, т. е.

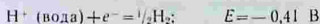


Следовательно, реакция, протекающая самопроизвольно, выражается уравнением:

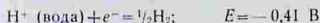


Таким образом, в воде (точнее, в растворе соли с $C_{\text{Sn}^{2+}} = 1$ моль/л) олово не растворяется, а если через раствор соли олова пропускать водород, то будет осаждаться металлическое олово.

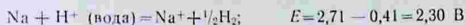
Аналогично решается вопрос, взаимодействует ли натрий с водой при стандартных условиях. По данным табл. 19 записываем уравнения равновесных электродных реакций:



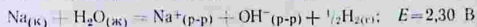
Первый процесс протекать не может (алгебраическое значение электродного потенциала больше для второго процесса). Следовательно, самопроизвольно идут такие процессы



Суммарное уравнение реакции имеет вид:



или



Таким образом, натрий самопроизвольно реагирует с водой.

Электродные потенциалы металлов зависят от концентрации (точнее, активности) ионов металла в растворе и от температуры.

Как известно, изменение изобарного потенциала в системе численно равно работе, совершаемой в результате химической реакции:

$$\Delta G = -A$$

Работа электрического тока равна произведению числа молей перенесенных электронов n , постоянной Фарадея $F = 96\,484$ Кл/моль и напряжения в электрической цепи. Так как электродный потенциал — это эдс гальванической цепи с водородным элект-

родом, то работу электродной реакции можно рассчитать относительно работы реакции стандартного водородного электрода:

$$A = nE^{\circ}F \quad (5.14)$$

Поскольку для водородного электрода принято $E^{\circ} = 0$, то и работа его реакции также равна нулю и, следовательно, ΔG° , ΔH° и ΔS° для реакции стандартного водородного электрода также равны нулю:



Подставляя (5.14) в равенство $\Delta G = -A$, получаем

$$\Delta G = -nEF \quad (5.15)$$

или $\Delta G^{\circ} = -nE^{\circ}F$ (для стандартных условий) (5.16)

Изменения изобарного потенциала при нестандартных и стандартных условиях связаны соотношением

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{\text{ПС}_{\text{пр}}}{\text{ПС}_{\text{исх}}} \quad (5.17)$$

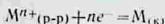
где $\text{ПС}_{\text{исх}}$ и $\text{ПС}_{\text{пр}}$ — соответственно произведение концентраций (в степени их стехиометрических коэффициентов) продуктов реакции и исходных веществ.

Объединяя (5.16) и (5.17), получаем:

$$-nEF = -nE^{\circ}F + RT \ln \frac{\text{ПС}_{\text{пр}}}{\text{ПС}_{\text{исх}}} \quad (5.18)$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{ПС}_{\text{пр}}}{\text{ПС}_{\text{исх}}} \quad (5.19)$$

Формула (5.19) — *уравнение Нернста*, позволяющее вычислить электродные потенциалы при нестандартных условиях. Для электродного процесса



уравнение (5.19) при 298,15 К приобретает вид:

$$\begin{aligned} E_{\text{M}^{n+}/\text{M}} &= E^{\circ}_{\text{M}^{n+}/\text{M}} - \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298,15}{n \cdot 96484} \lg \frac{1}{C_{\text{M}^{n+}}} = \\ &= E^{\circ}_{\text{M}^{n+}/\text{M}} - \frac{0,0592}{n} \lg \frac{1}{C_{\text{M}^{n+}}} \end{aligned} \quad (5.20)$$

С помощью уравнения Нернста можно рассчитать электродвижущую силу окислительно-восстановительного процесса при нестандартных концентрациях, если известно стандартное значение E° .

Для окислительно-восстановительной реакции



уравнение (5.20) при 298,15 К записывается так:

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \lg \frac{C_{M_1^{n+}}}{C_{M_2^{n+}}} \quad (5.21)$$

где n — число участвующих в реакции электронов; $C_{M^{n+}}$ — любые нестандартные концентрации ионов в растворе.

Пользуясь уравнением Нернста, можно рассчитать значение электродного потенциала при любой концентрации ионов раствора (при известном значении E° для данного металла). Например, потенциал цинкового электрода в 0,001 М растворе его соли составит:

$$E = -0,76 - \frac{0,0592}{2} \lg \frac{1}{0,001} = -0,85 \text{ В}$$

Следовательно, при уменьшении концентрации ионов цинка в растворе потенциал металла становится более отрицательным (по отношению к стандартному водородному электроду).

Ниже приведены вычисленные по уравнению Нернста значения электродных потенциалов E (в В) цинка и меди в растворах различной концентрации:

	Zn	Cu
0,001 моль/л	-0,85	+0,25
0,01 моль/л	-0,82	+0,28
0,1 моль/л	-0,79	+0,31
1 моль/л	-0,76(E°)	+0,34(E°)

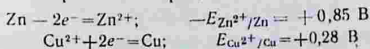
При увеличении концентрации ионов металла в растворе электродный потенциал возрастает, что согласуется с теоретическими закономерностями о смещении положения химического равновесия.

Рассчитаем эдс медь-цинкового гальванического элемента, состоящего из цинкового электрода в 0,001 М растворе Zn^{2+} и медного электрода в 0,01 М растворе Cu^{2+} . По формуле (5.20) находим электродные потенциалы для данных концентраций ионов в растворе:

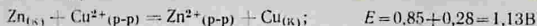
$$E_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76 - \frac{0,0592}{2} \lg \frac{1}{0,001} = -0,85 \text{ В}$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34 - \frac{0,0592}{2} \lg \frac{1}{0,01} = +0,28 \text{ В}$$

Цинковый электрод заряжен отрицательно относительно меди, и он передает электроны на медь. Следовательно, в гальваническом элементе протекают процессы:



Суммарное уравнение запишется так:



То же значение получается при расчете по формуле (5.21)

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{2} \lg \frac{C_{\text{Zn}^{2+}}}{C_{\text{Cu}^{2+}}} = 0,76 + 0,34 = \\ = \frac{0,0592}{2} \lg \frac{0,001}{0,01} = 1,10 + 0,03 = 1,13 \text{ В}$$

Объединяя выражение (5.14) с зависимостью ΔG° от T , ΔH° , ΔS° и константы равновесия электрохимической реакции, получаем

$$\Delta G^{\circ} = -nE^{\circ}F = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = -RT \ln K \quad (5.22)$$

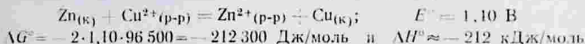
Соотношение (5.22) позволяет вычислить термодинамические характеристики ΔG° , ΔH° , ΔS° и константу равновесия электрохимического процесса, если известны, по крайней мере, два значения E при двух температурах. Для этого достаточно составить систему из двух уравнений с $E^{\circ}_{T,1}$ и $E^{\circ}_{T,2}$ при T_1 и T_2 :

$$\begin{aligned} -nE^{\circ}_{T,1}F &= \Delta H^{\circ} - T_1\Delta S^{\circ} = -RT_1 \ln K_{T,1} \\ -nE^{\circ}_{T,2}F &= \Delta H^{\circ} - T_2\Delta S^{\circ} = -RT_2 \ln K_{T,2} \end{aligned}$$

Для процессов, проходящих в растворах при стандартной (комнатной) температуре, изменение энтропии невелико, энтальпийный фактор ΔH° намного превосходит энтропийный фактор $T\Delta S^{\circ}$, и поэтому можно принять $\Delta G^{\circ} \approx \Delta H^{\circ}$. Тогда соотношение (5.22) превращается в

$$\Delta H^{\circ} \approx -nE^{\circ}F \quad (5.23)$$

Пользуясь этой формулой, по измеренному значению энтальпии (тепловому эффекту) окислительно-восстановительной реакции можно оценить значение ее эдс и, наоборот, вычислив по табличным значениям электродных потенциалов эдс реакции, сделать вывод об ее энтальпии. Так, для реакции



Значения ΔG° и ΔH° можно получить, воспользовавшись термодинамическими свойствами ионов:

	$\text{Zn}_{(\text{р-р})}^{2+}$	$\text{Cu}_{(\text{р-р})}^{2+}$
$\Delta H^{\circ}_{\text{обр, 298, кДж/моль}}$	-153,64	66,94
$\Delta G^{\circ}_{\text{обр, 298, кДж/моль}}$	-147,16	65,56

Отсюда изменение энтальпии и изобарного потенциала в рассматриваемой реакции окисления цинка ионами Cu^{2+} составит:

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ} &= -153,64 - 66,94 = -220,1 \text{ кДж/моль} \\ \Delta G^{\circ} &= -147,16 - 65,56 = -212,72 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Найдем выражение для константы равновесия электрохимической реакции. Согласно (5.22)

$$-RT \ln K = -nE^{\circ}F \quad (5.24)$$

$$\text{откуда} \quad \ln K = nE^{\circ}F/(RT) \quad (5.25)$$

При 298,15 К константа равновесия равна:

$$\lg K = \frac{96484}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298,15} nE^{\circ} = 16,90 nE^{\circ}$$

Для процесса, протекающего в медно-цинковом гальваническом элементе, $n=2$ и $E^{\circ}=1,10$ В, поэтому

$$K = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 10^{16,90 \cdot 2 \cdot 1,10} = 10^{37,2} = 1,6 \cdot 10^{37}$$

Столь большая константа равновесия говорит о практически полном смещении положения равновесия в область существования продуктов реакции.

Сравнением значений электродных потенциалов можно предсказать направление процесса электрохимической коррозии.

Электрохимическая коррозия представляет собой гетерогенную электрохимическую реакцию, развивающуюся на поверхности металлов и сплавов при контакте их с раствором электролита. В естественных условиях электролитом служит природная вода, электропроводность которой значительно выше, чем чистой воды, в результате содержания в ней различных примесей (CO_2 и др.). При электрохимической коррозии на поверхности металла протекают окисление металла ($\text{M} - ne^- = \text{M}^{n+}$) — *анодный процесс* и восстановление окислителя, например кислорода или ионов водорода ($\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$ или $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$), — *катодный процесс*.

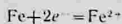
Очень часто электрохимическая коррозия усиливается при контакте двух металлов, имеющих разные потенциалы в данном электролите, например при наличии металлических включений в основном металле. При контактировании нескольких металлов первым будет растворяться тот металл, который расположен ближе к началу ряда электродных стандартных потенциалов, или, что то же, тот, у которого более высокое отрицательное или меньшее положительное значение электродного потенциала.

Рассмотрим очень распространенный на практике пример коррозии, развивающейся в месте контакта меди и железа под действием природной воды. Для этих металлов электрохимическое равновесие характеризуется следующими данными:



Так как $E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} < E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$, то первая реакция самопроизвольно

протекает в обратном направлении, и в результате железо растворяется:



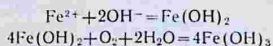
Вторая же реакция в отсутствие ионов меди в растворе протекать не будет. В данном случае электроны переходят на медь и в металле возникает избыток электронов, в результате чего на его поверхности протекают процессы восстановления, например ионов водорода воды:



Водород частично удерживается на поверхности меди, а при свободном доступе кислорода вступает с ним в реакцию:



Ионы Fe^{2+} осаждаются из воды под действием оставшихся ионов OH^- в виде гидроксида железа (II), который далее окисляется кислородом воздуха в $\text{Fe}(\text{OH})_3$



Кислая среда способствует переводу малорастворимых гидроксидов в соли и еще более интенсифицирует процесс коррозии. При контакте двух металлов коррозия металла, имеющего более отрицательный потенциал, усиливается, а коррозия металла с более положительным потенциалом снижается. Цинковое покрытие защищает железо от коррозии (растворяется цинк), а медное покрытие усиливает коррозию железа.

При изучении коррозии одних термодинамических данных часто бывает недостаточно для суждения о возможности протекания процесса. Скорость коррозии определяется скоростями процессов окисления металла и восстановления окислителя. При электрохимической коррозии контакт окислителя и восстановителя не обязателен, так как электроны могут перемещаться по металлу, но оба процесса проходят одновременно и с одинаковыми скоростями (для сохранения равенства отданных и принятых электронов). Скорость коррозии определяется скоростью наиболее медленной стадии, поэтому процесс коррозии можно остановить, сместив равновесие какой-либо одной стадии в противоположном направлении или замедлив ее при помощи *ингибитора коррозии*.

Помимо рассмотренных выше гетерогенных электрохимических реакций, реализуемых в гальванических элементах и при коррозии металлов, к этому типу процессов относится *электролиз*. Если в гальванических элементах энергия химической реакции преобразуется в электрическую, то при электролизе протекает процесс в обратном направлении, а именно, электрическая энергия превращается в химическую. Этот процесс состоит

в том, что при прохождении внешнего постоянного тока через раствор или расплав электролита последний разлагается с выделением продуктов на электродах; перенос вещества сопровождается переносом ионов и электронов.

В отличие от самопроизвольно проходящего процесса в гальваническом элементе электролиз самопроизвольно не может протекать, он идет только при подведении к электродам разности потенциалов от внешнего источника тока. Минимальная разность потенциалов для электролиза может быть определена по таблице стандартных электродных потенциалов. Для осуществления окислительно-восстановительного процесса путем электролиза на электроды следует подать напряжение несколько большее, чем эдс гальванического элемента, в котором протекает обратная реакция.

Можно ожидать, что при электролизе на катоде в первую очередь будут разряжаться те катионы, которым отвечают наибольшие положительные значения электродных потенциалов. Аналогично, переход катионов металла с анода в раствор легче всего будет проходить у тех металлов, которые имеют наименьшие положительные значения потенциалов. Однако часто эти правила нарушаются из-за различных побочных процессов.

Предсказывать поведение анионов при электролизе водных растворов солей еще труднее. Простые анионы F^- , Cl^- , Br^- , I^- в принципе могут быть электролитически выделены в виде простых веществ, однако процесс затруднен вследствие протекания реакций этих ионов с водой. Сложные кислородсодержащие анионы обычно не разряжаются на аноде; на аноде разряжаются гидроксид-ионы воды:



или



Остановимся еще на одном электродном явлении — возникновении эдс на границе контакта растворов с различной концентрацией ионов. Поскольку электродный потенциал металла зависит от концентрации раствора, то можно составить гальваническую цепь из одинаковых металлических электродов, погруженных в растворы с различной концентрацией ионов этого металла.

Рассмотрим гальваническую цепь, собранную из двух цинковых электродов, один из которых погружен в раствор соли цинка с $C_{Zn^{2+}} = 0,1$ моль/л, а другой — в раствор с $C_{Zn^{2+}} = 0,01$ моль/л. Потенциалы этих электродов соответственно равны:

$$E_1 = -0,76 - \frac{0,0592}{2} \lg \frac{1}{0,1} = -0,79 \text{ В}$$

$$E_2 = -0,76 - \frac{0,0592}{2} \lg \frac{1}{0,01} = -0,82 \text{ В}$$

Электродвижущая сила этого гальванического элемента составит:

$$E = E_1 - E_2 = -0,79 - (-0,82) = 0,03 \text{ В}$$

Гальванический элемент, состоящий из такого рода электродов, называется *концентрационным*. Чтобы получить положительное значение эдс, следует из потенциала, возникающего в более концентрированном растворе, вычесть потенциал, возникающий в менее концентрированном растворе. В общем случае эдс концентрационного элемента вычисляется по формуле (при 298,15 К):

$$E = \frac{0,0592}{n} \lg(C_1/C_2), \quad C_1 > C_2 \quad (5.26)$$

Если цепь собрана из металла и раствора его соли, содержащей однозарядный катион, то при различии концентрации соли в 10 раз эдс составит 0,058 В, при концентрациях, отличающихся в 100 раз, эдс равна 0,116 В. При тех же условиях цепи с электролитом, содержащим двухзарядные катионы, показывают эдс в два раза, а трехзарядные — в три раза более низкие.

Работа концентрационного элемента состоит в том, что металл, погруженный в более разбавленный раствор, посылает свои ионы в раствор и, таким образом, растворяется; на электроде, опущенном в более концентрированный раствор, ионы из раствора разряжаются. Таким образом, происходит выравнивание концентрации ионов в обоих электролитах, и элемент работает до тех пор, пока концентрация ионов не станет одинаковой у обоих электродов. С термодинамических представлений электрический ток вырабатывается концентрационным элементом за счет стремления системы перейти в состояние с равномерным распределением молекул и ионов во всех ее частях, т. е. в состояние с максимальной энтропией.

Концентрационные элементы широко используют в химической исследовательской практике для определения многих важных констант: произведения растворимости, константы нестойкости комплексного иона, ионного произведения воды, констант диссоциации кислот и оснований, для нахождения концентрации ионов водорода в водных растворах и рН растворов и т. п.

Ниже дан пример определения произведения растворимости бромида серебра

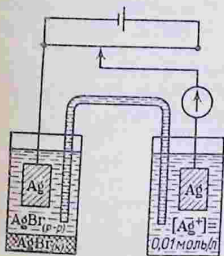


Рис. 5.12. Схема концентрационного элемента для измерения произведения растворимости бромида серебра

серебра. Для этого используется гальваническая цепь из двух электродов (рис. 5.12), одним из которых служит серебряная проволока, погруженная в насыщенный раствор бромида серебра, другой электрод — серебряная проволока в 0,01 М растворе нитрата серебра. В этой цепи возникает эдс, равная 0,245 В, что обусловлено только различием концентраций ионов серебра на двух электродах. Вблизи первого электрода концентрация ионов серебра определяется произведением растворимости:



Концентрация ионов серебра у второго электрода задается условием опыта: $[\text{Ag}^+] = 0,01$ моль/л. По известным значению эдс и концентрации можно вычислить ПР:

$$E = 0,245 = \frac{0,0592}{1} \lg \frac{0,01}{\sqrt{\text{ПР}}}$$

$$\lg \text{ПР} = -12,277, \quad \text{откуда} \quad \text{ПР} = 5,28 \cdot 10^{-13}$$

Измерив эдс и определив произведение растворимости по крайней мере, для двух температур, легко вычислить изменение энтальпии, а также изобарного потенциала и энтропии при растворении бромида серебра:

$$-RT_1 \ln(\text{ПР})_1 = \Delta H - T_1 \Delta S$$

$$-RT_2 \ln(\text{ПР})_2 = \Delta H - T_2 \Delta S$$

Концентрационные элементы являются источниками электрических потенциалов и токов между участками с различной концентрацией ионов в живых организмах, растениях, в земной коре, океанических водах и т. п.

§ 31. РЕАКЦИИ МЕЖДУ КРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

В § 25 были рассмотрены полиморфные превращения — простейшие твердофазные процессы, протекающие с участием одного вещества без изменения его состава. В настоящем разделе обсуждаются реакции, происходящие между различными кристаллическими веществами на границе их раздела. Твердофазные реакции существенно отличаются от реакций, проходящих в жидкой или газовой фазах. Различие обусловлено тем, что атомы или молекулы кристаллических фаз значительно менее подвижны, и взаимодействие возможно лишь в местах контакта реагирующих веществ. При этом образуется слой продукта на границе раздела двух реагирующих веществ и дальнейшее прохождение твердофазной реакции зависит от скорости диффузии взаимодействующих веществ через слой продукта.

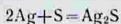
Если исходные и получающиеся кристаллические вещества не образуют твердых растворов, то в соответствии с правилом

фаз Гиббса две твердые фазы не могут находиться в равновесии, и исходное вещество полностью превращается в продукт. Тем не менее говорят о равновесных условиях протекания реакций типа превращения графит $\rightleftharpoons$ алмаз. При этом имеется в виду, что малейшее изменение равновесных значений температуры или давления приводит к изменению направления реакции и полному израсходованию одного из веществ.

Твердофазная реакция возможна, если $\Delta G < 0$, однако при изучении реакций в твердых фазах вследствие низкой скорости достижения химического равновесия решающее значение приобретают вопросы кинетики (скорость и механизм процесса), а не термодинамики.

Для протекания твердофазных процессов особую роль играют содержание дефектов в кристаллах реагирующих веществ и скорость диффузии, обеспечивающей доступ реагентов друг к другу (т. е. скорость переноса веществ через слой продукта). Чтобы происходило взаимодействие двух газов, достаточно обеспечить их контакт (например, убрать перегородку между сосудами с газами) и реакция будет проходить со скоростью, лимитируемой скоростью диффузии или скоростью взаимодействия молекул. Реакции в жидких фазах ускоряются при интенсивном перемешивании реагирующих веществ. Для осуществления реакции между кристаллическими веществами необходимо обеспечить доступ реагентов друг к другу и отвод продуктов. Реакция практически не проходит, если исходные вещества не способны перемещаться навстречу друг к другу через слой продуктов. Известны твердофазные реакции, в которых через слой продуктов диффундирует только один из реагентов.

При контакте поверхностей кристаллов серебра и серы образуется кристаллический сульфид серебра:



Эту реакцию можно наблюдать в следующем эксперименте. Если привести в контакт отшлифованными плоскими поверхностями две пластинки из серебра и серы (рис. 5.13, а), нагреть систему до 220 °С и выдержать при этой температуре в течение 1—2 ч, то по окончании опыта между пластинками серебра и серы обнаруживается слой сульфида серы.

Выяснить механизм этой реакции, т. е. установить, где осуществляется взаимодействие серебра и серы — в слое непрерывно образующегося сульфида серебра или на границах его с серебром или серой, дает возможность видоизмененная методика предыдущего эксперимента. Приводят в тесный контакт последовательно четыре пластинки известной толщины и массы: серебра, сульфида серебра, сульфида серебра (другая пластинка), серы (рис. 5.13, б). После нагревания и охлаждения реак-

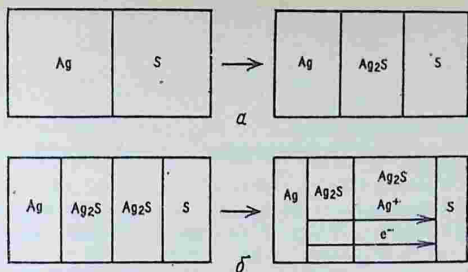


Рис. 5.13. Схема, иллюстрирующая механизм твердофазной реакции $2Ag + S = Ag_2S$:

a — образование слоя продукта реакции; *b* — перенос вещества и электронов

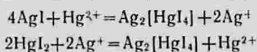
ционной системы измеряют толщину и массу каждой пластинки и полученные результаты сравнивают с первоначальными данными.

Опыт показывает, что серебряная пластинка заметно уменьшается, первый слой сульфида серебра незначительно увеличивается, а второй слой становится толще и увеличивается по массе в соответствии с убылью металлического серебра. Следовательно, продукт реакции — сульфид серебра — образуется только во втором слое, т.е. на поверхности серы. Это означает, что серебро переносится в виде ионов Ag^+ через слой сульфида к поверхности серы, которая не переносится. Таким образом, процессом, лимитирующим (определяющим) скорость твердофазной реакции, является скорость диффузии ионов серебра через кристаллическую решетку сульфида серебра. Серебро диффундирует в виде ионов, а электронейтральность сохраняется за счет движения электронов в том же направлении (см. рис. 5.13, б).

При взаимодействии иодидов серебра и ртути с образованием комплексной соли



оба катиона — серебра и ртути — диффундируют через слой продукта, и количества исходных веществ уменьшаются за счет роста слоя продукта (рис. 5.14). В данной реакции переноса электронов не происходит. На поверхностях раздела слоя продукта и двух исходных веществ протекают реакции:



Как было показано выше, скорость твердофазной реакции зависит от двух факторов: скорости химической реакции взаи-

Таблица 20. Осмотическое давление и электропроводность растворов некоторых органических и неорганических веществ

Осмотическое давление π измерено для 0,01 М растворов при 0 °С

Вещество	$\pi \cdot 10^{-5}$, Па	$\frac{\pi_{\text{эсп}}}{\pi_{\text{расч}}}$	Электропроводность
Глицерин, сахароза, этанол	0,22	1	Как у воды — очень низкая
HCl, HNO ₃ , HClO ₄	0,44	2	Высокая
H ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄ , K ₂ SO ₄	0,67	3	То же
LiOH, NaOH, KOH	0,44	2	—»—
Ca(OH) ₂ , Ba(OH) ₂	0,67	3	—»—
LiCl, NaCl, KCl	0,44	2	—»—
MgCl ₂ , CaCl ₂ , ZnCl ₂	0,67	3	—»—
Cu(ClO ₄) ₂			
AlCl ₃ , FeCl ₃	0,89	4	—»—
Al ₂ (SO ₄) ₃ , Fe ₂ (SO ₄) ₃	1,11	5	—»—
NH ₄ OH	0,22	1	Низкая
CH ₃ COOH	0,22	1	—»—

Таким образом, скорость реакций (1)—(3) и (4) описывается уравнениями:

$$v_{1, 2, 3} = kC_{\text{эф}}C_{\text{ОН}^-}$$

$$v_4 = kC_{\text{эф}}$$

Такие экспериментальные наблюдения привели шведского ученого Аррениуса к выводу, что NaOH, KOH и Ba(OH)₂ в растворе находятся в виде ионов (в отличие от NH₄OH).

Существование некоторых веществ в водных растворах в виде частиц, образующихся при распаде молекул растворяемого вещества, доказывается результатами исследования водных растворов методами измерения давления насыщенного пара над раствором и осмотического давления и методами эбулиоскопии и криоскопии (см. § 13 и 14). Экспериментально установлено, что осмотическое давление при 0 °С 0,01 М водных растворов сахарозы, глицерина, этанола и других органических веществ (растворы которых не проводят электрический ток) составляет $\approx 0,23 \cdot 10^5$ Па.

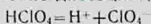
Изучение осмотического давления при тех же условиях 0,01 М водных растворов неорганических солей NaCl, CaCl₂, AlCl₃ и других показывает, что осмотическое давление растворов не постоянно и, по-видимому, зависит от природы растворенного вещества (табл. 20), причем неорганические соедине-

ния можно разделить на группы, которые в растворах обнаруживают повышение осмотического давления примерно в целое число раз (2, 3, 4, ...) по сравнению с осмотическим давлением растворов сахарозы, спирта или глицерина при той же концентрации. При сравнении свойств растворов хлоридов выявляется явная зависимость повышения осмотического давления от числа атомов в молекуле (формуле) вещества: растворы хлоридов MCl , формульная единица которых состоит из двух атомов, имеют осмотическое давление приблизительно в два раза больше, чем у раствора сахарозы, для хлоридов MCl_2 с тремя атомами — в три раза больше и т. д. Эти числа говорят о том, что в растворах $NaCl$, $CaCl_2$ и $AlCl_3$ соответственно в два, три и в четыре раза больше частиц по сравнению с тем числом частиц, которое отвечало бы концентрации растворенного вещества.

Диссоциацию веществ на ионы в растворе подтверждают также результаты криоскопических и эбулиоскопических исследований. Растворы электролитов в отличие от растворов неэлектролитов обнаруживают понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения значительно более высокое, чем ожидаемое в предположении отсутствия диссоциации. Так, у растворов соли типа $NaCl$ $\Delta T_{зам}$ и $\Delta T_{кип}$ примерно в два раза выше, $CaCl_2$ — в три раза выше.

Сопоставляя эти данные с высокой электропроводностью растворов солей, С. Аррениус (1887 г.) выдвинул гипотезу *электролитической диссоциации*, согласно которой «молекулы» солей, кислот и оснований при растворении их в воде диссоциируют на ионы.

Изучение продуктов электролиза позволяет приписать ионам положительные или отрицательные заряды. Очевидно, если кислота, например хлорная $HClO_4$, диссоциирует, предположим, на два иона и при электролизе водного раствора на катоде выделяется водород, то уравнение диссоциации следует записать так:



В то же время по результатам измерения осмотического давления перхлорат меди в растворе диссоциирует на три частицы, а при его электролизе на катоде выделяется медь; следовательно, диссоциация этой соли протекает по уравнению:



Процесс диссоциации количественно характеризуется степенью диссоциации. *Степень диссоциации* — это отношение числа распавшихся на ионы молекул к общему числу молекул растворенного вещества, обозначается буквой α . Например, если из каких 100 молекул растворенного вещества 82 распадаются на ионы, то степень диссоциации соединения будет равна:

$$\alpha = 82/100 = 0,82, \text{ или } 82\%$$

Как следует из приведенного выше определения, для расчета степени диссоциации вещества необходимо знать число частиц, получающихся при диссоциации его в растворе. Это число может быть определено измерением понижения давления пара над раствором Δp и других свойств, зависящих от числа частиц в растворе (так называемых коллигативных свойств).

Экспериментально найденные количественные характеристики коллигативных свойств раствора больше, чем вычисленные для того же раствора по его молярной концентрации в предположении отсутствия диссоциации. Число, показывающее во сколько раз экспериментально измеренное свойство больше вычисленного, называется *изотоническим коэффициентом*; его обозначают буквой i . В частности, изотонический коэффициент можно представить как отношение:

$$i = \Delta p_{\text{эксп}} / \Delta p_{\text{расч}} \quad (6.1)$$

Экспериментально определяемый изотонический коэффициент позволяет установить общее число частиц в растворе и, следовательно, рассчитать степень диссоциации. Покажем способ расчета величины α на следующем примере.

Требуется определить степень диссоциации гидроксида натрия в растворе, содержащем 5 г NaOH в 180 г воды при 100 °С, если при этой температуре давление насыщенного пара над раствором равно $9,905 \cdot 10^4$ Па.

Давление пара воды при 100 °С равно $10,133 \cdot 10^4$ Па, поэтому понижение давления пара, наблюдаемое в опыте, составляет

$$\Delta p_{\text{эксп}} = 10,133 \cdot 10^4 - 9,905 \cdot 10^4 = 0,228 \cdot 10^4 \text{ Па}$$

Понижение давления пара, которое ожидалось бы в отсутствие диссоциации электролита, составляет:

$$\frac{p^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{g_{\text{NaOH}} / M_{\text{NaOH}}}{g_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{H}_2\text{O}} + g_{\text{NaOH}} / M_{\text{NaOH}}}$$

где g — масса вещества (растворенного, растворителя); M — молярная масса растворителя и растворенного вещества.

Откуда

$$\Delta p_{\text{расч}} = p^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{H}_2\text{O}} = 10,133 \cdot 10^4 \cdot \frac{5/40}{180/18 + 5/40} = 1251 \text{ Па}$$

Таким образом, если бы вещество не диссоциировало в растворе, понижение давления пара составляло 1251 Па; экспериментальное же значение оказывается равным 2280 Па, что говорит об увеличении числа частиц. Если бы каждая «молекула» распадалась на две частицы (иона), понижение давления пара составило $1251 \cdot 2 = 2502$ Па.

Действительное общее число частиц в растворе показывает изотонический коэффициент, который для данного раствора равен:

$$i = \Delta p_{\text{эксп}} / \Delta p_{\text{расч}} = 2280 / 1251 = 1,82$$

Полученное число показывает, что раствор, содержащий 1 моль растворенного вещества NaOH, ведет себя как раствор, содержащий 1,82 моль/л частиц.

Увеличение числа частиц в растворе вызвано диссоциацией растворенного вещества на ионы, поэтому изотонический коэффициент равняется отношению числа находящихся в растворе частиц (ионов и недиссоциированных молекул) к общему исходному числу молекул растворенного вещества.

Обозначим число молей растворенного электролита через C , а число ионов, образующихся при диссоциации 1 моль, через n . Если степень диссоциации равна α , то произведение αC показывает число распавшихся молей электролита. В результате диссоциации в растворе образуется $n\alpha C$ моль ионов. Общее число частиц в растворе составит:

$$C - \alpha C + n\alpha C$$

Изотонический коэффициент равен:

$$i = (C - \alpha C + n\alpha C) / C = 1 - \alpha + n\alpha$$

Откуда получаем соотношение, связывающее три величины: i , α и n :

$$\alpha = (i - 1) / (n - 1) \quad (6.2)$$

Это соотношение позволяет вычислить степень диссоциации при известной формуле соединения по экспериментально определяемому изотоническому коэффициенту.

Для рассмотренного примера

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1} = \frac{1,82-1}{2-1} = 0,82, \text{ или } 82\%$$

Нетрудно проводить и обратные расчеты: зная степень диссоциации растворенного электролита, определенную другим независимым методом, можно вычислить давление пара над раствором.

По способности к диссоциации электролиты условно разделяют на сильные, средние и слабые. Электролиты, которые в растворе существуют только в виде ионов, принято называть *сильными*. Те электролиты, которые в растворенном состоянии находятся частично в виде молекул и частично в виде ионов, называют *слабыми* и *средними*.

По степени диссоциации к сильным относят электролиты, имеющие в данном растворителе $\alpha > 30\%$, к слабым — $\alpha < 3\%$ и к средним — $3\% \leq \alpha \leq 30\%$. Различие сильных и слабых элект-

ролитов состоит не только в значении степени диссоциации, а в основном в поведении их в растворе, в степени отличия от идеальных растворов.

В водных растворах к сильным электролитам ($\alpha > 30\%$) относятся следующие соединения.

1. Многие неорганические кислоты: HNO_3 , HCl , HBr , HI , HClO_4 , HMnO_4 , H_2SO_4 (в разбавленных растворах). Сила не-кислородных кислот возрастает в ряду однотипных соединений при переходе вниз по подгруппе кислотообразующего элемента: $\text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$.

Из бескислородных галогенсодержащих кислот фтороводородная кислота — кислота средней силы, что объясняется высокой энергией связи $\text{H}-\text{F}$, способностью молекул HF к ассоциации благодаря водородным связям, взаимодействием ионов F^- с молекулами HF с образованием комплексных ионов HF_2^- , H_2F_3^- и других более сложных частиц. В результате концентрация ионов водорода в водном растворе фтороводородной кислоты оказывается сильно пониженной.

Сила однотипных кислородных кислот изменяется в противоположном направлении, например кислота HIO_4 слабее хлорной кислоты HClO_4 — самой сильной из известных кислот. Если элемент образует несколько кислородных кислот, то наибольшей силой обладает кислота, в которой кислотообразующий элемент находится в максимальной степени окисления. Так, в ряду кислот $\text{HClO} - \text{HClO}_2 - \text{HClO}_3 - \text{HClO}_4$ последняя наиболее сильная.

2. Гидроксиды элементов главных подгрупп I и II группы Периодической системы: LiOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и т. д., исключение составляет $\text{Be}(\text{OH})_2$. При переходе вниз по подгруппе по мере усиления металлических свойств элемента сила гидроксидов возрастает. Гидроксиды лантаноидов типа $\text{La}(\text{OH})_3$ — так-же сильные основания.

3. Почти все соли, например NaCl , Na_2SO_4 , Na_3PO_4 .

Как слабые электролиты ($\alpha < 3\%$) в водных растворах ведут себя следующие соединения.

1. Органические кислоты, а также неорганические кислоты H_2S , H_2SO_3 , HCN , H_2CO_3 , H_2SiO_3 , H_3BO_3 и др.

2. Гидроксиды *d*-элементов, например $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Основные свойства гидроксидов одного и того же элемента в разных степенях окисления усиливаются с уменьшением степени окисления элемента. Так, основные свойства $\text{Fe}(\text{OH})_2$ выражены сильнее, чем у $\text{Fe}(\text{OH})_3$. [это утверждение равносильно тому, что кислотные свойства $\text{Fe}(\text{OH})_3$ проявляются сильнее, чем у $\text{Fe}(\text{OH})_2$].

3. Некоторые соли: ZnCl_2 , ZnI_2 , CdCl_2 , CdI_2 , $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, $\text{Mg}(\text{CN})_2$, HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$ и др.

Между сильными и слабыми электролитами располагается немногочисленная группа электролитов средней силы

(30% $\geq \alpha \geq$ 3%). К средним электролитам относятся некоторые неорганические кислоты, например фосфорная H_3PO_4 .

У сильных электролитов степень диссоциации в разбавленных растворах велика и мало зависит от концентрации раствора. У слабых электролитов, наоборот, степень диссоциации даже в сильно разбавленных растворах очень мала и уменьшается с увеличением концентрации раствора.

При диссоциации слабых электролитов в растворе обнаруживаются как продукты диссоциации — ионы, так и исходные молекулы. Концентрация этих частиц в растворе определяется степенью диссоциации. В растворе слабого бинарного электролита КА устанавливается равновесие, характеризующееся константой равновесия — константой диссоциации:

$$KA_{(p-p)} = K^+_{(p-p)} - A^-_{(p-p)}; \quad K = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]}$$

Если в 1 л раствора растворено C моль электролита и степень диссоциации равна α , то, значит, продиссоциировало αC моль и образовалось каждого иона αC моль. В состоянии молекул остается $C - \alpha C$ моль КА. Тогда константа равновесия составит:

$$K = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C - \alpha C} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)V} \quad (6.3)$$

где V — разбавление раствора. Разбавление — величина, обратная концентрации ($V = 1/C$) и равная объему раствора (в литрах), в котором содержится 1 моль электролита типа КА.

Так как константа равновесия не зависит от концентрации, то соотношение (6.3) выражает зависимость степени диссоциации от концентрации электролита. Это соотношение называется *уравнением Оствальда*. С помощью этого уравнения можно рассчитать константы диссоциации слабых электролитов типа CH_3COOH и NH_4OH . Ниже приведены α и K для растворов уксусной кислоты:

C , моль/л	V , л/моль	α , %	K
$7,52 \cdot 10^{-2}$	13,3	1,57	$1,85 \cdot 10^{-5}$
$9,37 \cdot 10^{-3}$	106,7	0,44	$1,85 \cdot 10^{-5}$
$1,47 \cdot 10^{-4}$	6803	30,1	$1,87 \cdot 10^{-5}$

Таким образом, уменьшение концентрации слабого электролита в растворе приводит к росту степени диссоциации (теоретически в бесконечно разбавленном растворе степень диссоциации равна 100%), а константа диссоциации слабого электролита не зависит от его концентрации (в разбавленных растворах и при отсутствии в растворе других электролитов).

Применительно к очень слабым электролитам ($\alpha \approx 0$) уравнение Оствальда можно записать следующим образом (считая, что $1 - \alpha \approx 1$):

$$\alpha = \sqrt{K/C} = \sqrt{KV} \quad (6.4)$$

Откуда следует, что степень диссоциации слабых электролитов изменяется обратно пропорционально корню квадратному от их концентрации. Если концентрацию уменьшить в 100 раз (т. е. разбавление увеличить в 100 раз), то степень диссоциации возрастает в 10 раз.

Поведение сильных электролитов существенно отличается от поведения слабых электролитов.

Для объяснения того факта, что сильный электролит, находящийся даже в кристаллическом состоянии в виде ионов, в растворе имеет степень диссоциации меньше 100%, следует предположить наличие сильного взаимодействия между ионами в растворе.

В растворе распределение ионов — промежуточное между беспорядочным распределением молекул жидкости и их упорядоченным распределением в кристаллической решетке. Согласно теории сильных электролитов степень диссоциации $\alpha = 82\%$ означает, что несмотря на то что все «молекулы» диссоциированы, ионы находятся в свободном состоянии лишь на 82% (остальные 18% приходятся на межионные взаимодействия).

В приведенном выше примере определения степени диссоциации такого сильного электролита, как NaOH, было получено значение α , равное 82%. Вычисленное значение степени диссоциации сильного электролита может показаться неожиданным, так как согласно современным представлениям сильные электролиты в водных растворах полностью диссоциированы на ионы. Тот факт, что по экспериментальным данным степень диссоциации сильных электролитов всегда оказывается меньше 100%, объясняется электростатическим взаимодействием между ионами. Вследствие этого активность ионов уменьшается, и все свойства растворов, зависящие от концентрации ионов, проявляются так, как если бы она была меньше, чем их образуется при полной диссоциации электролита.

Поэтому определяемая обычными методами степень диссоциации сильных электролитов является лишь кажущейся. При разбавлении раствора сильного электролита водой кажущаяся степень диссоциации возрастает не потому, что происходит увеличение степени диссоциации молекул (условно записываемых в виде формульных единиц, например NaOH), а вследствие уменьшения среднего расстояния между ионами благодаря электростатическому и другим взаимодействиям между противоположно заряженными ионами.

Учитывая полную диссоциацию сильных электролитов в растворах любых концентраций, можно было бы ожидать, что их электропроводность (молярная) при любых разбавлениях должна быть равна электропроводности при бесконечном разбавлении раствора. Однако этого не наблюдается. Электропроводность уменьшается с ростом концентрации электролита, что может означать усиление взаимодействия между ионами. Вследствие того что число ионов в объеме раствора, содержащем 1 моль электролита, постоянно, концентрационная зависимость электропроводности сильных электролитов может быть объяснена изменением скорости движения ионов между электродами. Чем сильнее ионы взаимодействуют друг с другом и с молекулами растворителя, тем меньше скорость их перемещения. Это по-разному сказывается на скоростях прямой и обратной реакций электролитической диссоциации, и в результате константа равновесия изменяется в зависимости от концентрации ионов диссоциирующего электролита и присутствия посторонних ионов.

Значения степени диссоциации одного и того же сильного электролита могут различаться при разных методах ее определения, поэтому константы диссоциации, вычисленные из степени диссоциации, зависят как от концентрации электролита, так и от метода измерения α . Таким образом, константы диссоциации сильных электролитов не являются постоянными. В то же время нет никаких экспериментальных указаний на наличие в растворе сильного электролита молекул типа NaCl , Na_2SO_4 , и т. п., хотя по значениям степени диссоциации концентрация должна быть вполне достаточной для их обнаружения. Все эти проблемы разрешает теория сильных электролитов.

§ 33. РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ИОННАЯ СИЛА И АКТИВНОСТЬ

В отличие от слабых электролитов сильные электролиты в растворах обнаруживают особенности в поведении, не соответствующие их полной диссоциации на ионы. Так, их расчетная концентрация в растворах оказывается значительно меньше аналитической концентрации, определяемой при приготовлении раствора. Кажущаяся степень диссоциации по данным экспериментальных измерений меньше 100% даже в разбавленных растворах; например, в растворах HCl обнаруживается такая степень диссоциации:

C , моль/л	1	0,1	0,01	0,001
α , %	79	92	97	99

Электропроводность растворов сильных электролитов ниже той, какую следует ожидать при полной диссоциации молекул электролита.

Эти особенности свойств растворов сильных электролитов нельзя обосновать, исходя из теории электролитической диссоциации, и для их объяснения были привлечены следующие теоретические представления.

Выводы о содержании частиц в растворе, основанные на расчетах свойств растворенных веществ из данных по давлению насыщенного пара над раствором, повышению температуры кипения и понижению температуры замерзания раствора, предполагают, что раствор идеален. Приложение теории идеальных растворов к реальным приводит к различного рода отклонениям, которые в конечном счете сказываются на значениях расчетных констант равновесия, не являющихся действительными величинами. Однако отклонения от идеального поведения не могут объяснить столь сильного кажущегося уменьшения содержания электролита в растворе.

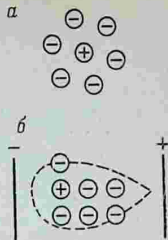
Другое объяснение исходит из положения о взаимодействии ионов с молекулами растворителя. В результате образования вокруг иона любого заряда оболочки из молекул растворителя (сольватация иона) перемещение иона в электрическом поле замедляется, что уменьшает электропроводность раствора и приводит к снижению степени электролитической диссоциации. Различная степень сольватации веществ, участвующих в реакции, по-разному изменяет скорости прямой и обратной реакций электролитической диссоциации, что также может привести к зависимости константы равновесия от общего содержания ионов в растворе. Однако и это взаимодействие не может в значительной степени сказаться на наблюдаемом поведении сильного электролита в растворе.

Наконец, особые свойства растворов сильных электролитов могут быть объяснены, исходя из представления об межионном взаимодействии, в результате которого вокруг каждого отдельного иона в растворе образуется ионное облако из противоположно заряженных ионов — *ионная атмосфера*. Это представление лежит в основе теории сильных электролитов.

Возможность образования ионной атмосферы вытекает из статистической теории электролитов. Распределение ионов в растворе следует рассматривать как промежуточное между беспорядочным распределением молекул в жидкости и упорядоченным распределением частиц в кристаллической решетке. Ионы в растворе в каждый данный момент времени распределены не хаотически, а в некоторой степени упорядоченно благодаря кулоновскому притяжению зарядов противоположного знака. В каждый момент времени вокруг любого из ионов формируется оболочка из ионов противоположного заряда — *ионная атмосфера* (рис. 6.1, а).

Под действием внешнего электрического поля (при измерении электропроводности раствора) ион частично выходит из ок-

Рис. 6.1. Ионная оболочка вокруг катиона (а) и состояние катиона в электрическом поле (б)



ружающего его ионного облака (рис. 6.1, б). Это облако снова формируется в новом положении иона (явление релаксации), но не мгновенно (через 10^{-7} — 10^{-9} с). Поэтому при движении иона в электрическом поле число ионов противоположного заряда за этим ионом больше, чем перед ним. Такая асимметрия ионной атмосферы вызывает торможение движения иона, повышает электросопротивление раствора и понижает его электропроводность. В результате по данным электропроводности получают заниженное содержание ионов сильного электролита в растворе и значение степени диссоциации меньше 100%.

Кроме того, асимметрия ионной атмосферы обуславливается тем, что ионы атмосферы под действием электрического поля стремятся переместиться к противоположно заряженному электроду, что также снижает электропроводность раствора.

Влияние ионной атмосферы сказывается не только на электропроводности, но и на скоростях реакций с участием ионов, что приводит к непостоянству констант равновесия.

Вследствие образования ионной атмосферы к процессу диссоциации сильных электролитов нельзя применять закон действия масс, так как в выражение константы равновесия входят концентрации свободных ионов, которых в реальных растворах нет.

В концентрированных растворах сильных электролитов расстояния между ионами могут быть настолько малы, что возможно непосредственное сближение двух ионов противоположного заряда и образование *ионной пары*, если кинетическая энергия теплового движения недостаточна для преодоления сил взаимного притяжения ионов. Ионная пара в некоторых отношениях подобна недиссоциирующей молекуле. Содержание ионных пар изменяется в зависимости от концентрации электролита от десятых долей процента до нескольких процентов в очень концентрированных растворах.

Два иона противоположного и равного заряда, связавшись в нейтральную ионную пару

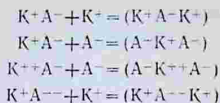


не участвуют в переносе электричества. Ионные пары, образующиеся из ионов разного по величине заряда

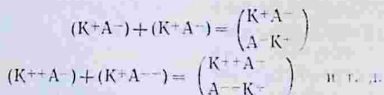


хотя и заряжены, но вносят в электропроводность значительно меньший вклад.

Одновременное сближение трех ионов маловероятно, и *тройки* в основном образуются при столкновении ионной пары с ионом, тройники могут быть и заряженными, и электрически нейтральными:



Объединение двух ионных пар приводит к образованию системы заряженных частиц, называемой *квадруполями*:



Процесс образования и диссоциации ионных групп — ассоциатов — может быть описан при помощи константы равновесия. Степень ассоциации ионов возрастает с увеличением зарядов ионов и уменьшением их радиусов. Ассоциация зависит также от природы растворителя: чем меньше диэлектрическая проницаемость растворителя, тем больше степень ассоциации ионов. Так, при добавлении в водный раствор электролита вещества с меньшей диэлектрической проницаемостью (например, диоксана) содержание ионных ассоциатов возрастает по мере уменьшения диэлектрической проницаемости.

Точно установлено образование таких ассоциатов, как $BaCl_2^+$, $AgCl_2^-$, $LiCl_2^-$. В некоторых случаях на кулоновские силы накладываются слабые Ван-дер-Ваальсовы силы и силы типа водородных и донорно-акцепторных взаимодействий. При развитии донорно-акцепторного взаимодействия трудно провести резкую границу между ионным ассоциатом и комплексным ионом.

Математическая модель поведения иона в растворе сильного электролита чрезвычайно сложна. Такая модель должна характеризоваться некоторой функцией от концентрации электролита, которая учитывает различные электростатические взаимодействия между ионами. Эту функцию называют *ионной силой раствора*; ее принято обозначать буквой I (или μ). Ионная сила раствора определяется как полусумма произведений концентраций C всех ионов в растворе на квадрат их заряда z :

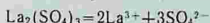
$$I = 1/2 (C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots + C_n z_n^2) = 1/2 \sum C_i z_i^2 \quad (6.5)$$

Если в растворе содержатся только однозарядные ионы бинарного электролита, ионная сила численно равна молярности рас-

твора (поэтому в формулу входит множитель $1/2$). Так, ионная сила 1 М раствора хлорида натрия равна:

$$I = 1/2 (1 \cdot 1^2 + 1 \cdot 1^2) = 1$$

Ионная сила 1 М раствора $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ значительно выше:



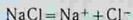
$$I = 1/2 (C_{\text{La}^{3+}} \cdot z^2_{\text{La}^{3+}} + C_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot z^2_{\text{SO}_4^{2-}}) = 1/2 (2 \cdot 3^2 + 3 \cdot 2^2) = 15$$

Ионная сила 0,01 М раствора $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ равна:

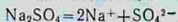
$$I = 1/2 (0,02 \cdot 3^2 + 0,03 \cdot 2^2) = 0,15$$

Таким образом, изменение концентрации электролита в n раз приводит к изменению ионной силы раствора во столько же раз.

Если раствор содержит несколько электролитов в разных концентрациях, то при вычислении ионной силы учитывается вклад всех ионов в ионную силу раствора. Пусть в 1 л раствора содержится 0,01 моль NaCl и 0,03 моль Na_2SO_4 . Диссоциация каждого из этих электролитов протекает по уравнению:



$$0,01 \quad 0,01 \quad 0,01$$



$$0,03 \quad 0,06 \quad 0,03$$

(под формулами веществ записаны их концентрации). Суммарная концентрация ионов Na^+ в растворе составит:

$$C_{\text{Na}^+} = 0,01 + 0,06 = 0,07 \text{ моль/л}$$

Следовательно

$$I = 1/2 (C_{\text{Na}^+} \cdot z^2_{\text{Na}^+} + C_{\text{Cl}^-} \cdot z^2_{\text{Cl}^-} + C_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot z^2_{\text{SO}_4^{2-}}) = \\ = 1/2 (0,07 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2 + 0,03 \cdot 2^2) = 0,1$$

Слабые электролиты вносят очень незначительный вклад в ионную силу раствора, поэтому, если они содержатся в растворе, их обычно не учитывают при расчете ионной силы. Так, в водном растворе хлороводородной и уксусной кислот ионная сила раствора определяется концентрацией хлороводородной кислоты.

Для учета межионных и межмолекулярных взаимодействий, как бы снижающих концентрацию электролита в растворе, введена величина, называемая *активностью*. Она определяется как величина, подстановка которой вместо концентрации в термодинамические соотношения позволяет применять их для описания рассматриваемых систем. Активность характеризует активную концентрацию электролита в растворе, она отражает суммарно все эффекты взаимодействия ионов между собой и с молекулами растворителя.

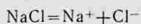
Активность — это мера реального поведения вещества в растворе; степень отклонения поведения реального раствора от

идеального выражается *коэффициентом активности*. Следует отметить, что общепринятого способа выражения единиц активности и коэффициента активности нет. Иногда активности приписывают те же единицы измерения, что и концентрации, например, моль/л.

Возможны два метода расчета активности и коэффициента активности. Первый метод основан на сравнении свойств реального раствора со свойствами идеального раствора, при этом предполагается, что при очень большом разбавлении поведение раствора приближается к идеальному. Уравнения зависимости свойств от концентрации раствора экстраполируются на бесконечное разбавление, т. е. на идеальное состояние, и активности в этих уравнениях заменяются на непосредственно измеряемые величины — концентрацию, давление насыщенного пара над раствором, изменение температур кипения или отвердевания и т. п. Затем проводится расчет полученных экстраполяцией величин на высокие концентрации веществ в реальных растворах.

Этим методом определяют коэффициент активности электролита в целом, а не отдельных его ионов. Метод экспериментального определения коэффициентов активности отдельных ионов еще не разработан. Поэтому измеряют коэффициент активности электролита в целом, рассчитывают его активность и затем путем различных допущений оценивают активности ионов.

Сильный электролит, например NaCl, в растворе полностью диссоциирует на ионы:



и концентрация ионов натрия равна концентрации хлорид-ионов, однако нельзя сказать, что будут равны также их активности.

Вводится допущение, что в растворе сильного электролита активность электролита складывается из активностей образуемых им ионов и что ионы обладают некоторой средней активностью. В теории сильных электролитов принято пользоваться не средним арифметическим, а средним геометрическим значений какой-либо величины [напомним, что среднее арифметическое двух значений x и y одной и той же величины равно $(x+y)/2$, а среднее геометрическое $\sqrt{xy}$].

Для бинарного электролита КА средняя (геометрическая) активность ионов и коэффициент активности определяются выражениями

$$a_{\pm} = \sqrt{a_K + a_A}; \quad f_{\pm} = \sqrt{f_K + f_A} \quad (6.6)$$

В общем случае для электролита A_nB_m имеем:

$$A_nB_m = nA^m + mB^{n+} \\ a_{\pm} = \sqrt[n+m]{a^n A^m - a^m B^{n+}}; \quad f_{\pm} = \sqrt[n+m]{f^n A^m - f^m B^{n+}} \quad (6.7)$$

Следует отметить, что вполне справедливо предположение о равенстве коэффициентов активности двух ионов Na^+ и Cl^- , основанное на равенстве подвижностей этих ионов согласно изменениям электропроводности. Зная коэффициент активности одного иона, например Na^+ , и активность электролита Na_2SO_4 , можно рассчитать активность другого иона SO_4^{2-} .

Второй метод расчета активности и коэффициента активности — теоретический, использующий представление о том, что каждый ион можно рассматривать как центр, вокруг которого группируются в несколько слоев противоположно заряженные ионы, образуя ионную атмосферу. Исходя из этого представления, вычисляют электрический потенциал иона по отношению к окружающей его ионной атмосфере, которая при удалении от центрального иона непрерывно ослабляется и переходит в состояние чистого растворителя или идеального раствора. Затем вычисляют работу переноса центрального иона из ионной атмосферы в идеальный раствор и работу удаления всех ионов ионной атмосферы. В сумме получают работу удаления всех ионов друг от друга при разбавлении раствора и переводе его в бесконечно разбавленный раствор, в котором отсутствуют ионные взаимодействия.

Изменение изобарного потенциала при переносе 1 моль растворенного вещества из реального раствора в идеальный определяется по формуле

$$\Delta G = -RT \ln f$$

где f — коэффициент активности.

Теоретический расчет работы переноса ионов и изменения изобарного потенциала в этом процессе приводят к следующей формуле:

$$\lg f = - \frac{z^2 e^3 N_A^2 \sqrt{2\pi}}{2,303 (\epsilon RT)^{3/2}} \sqrt{I} \quad (6.8)$$

где z — заряд иона; e — заряд электрона; N_A — число Авогадро; ϵ — диэлектрическая проницаемость раствора; I — ионная сила раствора.

Для водных растворов при 25 °C приведенное выражение приобретает вид:

$$\lg f = -0,51 z^2 \sqrt{I} \quad (6.9)$$

Полученное соотношение является приближенным и дает удовлетворительные результаты при расчете коэффициента активности ионов в растворах с ионной силой не выше 0,01.

Рассчитаем активность ионов натрия в 0,01 М растворе:

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2} (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,01 \\ \lg f &= -0,51 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,01} = -0,051; \quad f = 10^{-0,051} = 0,89 \\ a_{\text{Na}^+} &= C_{\text{Na}^+} \cdot f_{\text{Na}^+} = 0,01 \cdot 0,89 = 0,0089 \end{aligned}$$

Таким образом, несмотря на то что аналитическая концентрация ионов Na^+ в 0,01 М растворе хлорида натрия равна 0,01 моль/л, состояние ионов в этом растворе отвечает их активной концентрации, равной 0,0089 моль/л.

Покажем, как скажется введение в раствор другого сильного электролита на поведении имеющихся в растворе ионов. Рассчитаем активность ионов натрия в растворе, содержащем в 1 л 0,01 моль NaCl и 0,01 моль K_2SO_4

$$I = \frac{1}{2}(C_{\text{Na}^+} + z^2\text{Na}^+ + C_{\text{Cl}^-} + z^2\text{Cl}^- + C_{\text{K}^+} + z^2\text{K}^+ + C_{\text{SO}_4^{2-}} + z^2\text{SO}_4^{2-}) = \\ = \frac{1}{2}(0,01 + 0,01 + 0,02 + 0,04) = 0,04$$

$$\lg f_{\text{Na}^+} = -0,51 \sqrt{0,04} = -0,102; f_{\text{Na}^+} = 10^{-0,102} = 0,79$$

$$a_{\text{Na}^+} = 0,01 \cdot 0,79 = 0,0079$$

Следовательно, при введении в 0,01 М раствор хлорида натрия 0,01 моль/л K_2SO_4 аналитическая концентрация ионов натрия остается прежней: 0,01 моль/л, однако они ведут себя в растворе так, будто их содержание отвечает всего 0,0079 моль/л.

Чтобы не проводить каждый раз расчетов коэффициента активности, можно воспользоваться данными табл. 21, где представлены приблизительные значения коэффициентов активности ионов в зависимости от ионной силы водных растворов электролитов (в таблице представлены результаты расчетов с введением поправок на более сильные межйонные взаимодействия).

Константа равновесия реакции, вычисленная по концентрациям веществ, участвующих в равновесии, называется *аналитической константой равновесия*; константа равновесия, вычисленная по активности веществ, называется *термодинамической константой равновесия*.

Аналитическая и термодинамическая константы равновесия связаны между собой коэффициентами активности, входящими в выражение закона действия масс. Действительно, для процесса электролитической диссоциации аналитическая $K_{\text{ан}}$ и термодинамическая K_T константы равновесия составят:

$$\text{KA} = \text{K}^+ + \text{A}^- \\ K_{\text{ан}} = \frac{[\text{K}^+][\text{A}^-]}{[\text{KA}]} \\ K_T = \frac{a_{\text{K}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{KA}}} = \frac{f_{\text{K}^+}[\text{K}^+] f_{\text{A}^-}[\text{A}^-]}{f_{\text{KA}}[\text{KA}]} = \frac{[\text{K}^+][\text{A}^-]}{[\text{KA}]} \cdot \frac{f_{\text{K}^+} f_{\text{A}^-}}{f_{\text{KA}}} = \\ = K_{\text{ан}} \frac{f_{\text{K}^+} f_{\text{A}^-}}{f_{\text{KA}}} \quad (6.10)$$

Аналитическая константа равновесия, выраженная через концентрации ионов, в отличие от термодинамической константы зависит не только от природы частиц, но и ионной силы раствора. По мере уменьшения ионной силы раствора и приближе-

Таблица 21. Коэффициенты активности ионов в водных растворах с различной ионной силой

Заряд иона	Коэффициент активности при ионной силе						
	0	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,2
1	1	0,97	0,93	0,90	0,81	0,76	0,70
2	1	0,87	0,74	0,66	0,44	0,33	0,24
3	1	0,73	0,51	0,39	0,15	0,08	0,04
4	1	0,56	0,30	0,19	0,04	0,01	0,003

ния коэффициента активности иона к единице, значения термодинамической и аналитической констант равновесия сближаются и для бесконечно разбавленных растворов обе константы равны.

В достаточно концентрированных растворах сильных электролитов концентрация ионных пар становится заметной, и для такого равновесия, как

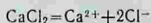


можно записать термодинамическую константу равновесия

$$K_T = \frac{a_{\text{Na}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{NaCl}}}$$

Здесь под символом NaCl подразумевается ионная пара или любой другой ассоциат ионов. Выражение аналитической константы равновесия подобным образом записать нельзя, так как в растворе нет молекул NaCl.

Ионная сила влияет на многие процессы, проходящие в растворах сильных электролитов. В частности, ионная сила сказывается на равновесии в системе малорастворимый электролит — раствор (см. § 29), т. е. изменение величины I приводит к изменению растворимости электролита. В качестве примера рассмотрим растворимость $\text{Zn}(\text{OH})_2$ в 0,001 М растворе CaCl_2 . Хлорид кальция — сильный электролит, он создает в растворе ионную силу, равную



$$I = \frac{1}{2}(C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot z^2_{\text{Ca}^{2+}} + C_{\text{Cl}^-} \cdot z^2_{\text{Cl}^-}) = \frac{1}{2}(0,001 \cdot 2^2 + 0,002 \cdot 1) = 0,003$$

Коэффициенты активности ионов Zn^{2+} и OH^- равны:

$$\lg f_{\text{Zn}^{2+}} = -0,51 \cdot 2^2 \sqrt{0,003} = -0,112; \quad f_{\text{Zn}^{2+}} = 0,77$$

$$\lg f_{\text{OH}^-} = -0,51 \cdot 1 \sqrt{0,003} = -0,027; \quad f_{\text{OH}^-} = 0,94$$

Активности ионов Zn^{2+} и OH^- равны:

$$a_{\text{Zn}^{2+}} = f_{\text{Zn}^{2+}} [\text{Zn}^{2+}] = 0,77 [\text{Zn}^{2+}]$$

$$a_{\text{OH}^-} = f_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] = 0,94 [\text{OH}^-]$$

Подставим эти значения активностей в выражение произведения растворимости:

$$ПР = a_{Zn^{2+}} a_{OH^{-}} = f_{Zn^{2+}} [Zn^{2+}] f_{OH^{-}}^2 [OH^{-}]^2$$

Так как растворимость $Zn(OH)_2$ численно равна концентрации ионов Zn^{2+} в растворе, то, приняв ее за x , получаем:

$$ПР = f_{Zn^{2+}} x f_{OH^{-}}^2 (2x)^2 = 4x^3 f_{Zn^{2+}} f_{OH^{-}}^2$$

Откуда

$$x = \sqrt[3]{\frac{ПР}{4f_{Zn^{2+}} f_{OH^{-}}^2}} = \sqrt[3]{\frac{1,35 \cdot 10^{-17}}{4 \cdot 0,77 \cdot 0,94^2}} = 1,73 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

Сравнение этого значения растворимости с растворимостью в чистой воде ($x = 1,50 \cdot 10^{-6}$ моль/л) показывает, что с повышением ионной силы раствора растворимость малорастворимого электролита в его насыщенном растворе несколько возрастает (солевой эффект). При повышении ионной силы раствора коэффициенты активности ионов малорастворимого электролита уменьшаются. Так как произведение активностей ионов (термодинамическая константа равновесия) есть величина постоянная, то при уменьшении коэффициентов активностей должны увеличиваться равновесные концентрации ионов малорастворимого электролита, т. е. растворимость его возрастает. Ионная сила раствора влияет на скорость реакций. Предложено много различных уравнений, учитывающих это влияние. Так, константа скорости взаимодействия иона и молекулы зависит от ионной силы раствора в соответствии с уравнением

$$k = k_0(1 + bI) \quad (6.11)$$

где k_0 — константа скорости при $I=0$; b — коэффициент, учитывающий строение иона, молекулы и переходного комплекса.

Зависимость константы скорости взаимодействия двух ионов от ионной силы раствора описывается уравнением (298 К):

$$\lg k = \lg k_0 + 1,02 z_1 z_2 \sqrt{I} \quad (6.12)$$

где z_1 и z_2 — заряды реагирующих ионов.

Из этого уравнения следует, что при увеличении ионной силы раствора скорость реакции повышается, если взаимодействуют одноименно заряженные ионы, и понижается при взаимодействии противоположно заряженных ионов.

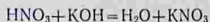
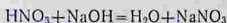
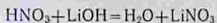
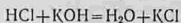
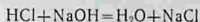
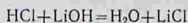
По характеру зависимости скорости реакции от ионной силы можно судить о механизме процесса. Обработывая экспериментальные данные по уравнению (6.11) или (6.12), находят то уравнение, которое точнее их описывает, и делают вывод о взаимодействии ион — молекула или ион — ион. Если обнаружено, что взаимодействуют ионы (в лимитирующей стадии), то по знаку и значению произведения $z_1 z_2$ можно судить о типе реакци-

рующих ионов. Например, было установлено, что для процесса окисления тиосульфат-иона пероксидом водорода в присутствии солей четырехвалентного титана произведение зарядов реагирующих ионов составляет: $z_1 z_2 = -2$. Это позволило предположить, что в лимитирующей стадии взаимодействуют ионы $S_2O_3^{2-}$ и $TiO(OH)^+$.

В подобного рода экспериментах важно, чтобы анионы соли, используемой для изменения ионной силы, не образовывали комплексных ионов с изучаемыми ионами. Для этого наиболее удобны растворы перхлората или нитрата калия.

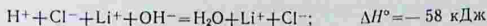
§ 34. РЕАКЦИИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ

В реакциях между сильными кислотами и основаниями (щелочами), протекающими в растворах, всегда выделяется одно и то же количество теплоты в расчете на 1 моль образующейся воды, а именно 58 кДж/моль. В качестве примера таких реакций укажем следующие процессы:

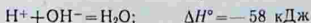


Так как во всех приведенных реакциях образуется одно общее вещество — вода, то можно предположить, что тепловой эффект таких реакций в растворе обусловлен образованием воды из ионов водорода и гидроксид-ионов, находящихся в растворах реагирующих веществ в одинаковом состоянии. Этот факт очень важен для доказательства ионного поведения ряда кислот, оснований и солей в водных растворах.

Все перечисленные реакции — это *реакции нейтрализации* сильной кислоты сильным основанием. С учетом равенства тепловых эффектов уравнение каждой из реакций можно записать *молекулярно-ионным способом*, в котором сильные электролиты указывают в виде ионов, а слабые — в виде молекул, например:



Очевидно, одни и те же ионы, входящие в правую и левую части уравнения реакции, можно не записывать, тогда все перечисленные шесть реакций могут быть выражены одним уравнением:



Такой способ написания реакций носит название *сокращенного молекулярно-ионного*. По этому способу в химическом

уравнении в виде молекул записываются слабые электролиты, газообразные и нерастворимые вещества и неэлектролиты. Последнее указанное молекулярно-ионное уравнение — это выраженное в общем виде уравнение нейтрализации сильной кислоты сильным основанием. Уравнение, записанное в обратном направлении, характеризует процесс диссоциации воды на ионы:



Ниже приведены уравнения реакций нейтрализации слабой кислоты сильным основанием, сильной кислоты слабым основанием и слабой кислоты слабым основанием, записанные молекулярным и сокращенным молекулярно-ионным способами:

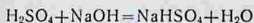
- 1)
$$\begin{aligned} \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} &= \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O} \\ \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- &= \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$$
- 2)
$$\begin{aligned} \text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl} &= \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \\ \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+ &= \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$$
- 3)
$$\begin{aligned} \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH} &= \text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO} + \text{H}_2\text{O} \\ \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH} &= \text{NH}_4^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$$

Реакции нейтрализации широко применяют в аналитической химии для определения содержания в растворах кислот и оснований, а также солей.

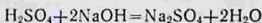
В аналитической практике растворы электролитов часто выражают не молекулярными, а эквивалентными концентрациями.

Понятие эквивалента можно распространить и на сложные соединения — кислоты, основания и соли. *Эквивалентом* называется некоторая реальная или условная химическая частица, которая может присоединять или выделять один ион водорода в кислотно-основных реакциях (или один электрон в окислительно-восстановительных реакциях). Единица количества эквивалента — моль. Масса 1 моль эквивалентов — это молярная масса эквивалента.

При использовании термина «эквивалент» следует указывать реакцию, к которой он относится. Например, молярная масса эквивалента H_2SO_4 в реакции



составляет 98 г, а в реакции



равна массе $1/2$ моль H_2SO_4 , т. е. $98/2 = 49$ г.

Отношение эквивалентного количества растворенного вещества к объему раствора есть *эквивалентная концентрация*; она измеряется в моль/л. Величину, численно равную эквивалентной концентрации, принято называть *нормальностью* раствора. В расчетных формулах нормальность обычно обозначают симво-

лом N , а значение ее указывают числом, равным эквивалентной концентрации (в моль/л), с последующей буквой «н.» или словом «нормальный». Так, раствор серной кислоты, содержащий 0,49 г H_2SO_4 в 1 л, будет децинормальным, или нормальность его равна 0,1 н., а раствор, содержащий 0,049 г, — сантинормальным, или с нормальностью 0,01 н. (только для реакции, в которой реагируют два иона водорода!). Нормальностью рекомендуется выражать состав растворов, если отношение молярности раствора к нормальности меньше единицы; в других случаях состав раствора выражают через молярную концентрацию.

Растворы одинаковой нормальности реагируют в равных объемах, так как одинаковые объемы содержат равное число эквивалентов растворенного вещества. Из этого положения следует, что, если для нейтрализации раствора основания объемом V_1 требуется раствор кислоты объемом V_2 , то в момент нейтрализации справедливо соотношение:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2,$$

где N_1 и N_2 — нормальность соответственно растворов кислоты и основания.

Записав выражение в виде

$$V_1/V_2 = N_2/N_1 \quad (6.13)$$

приходим к выводу, что в момент нейтрализации объемы растворов прореагировавших веществ обратно пропорциональны их нормальностям. Это соотношение лежит в основе количественных расчетов по результатам *титриметрического анализа*.

Для проведения титриметрического анализа используются различные реакции. Широкое применение в аналитической практике получили методы кислотно-основного титрования, основанные на реакциях нейтрализации.

Сущность титриметрического анализа состоит в следующем. Допустим, что имеется раствор, содержащий неизвестное количество гидроксида натрия. Для определения его применяют прием, называемый *титрованием*, который заключается в том, что к точно измеренному объему исследуемого *титруемого раствора* (в данном примере — основания) приливают малыми порциями раствор реактива (кислоты) точно известной концентрации — *титрант* — и измеряют объем этого раствора, пошедший на реакцию с определяемым веществом (основанием). Используя соотношение (6.13), вычисляют искомую концентрацию.

Момент, когда анализируемое вещество прореагировало со строго эквивалентным количеством титранта, называется *точкой эквивалентности*. При титровании растворов щелочи кислотой в точке эквивалентности щелочная реакция раствора переходит в нейтральную или даже кислую (от прибавления одной последней капли кислоты). Этот переход можно установить различными способами, в частности с помощью *индикатора* — вещества,

изменяющего окраску при изменении реакции раствора. Момент наблюдаемого изменения окраски раствора называется *конечной точкой титрования*; эта точка обычно не совсем точно совпадает с точкой эквивалентности.

При титровании сильной кислоты сильным основанием в точке эквивалентности реакция раствора нейтральная. Нейтральность раствора не означает полного отсутствия ионов водорода и гидроксид-ионов в результате образования молекул воды, а отражает равенство концентраций этих ионов $C_{H^+} = C_{OH^-}$. Если концентрация ионов водорода в растворе превышает концентрацию гидроксид-ионов, $C_{H^+} > C_{OH^-}$, то говорят, что раствор имеет кислую реакцию, и, наоборот, если концентрация гидроксид-ионов выше концентрации ионов водорода, $C_{OH^-} > C_{H^+}$, то раствор проявляет щелочную (основную) реакцию.

В водных растворах концентрации ионов H^+ и OH^- взаимосвязаны выражением константы диссоциации воды

$$H_2O = H^+ + OH^-; \quad K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \quad (\text{при } 22^\circ C)$$

Так как $[H_2O] = 1000/18,02 = 55,49$ моль/л, то произведение ионов H^+ и OH^- — постоянная для данной температуры величина, которая называется *ионным произведением воды* K_w :

$$K_w = K[H_2O] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,49 = 1 \cdot 10^{-14}$$

Следовательно

$$[H^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

Это произведение, согласно закону действия масс являясь константой, не зависит от концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов и постоянно при данной температуре.

В чистой воде или нейтральном растворе

$$[H^+] = [OH^-] \quad \text{или} \quad [H^+]^2 = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$\text{Откуда} \quad [H^+] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}; \quad [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

В кислой среде

$$[H^+] > 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л} \quad \text{и соответственно} \quad [OH^-] < 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

В щелочной среде

$$[H^+] < 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л} \quad \text{и соответственно} \quad [OH^-] > 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Для удобства обычно пользуются не концентрациями $[H^+]$ и $[OH^-]$, а отрицательным логарифмом концентрации, обозначаемым символами pH и pOH :

$$pH = -\lg[H^+]; \quad pOH = -\lg[OH^-] \quad (6.14)$$

Величина, обозначаемая pH , называется *водородным показателем*.

Так как $[H^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$ и $\lg[H^+] + \lg[OH^-] = -14$, то для водных растворов выполняется соотношение

$$pH + pOH = 14 \quad (6.15)$$

Для нейтральных растворов $pH=7$, для кислых растворов $pH < 7$ и для щелочных растворов $pH > 7$. Изменение pH на единицу соответствует изменению концентрации водородных ионов в десять раз.

Приведем несколько примеров вычисления pH по концентрации ионов водорода и, наоборот, расчета концентрации ионов водорода по известному значению pH .

В растворах сильных кислот и оснований типа HCl , HNO_3 , KOH , $NaOH$ молярная концентрация ионов водорода и гидроксид-ионов совпадает с молярной концентрацией кислоты или щелочи. Поэтому в $0,01 M$ растворе HCl концентрация ионов водорода составляет $[H^+] = 0,01$ моль/л и $pH = -\lg 0,01 = 2$. В $0,01 M$ растворе KOH концентрация гидроксид-ионов равна $[OH^-] = 0,01$ моль/л, значит $pOH = -\lg 0,01 = 2$ и $pH = 14 - pOH = 12$.

Если $pH = 12,4$, то раствор имеет щелочную реакцию. Концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов в этом растворе ($-\lg[H^+] = 12,4$) будут равны:

$$[H^+] = 10^{-12,4} = 10^{0,6} \cdot 10^{-13} = 3,98 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л}$$

$$[OH^-] = 10^{-14+12,4} = 10^{-1,6} = 0,025 \text{ моль/л}$$

В аналитической практике редко приходится работать с растворами, pH которых выходит из интервала $0 \div 14$. Так, если $[H^+] = 1$ моль/л, то $pH = 0$; при $[H^+] = 10$ моль/л pH достигает значения -1 . В щелочном растворе с $[OH^-] = 1$ моль/л $pOH = 0$ и $pH = 14$; при $[OH^-] = 10$ моль/л $pOH = -1$ и $pH = 14 - pOH = 15$.

При обсуждении величины pH раствора использовалось выражение «ион водорода» с изображением его символом H^+ . Однако таких ионов в растворе нет в связи с их гидратацией. В водном растворе протон прочно гидратируется молекулой воды с образованием иона гидроксония H_3O^+ . Ионы гидроксония и гидроксид-ионы гидратированы несколькими молекулами воды, но связь их с центральными ионами H_3O^+ или OH^- менее прочная, поэтому обычно ионы H_3O^+ и OH^- не записывают в гидратированной форме. Правильнее в ионных реакциях писать ионы водорода в виде H_3O^+ . Для простоты здесь эта форма не используется, к тому же это совершенно не сказывается на результатах расчетов концентраций ионов и pH растворов.

При расчетах pH использование аналитических концентраций допустимо только для очень разбавленных растворов, в которых активности практически равны концентрациям ионов. Покажем, как влияет на расчетное значение pH переход к активности ионов водорода. В $0,01 M$ растворе HCl $[H^+] = 0,01$ моль/л и $pH = 2$. Ионная сила

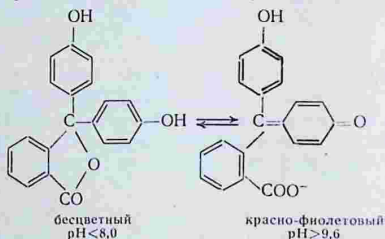
этого раствора равна 0,01; коэффициент активности ионов водорода определяется из соотношения:

$$-\lg f = -0,51 \cdot 1^2 \sqrt{0,01} = -0,051; \quad f = 0,89$$

$$\text{откуда } a_{\text{H}^+} = 0,01 \cdot 0,89 = 0,0089 \quad \text{и} \quad \text{pH} = -\lg 0,0089 = 2,05$$

Таким образом, расчет по активностям приводит к несколько бóльшим значениям pH, т. е. реальный раствор оказывается менее кислотным, чем это отвечает аналитической концентрации ионов водорода. Добавление различных солей приводит к увеличению ионной силы раствора, уменьшению коэффициента активности и активности ионов водорода и бóльшему значению pH среды раствора.

Существуют различные методы определения концентрации (точнее — активности) ионов водорода (и соответственно концентрации гидроксид-ионов). Один из простейших методов основан на использовании кислотно-основных индикаторов. В качестве таких индикаторов могут служить многие органические кислоты и основания, которые резко изменяют свою окраску в определенном узком интервале pH. Так, фенолфталеин представляет собой слабую кислоту, которая в молекулярной форме бесцветна, а ее анионы принимают красно-фиолетовую окраску (вследствие образования системы сопряженных π -электронов):



При уменьшении концентрации ионов H^+ и увеличении концентрации ионов OH^- положение равновесия смещается вправо и в растворе образуются красно-фиолетовые анионы. При увеличении концентрации ионов H^+ положение равновесия смещается влево, в область существования молекулярной формы индикатора, не имеющей окраски.

Кислой формой индикатора называют форму, которая преобладает в кислых растворах, а *основной формой* — ту, которая существует в щелочных растворах. В некотором промежутке значений pH в растворе может одновременно находиться в равновесии некоторое количество обеих форм индикатора, вследствие чего возникает переходная окраска индикатора. Область значений pH, в которой совершается переход одной формы ин-

Таблица 22. Важнейшие кислотно-основные индикаторы

Индикатор	pH																
	-1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Метиловый фиолетовый	желтая		0,1-0,5 деп.	0,5-1,0 синяя	1,0-1,5 синяя	2,0-3,0	фиолетовая										
Тимоловый синий	красная			1,2-2,8		желтая					8,0-9,6		синяя				
2,6-Динитрофенол	бесцветная				2,4-4,0		желтая										
2,4-Динитрофенол	бесцветная				2,8-4,4		желтая										
Метиловый оранжевый	красная				3,0-4,4		желто-оранжевая										
Бромфеноловый синий	желтая				3,0-4,6		синяя										
Ализариновый красный	желтая					4,0-5,8		фиолетовая									
Метиловый красный	красная					4,3-6,2		желтая									
Лакмус	красная					5,0-8,0			синяя								
<i>n</i> -Нитрофенол	бесцветная					5,6-7,5			желтая								
Феноловый красный	желтая								6,8-8,4			красная					
Фенолфталеин	бесцветная									8,1-9,8			красная				
Тимолфталеин	бесцветная									9,4-10,5			синяя				
Ализариновый желтый	бледно-желтая										10,0-12,0			желто-коричневая			
Индиго карминный	синяя												11,5-14,0		желтая		
Тринитробензол	бесцветная												12,2-14,0		оранжевая		

дикатора в другую и отмечается изменение окраски индикатора, — это интервал pH перехода окраски индикатора, или, как принято называть в аналитической химии, *интервал перехода индикатора*. Обычно стараются подобрать индикатор по возможности с узким интервалом (не более двух единиц pH).

В табл. 22 показаны интервалы перехода окраски важнейших кислотно-основных индикаторов.

Метод определения pH растворов с помощью индикаторов состоит в том, что последовательно фиксируют изменение окраски нескольких индикаторов в отдельных пробах раствора, pH которого требуется установить. Испытание следует начинать с индикатора, имеющего интервал pH перехода окраски в нейтральной среде. Предположим, *n*-нитрофенол при введении нескольких его капель к 2—3 мл исследуемого раствора показал желтую окраску. Это означает, что $\text{pH} > 7,5$ (см. табл. 22). Затем проводят испытание с помощью индикатора, имеющего интервал pH перехода окраски в щелочной среде. Если фенолфталеин принимает в пробе раствора красную окраску, значит $\text{pH} > 9,8$. Далее переходят к индикатору, имеющему интервал pH перехода в еще более сильной щелочной среде. В качестве такого индикатора можно взять ализариновый желтый, если он принимает бледно-желтую окраску в пробе, и из этого следует, что $\text{pH} < 10$. Сопоставляя это показание с результатом предыдущего испытания раствора, заключаем, что $\text{pH} \approx 10$. Точность определения pH этим методом невысока и составляет примерно $\pm 0,3$ единицы pH.



Рис. 6.2. Кривые титрования 0,1 М раствора HCl 0,1 М раствором KOH (сплошная линия) и 0,001 М раствора HCl 0,001 М раствором KOH (пунктирная линия)

Установление значения pH, при котором наступает нейтрализация кислоты и основания, используется для определения их концентраций. Рассмотрим в качестве примера определение содержания в растворе хлороводородной кислоты. Такое определение проводят методом кислотно-основного титрования (см. вы-

ше). Анализ обычно проводят, приливая по каплям из бюретки раствор гидроксида калия известной концентрации (титрант) к пробе анализируемого раствора, взятой с точно отмеренным объемом, до наступления точки эквивалентности.

В ходе титрования по мере прибавления раствора щелочи pH титруемого раствора непрерывно изменяется. Если известны количество (объем) прибавленного раствора в отдельные моменты титрования и соответствующие значения pH титруемого раствора, то можно установить зависимость pH от объема раствора, расходуемого на нейтрализацию. Графическое изображение такой зависимости называется *кривой титрования*, она показывает ход изменения pH при титровании.

На рис. 6.2 приведены кривые титрования раствора HCl раствором KOH. Проанализируем сначала ход изменения pH при титровании 0,1 М раствора HCl 0,1 М раствором KOH (сплошная линия на рис. 6.2).

До начала титрования значение pH 0,1 М раствора HCl равно 1. В начальные моменты титрования, когда в анализируемом растворе содержится еще много кислоты, добавляемая щелочь почти не изменяет pH раствора. По мере введения в титруемый раствор все большего количества щелочи pH изменяется более резко.

После прибавления 9 мл раствора KOH концентрация кислоты уменьшится в 10 раз и станет равной 0,01 моль/л, pH полученного раствора составит 2. Чтобы уменьшить концентрацию кислоты в растворе еще в 10 раз, т. е. чтобы pH=3, требуется добавить только 0,9 мл щелочи. После добавления еще 0,09 мл раствора щелочи pH станет равным 4 и т. д. Когда будет введено в раствор кислоты точно 10 мл раствора щелочи, будет достигнута точка эквивалентности, pH=7. При дальнейшем

добавлении щелочи в раствор рН резко возрастает и раствор показывает основную реакцию.

Рассмотренный ход изменения рН на кривой титрования отражается тремя участками: начальным почти горизонтальным участком, почти вертикальным отрезком (*скачок рН*, или *скачок титрования*) и вторым почти горизонтальным участком.

Как видно из рис. 6.2, кривая титрования 0,1 М раствора НСl 0,1 М раствором КОН поднимается вертикально в интервале рН от 3 до 11. Поэтому титрование можно проводить с любым индикатором, изменяющим окраску в этом интервале рН. Наиболее пригодны для титрования сильной кислоты сильным основанием (и наоборот) фенолфталеин и метиловый оранжевый.

Чем разбавленнее растворы кислоты и основания, тем меньше скачок рН. Так, на кривой титрования 0,001 М растворов участок вертикального подъема кривой только частично попадает в интервал рН перехода окраски метилового оранжевого и фенолфталеина. Если титровать 0,0001 М растворы, то скачок титрования приходится на интервал рН 6—8, он не будет фиксироваться указанными индикаторами. Таким образом, для титрования следует подбирать такой индикатор, для которого интервал рН перехода окраски совпадает со скачком титрования (его устанавливают расчетом).

Наиболее точным методом определения рН является потенциометрический метод, основанный на измерении зависимости потенциала электрода от активности ионов водорода в исследуемом растворе. Этот метод практически осуществляется с помощью концентрационной гальванической цепи, составленной из стандартного водородного электрода и водородного электрода с неизвестной концентрацией ионов водорода. Предположим, что эдс гальванической цепи, состоящей из стандартного водородного электрода ($C_{H^+} = 1$ моль/л, $p_{H_2} = 101\,325$ Па) и водородного электрода ($p_{H_2} = 101\,325$ Па) в растворе с неизвестным значением рН, равна 0,414 В (25°C). Концентрацию ионов водорода можно рассчитать, используя формулу (см. § 30):

$$E = \frac{0,0592}{n} \lg \frac{1}{C_{H^+}} = 0,414$$

Откуда

$$\lg C_{H^+} = -\frac{0,414}{0,0592} = -6,99 \approx -7; \quad C_{H^+} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Следовательно, рН = 7.

Кроме водородного электрода в практике потенциометрических измерений широко используется стеклянный электрод. Действие этого электрода основано на свойстве стекла приобретать отрицательный заряд при погружении его в водный раствор, и потенциал этого электрода зависит от концентрации ионов водорода.

Таблица 23. Константы диссоциации слабых кислот и слабых оснований

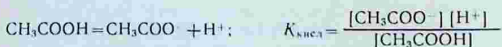
Электролит	Степень диссоциации	K_d	pK_d
Азотистая кислота HNO_2	—	$4 \cdot 10^{-4}$	3,40
Борная кислота H_3BO_3	—	$5,7 \cdot 10^{-10}$	9,24
Вода H_2O	—	$1,8 \cdot 10^{-16}$	15,73
Гидроксид аммония NH_4OH	—	$(K_b = 1 \cdot 10^{-14})$	$(pK_b = 14)$
Кремниевая кислота H_2SiO_3	I	$1,79 \cdot 10^{-5}$	4,75
	II	$3,2 \cdot 10^{-10}$	9,49
	III	$1,6 \cdot 10^{-12}$	11,80
Муравьиная кислота HCOOH	—	$1,77 \cdot 10^{-4}$	3,75
Ортофосфорная кислота H_3PO_4	I	$7,51 \cdot 10^{-3}$	2,12
	II	$6,23 \cdot 10^{-8}$	7,21
	III	$2,20 \cdot 10^{-13}$	12,66
Пероксид водорода H_2O_2	—	$2,4 \cdot 10^{-12}$	1,62
Сернистая кислота H_2SO_3	I	$1,30 \cdot 10^{-2}$	1,89
	II	$1,20 \cdot 10^{-15}$	14,92
Угольная кислота H_2CO_3	I	$4,31 \cdot 10^{-7}$	6,37
	II	$5,61 \cdot 10^{-11}$	10,25
Уксусная кислота CH_3COOH	—	$1,86 \cdot 10^{-5}$	4,73
Фтороводородная кислота HF	—	$7,40 \cdot 10^{-4}$	3,13
Циановодородная кислота HCN	—	$7,20 \cdot 10^{-10}$	9,14
Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	I	$5,90 \cdot 10^{-2}$	1,23
	II	$6,40 \cdot 10^{-5}$	4,19

§ 35. ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ СЛАБЫХ КИСЛОТ И СЛАБЫХ ОСНОВАНИЙ

Метод расчета концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов в растворах слабых кислот и слабых оснований несколько сложнее, чем метод расчета для сильных электролитов, и проводится с использованием констант их диссоциации. В табл. 23 приведены константы диссоциации некоторых слабых электролитов, а также отрицательные логарифмы констант pK_d ($pK_d = -\lg K_d$).

Использование значений pK_d при расчетах равновесий в растворах электролитов заметно облегчает математические операции.

Применим закон действия масс к диссоциации слабой кислоты, например уксусной, и запишем выражение константы ее диссоциации $K_{\text{кисл}}$:



Учитывая, что $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+]$ и что уксусная кислота — слабая кислота, поэтому в состоянии диссоциации находится малая часть ее молекул, и концентрацию молекул CH_3COOH

можно считать равной общей концентрации кислоты $C_{\text{кисл.}}$, получим:

$$\text{Откуда} \quad \left. \begin{aligned} K_{\text{кисл}} &= [\text{H}^+]^2 / C_{\text{кисл}} \\ [\text{H}^+] &= \sqrt{K_{\text{кисл}} C_{\text{кисл}}} \end{aligned} \right\} \quad (6.16)$$

$$\text{или} \quad \text{pH} = -\frac{1}{2} \lg K_{\text{кисл}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{кисл}} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кисл}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{кисл}} \quad (6.17)$$

Например, концентрация ионов водорода в 0,1 М и 0,01 М растворах уксусной кислоты и его pH равны:

$$\text{для } 0,1 \text{ М раствора} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{1,86 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg(1,36 \cdot 10^{-3}) = 2,87 \text{ или}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} 4,37 - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 2,87$$

$$\text{для } 0,01 \text{ М раствора} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{1,86 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01} = 4,31 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg(4,31 \cdot 10^{-4}) = 3,36 \text{ или}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} 4,73 - \frac{1}{2} \lg 0,01 = 3,36$$

Подобным образом рассчитывается pH растворов слабых оснований, например гидроксида аммония NH_4OH . (Существование в водном растворе молекул NH_4OH ставится под сомнение и считается, что аммиак в водном растворе находится в виде гидрата $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Однако для простоты будем пользоваться формулой NH_4OH .) В соответствии с законом действия масс выражение константы диссоциации гидроксида аммония $K_{\text{осн}}$ записывается так:

$$\text{NH}_4\text{OH} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-; \quad K_{\text{осн}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

В растворе слабого основания типа NH_4OH $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$, и концентрацию непродиссоциировавших молекул NH_4OH можно считать равной концентрации основания, т. е. $[\text{NH}_4\text{OH}] = C_{\text{осн}}$. Поэтому

$$\text{Откуда} \quad \left. \begin{aligned} K_{\text{осн}} &= [\text{OH}^-]^2 / C_{\text{осн}} \\ [\text{OH}^-] &= \sqrt{K_{\text{осн}} C_{\text{осн}}} \end{aligned} \right\} \quad (6.18)$$

$$\text{или} \quad \text{pOH} = -\frac{1}{2} \lg K_{\text{осн}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{осн}} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{осн}} \quad (6.19)$$

$$\text{pH} = 14 + \frac{1}{2} \lg K_{\text{осн}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{осн}} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{осн}} \quad (6.20)$$

Например, pH 0,01 М раствора гидроксида аммония составляет:

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} 9,49 + \frac{1}{2} \lg 0,01 = 8,25$$

Если в растворе сильной кислоты или сильного основания увеличить концентрацию одноименного иона введением соответ-

ствующей соли, например в раствор HCl или NaOH добавить хлорид натрия, то концентрация ионов водорода и pH изменяются только в результате изменения активности ионов водорода при возрастании ионной силы раствора. Если такую же операцию провести с раствором слабой кислоты или слабого основания, то наблюдается резкое изменение pH раствора.

Проиллюстрируем эти зависимости на следующих примерах. В первом примере покажем, как изменится pH $0,01 \text{ M}$ раствора HCl при внесении в него $0,01 \text{ моль/л}$ KCl . Для этого сначала рассчитаем pH $0,01 \text{ M}$ раствора HCl с учетом ионной силы. Ионная сила этого раствора составляет:

$$I = \frac{1}{2}(C_{\text{H}^+} + z^2 C_{\text{H}^+} + C_{\text{Cl}^-} + z^2 C_{\text{Cl}^-}) = 0,01$$

Коэффициент активности и активность однозарядного иона H^+ в растворе равны:

$$\begin{aligned} \lg f_{\text{H}^+} &= -0,5 \cdot 1^2 \sqrt{I} = -0,05; & f_{\text{H}^+} &= 10^{-0,05} = 0,89 \\ a_{\text{H}^+} &= f_{\text{H}^+} C_{\text{H}^+} = 0,89 \cdot 0,01 = 0,0089 \end{aligned}$$

Следовательно, значение pH $0,01 \text{ M}$ раствора HCl (с учетом ионной силы) будет равно:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg 0,0089 = 2,05$$

Таким образом, расчет pH раствора с учетом ионной силы приводит к несколько большему значению pH (без учета ионной силы для $0,01 \text{ M}$ раствора HCl $\text{pH} = 2$).

Теперь рассчитаем pH $0,01 \text{ M}$ раствора HCl , содержащего $0,01 \text{ моль/л}$ KCl . Ионная сила раствора составит

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2}(C_{\text{H}^+} + z^2 C_{\text{H}^+} + C_{\text{Cl}^-} + z^2 C_{\text{Cl}^-} + C_{\text{K}^+} + z^2 C_{\text{K}^+} + C_{\text{Cl}^-} + z^2 C_{\text{Cl}^-}) = \\ &= \frac{1}{2}(0,01 + 0,01 + 0,01 + 0,01) = 0,02 \end{aligned}$$

Тогда коэффициент активности и активность ионов H^+ в растворе составят:

$$\begin{aligned} \lg f_{\text{H}^+} &= -0,5 \cdot 1^2 \sqrt{0,02} = -0,071; & f_{\text{H}^+} &= 10^{-0,071} = 0,85 \\ a_{\text{H}^+} &= 0,01 \cdot 0,85 = 0,0085 \end{aligned}$$

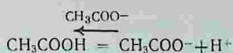
Отсюда значение pH $0,01 \text{ M}$ раствора HCl и KCl (с учетом ионной силы) будет равно:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg 0,0085 = 2,07$$

Таким образом, введение $0,01 \text{ моль/л}$ KCl в $0,01 \text{ M}$ раствор HCl приводит к увеличению pH на $0,02$ единицы, т. е. введение сильного электролита снижает активную концентрацию ионов водорода и тем самым смещает реакцию раствора в щелочную область.

Во втором примере рассмотрим, как изменится pH раствора слабой кислоты, например уксусной CH_3COOH , при внесении в

нее ацетата натрия (введение одноименных ионов CH_3COO^-). Согласно принципу Ле Шателье положение равновесия



сместится влево в результате увеличения концентрации ионов CH_3COO^- , образующихся при полной диссоциации ацетата натрия как сильного электролита. Такое смещение равновесия диссоциации уксусной кислоты означает уменьшение концентрации ионов водорода, т. е. увеличение pH раствора.

Рассчитаем pH 0,01 M раствора уксусной кислоты, содержащего 0,01 моль/л ацетата натрия. В выражении константы равновесия

$$K_{\text{кисл}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,86 \cdot 10^{-5}$$

концентрация ацетат-ионов определяется в основном концентрацией хорошо диссоциирующей соли NaCH_3COO (C_c). Поэтому можно записать

$$K_{\text{кисл}} = \frac{C_c [\text{H}^+]}{C_{\text{кисл}}}$$

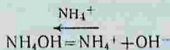
Из этого соотношения находим концентрацию ионов водорода:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{кисл}} C_{\text{кисл}}}{C_c} = \frac{1,86 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01}{0,01} = 1,86 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Отсюда $\text{pH} = 4,73$.

Таким образом, в результате введения в 1 л 0,01 M раствора уксусной кислоты 0,01 моль NaCH_3COO концентрация ионов водорода уменьшилась в $4,32 \cdot 10^{-4} / (1,86 \cdot 10^{-5}) = 23$ раза, а значение pH возросло на $(4,73 - 3,36) = 1,37$ единицы ($4,32 \times 10^{-4}$ моль/л и 3,36 — соответственно концентрация ионов водорода в 0,01 M растворе CH_3COOH и его pH, см. выше).

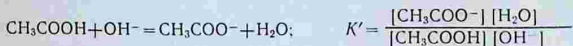
Аналогично при введении в раствор слабого основания NH_4OH раствора хлорида аммония положение равновесия диссоциации NH_4OH смещается в менее основную область и среда становится более кислой:



Следовательно, одноименный ион (за исключением ионов H^+ и OH^-), введенный в раствор слабой кислоты или слабого основания, изменяет pH раствора таким образом, что среда приближается к нейтральной. Одноименные ионы в такого типа системах ведут себя как нейтрализующие агенты; анион нейтра-

лизует слабую кислоту, выполняя роль основания, а катион нейтрализует слабое основание, выполняя роль кислоты.

При смешивании равных объемов растворов сильных кислот и оснований одинаковой нормальности образующийся раствор будет нейтральным. Если же к раствору слабой уксусной кислоты прилить эквивалентное количество раствора NaOH, т. е. ионов OH^- , то раствор станет щелочным. Константа равновесия этой реакции нейтрализации имеет вид:



Учитывая, что концентрация воды в водном растворе практически остается постоянной, перенесем ее в левую часть выражения и получим новую константу равновесия процесса нейтрализации:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}$$

Умножим числитель и знаменатель на $[\text{H}^+]$:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}$$

Поскольку $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ — это ионное произведение воды K_w , получаем новое выражение константы равновесия нейтрализации слабой кислоты сильным основанием:

$$K = \frac{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{K_w} = \frac{1,86 \cdot 10^{-5}}{1 \cdot 10^{-14}} = 1,69 \cdot 10^9$$

Таким образом, константа равновесия нейтрализации слабой кислоты сильным основанием определяется только отношением константы диссоциации слабой кислоты к ионному произведению воды. Для реакции полученное столь высокое значение константы равновесия нейтрализации уксусной кислоты говорит о том, что раствор после нейтрализации содержит соль NaCH_3COO — сильный электролит, находящийся в состоянии ионов CH_3COO^- и Na^+ ; молярная концентрация ионов CH_3COO^- равна исходной концентрации уксусной кислоты.

При смешивании эквивалентных количеств CH_3COOH и NaOH в растворе остаются равные количества непрореагировавших кислоты и щелочи $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]$, поскольку CH_3COOH — слабая кислота и непродиссоциированная ее часть не вступает в реакцию с ионами OH^- .

Учитывая это, вычислим рН в точке эквивалентности, если исходная концентрация уксусной кислоты (и щелочи) составляет 0,01 моль/л:

$$K = \frac{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{K_{\text{в}}} = \frac{0,01}{[\text{OH}^-]^2}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{0,01 \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}}}$$

Отсюда

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{0,01 \cdot 1 \cdot 10^{-14}}{1,86 \cdot 10^{-5}}} = 2,32 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

$$\text{pOH} = -\lg(2,32 \cdot 10^{-6}) = 5,63; \quad \text{pH} = 14 - 5,63 = 8,37$$

Рассмотренные выше особенности ионного равновесия в растворах слабых кислот и оснований определяют специфику их титрования.

Титрование слабых кислот и оснований отличается от титрования сильных кислот и оснований. При эквивалентном количестве слабой кислоты и щелочи раствор будет щелочным, нейтральная реакция титруемого раствора слабой кислоты достигается при меньшем (по сравнению с эквивалентным) количестве добавленной щелочи. При титровании сильных кислот и оснований точки нейтральности и эквивалентности раствора совпадают. При титровании же слабых кислот и оснований они различаются, и следует фиксировать не точку нейтральности раствора, а точку его эквивалентности (когда завершается взаимодействие обоих веществ в эквивалентных количествах).

При титровании уксусной кислоты раствором щелочи следует пользоваться индикатором, изменяющим окраску при изменении реакции раствора из слабощелочной в сильнощелочную (около точки эквивалентности последняя капля раствора щелочи изменяет реакцию раствора не из кислой через нейтральную в щелочную, как при титровании кислоты HCl, а из слабощелочной в более щелочную). Таким индикатором при титровании уксусной кислоты раствором щелочи может служить фенолфталеин, а при титровании раствора аммиака хлороводородной кислотой — метиловый оранжевый.

На рис. 6.3 приведена кривая титрования слабой кислоты CH_3COOH сильным основанием. Ход изменения рН согласно этой кривой иной, чем по кривой титрования сильной кислоты сильным основанием.

Значение рН 0,1 М раствора уксусной кислоты равно не 1, как для 0,1 М раствора HCl, а 2,87. В отличие от начального участка кривой титрования HCl начальная ветвь кривой титрования CH_3COOH проходит более наклонно, так как образующиеся при нейтрализации ионы CH_3COO^- смещают равновесие при диссоциации и без того малодиссоциированной уксусной

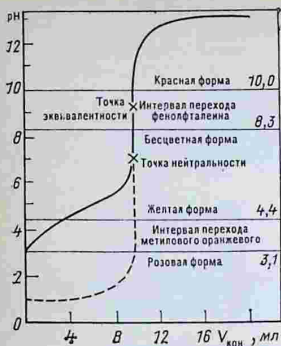


Рис. 6.3. Кривая титрования 0,1 М раствора CH_3COOH 0,1 М раствором KOH (сплошная линия).

Для сравнения пунктиром показана начальная ветвь кривой титрования сильной кислоты сильным основанием в тех же концентрациях

кислоты влево, в область существования молекул CH_3COOH , что приводит к более резкому снижению концентрации ионов водорода, т. е. росту pH титруемого раствора.

В момент, когда еще не достигнута точка эквивалентности, несмотря на то что в растворе осталось еще некоторое количество не нейтрализованной кислоты, раствор уже имеет щелочную реакцию. Вблизи точки эквивалентности последняя капля раствора щелочи приводит к менее резкому изменению pH, чем при титровании HCl : скачок титрования лежит в интервале 7,8—10 pH.

При дальнейшем приливании раствора щелочи после достижения точки нейтрализации pH титруемого раствора (который представляет уже раствор соли) изменяется так же, как и при титровании сильной кислоты сильным основанием.

Оттитровать слабую кислоту слабым основанием обычным прямым методом невозможно, так как кривая титрования не обнаруживает резкого скачка pH и плавно проходит точку эквивалентности при значении pH, зависящем от соотношения констант диссоциации кислоты и основания.

§ 36. ГИДРОЛИЗ. РЕАКЦИИ АМФОТЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

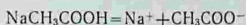
Водные растворы солей в зависимости от природы образующих их кислот и оснований могут быть кислыми, щелочными и нейтральными. Так, раствор хлорида аммония имеет кислую реакцию, раствор ацетата натрия — щелочную, а растворы ацетата аммония и хлорида натрия почти нейтральны.

Кислотность или основность водных растворов солей объясняется протеканием в них реакции гидролиза. В широком понимании *гидролиз* — это любое взаимодействие веществ с водой; более конкретно гидролиз можно определить как реакцию соли с водой, приводящую к образованию кислоты и основания. Таким образом, гидролиз — это процесс, обратный нейтрализации (реакции между кислотой и основанием с выделением воды), а константа гидролиза записывается выражением, обратным выражению константы равновесия нейтрализации.

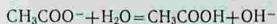
Так как большинство солей — сильные электролиты и находятся в водном растворе в виде ионов, то уравнения реакции гидролиза можно записать сокращенным ионным способом как реакцию между ионами и молекулами воды.

Характер протекания гидролиза, т. е. природа продуктов реакции и реакция получающегося раствора, зависят от сочетания силы кислоты и силы основания, образующих соль, поэтому возможны четыре варианта гидролиза солей.

1. Соль образована слабой кислотой и сильным основанием, например NaCH_3COO , Na_2CO_3 , NaCN , NaNO_2 , Na_2SO_3 . Рассмотрим гидролиз таких солей на примере ацетата натрия. В воде эта соль находится в состоянии полной диссоциации



С водой возможна реакция лишь того иона, который с одним из ионов воды, H^+ или OH^- , дает слабый электролит. Поэтому взаимодействие иона Na^+ с водой неосуществимо (так как образовавшийся бы при этом NaOH являлся сильным электролитом), а протекает реакция между ацетат-ионами и водой с выделением слабой уксусной кислоты:



Образующиеся гидроксид-ионы обуславливают щелочную среду раствора, $\text{pH} > 7$.

Данный процесс можно рассматривать как реакцию, протекающую в направлении, противоположном реакции нейтрализации слабой уксусной кислоты:



Применяя закон действия масс к данному гидролитическому равновесию с учетом, что концентрация воды в достаточно разбавленном растворе практически не изменяется, запишем выражение константы гидролиза ацетата натрия (ацетат-иона):

$$K_{\text{г}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Умножив числитель и знаменатель на $[\text{H}^+]$, получим:

$$K_{\text{г}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{кисл}}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,86 \cdot 10^{-5}} = 5,38 \cdot 10^{-10}$$

где $K_{\text{кисл}}$ — константа диссоциации слабой кислоты.

Следовательно, чем меньше константа диссоциации кислоты $K_{\text{кисл}}$, тем больше константа гидролиза $K_{\text{г}}$, тем сильнее положение равновесия реакции смещено вправо и тем выше щелочность раствора, т. е. больше значение pH .

Рассмотрим метод расчета концентрации гидроксид-ионов и pH водных растворов солей типа ацетата натрия. Записанное

выше выражение константы гидролиза можно упростить, полагая, что молярная концентрация ацетат-ионов в растворе равна исходной молярной концентрации соли $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_c$ (NaCH_3COO полностью распадается на ионы, концентрация которых практически равна концентрации соли из-за малой константы гидролиза). Молярная концентрация образовавшейся уксусной кислоты равна молярной концентрации гидроксид-ионов $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]$ в соответствии с уравнением реакции гидролиза. Поэтому можно записать:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{кисл}}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_c}$$

Откуда получаем:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{кисл}}} C_c} \quad (6.21)$$

$$\lg[\text{OH}^-] = \frac{1}{2} \lg K_{\text{в}} - \frac{1}{2} \lg K_{\text{кисл}} + \frac{1}{2} \lg C_c$$

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{в}} - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кисл}} = \frac{1}{2} \lg C_c \quad (6.22)$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{в}} + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кисл}} + \frac{1}{2} \lg C_c \quad (6.23)$$

Например, pH 0,01 М раствора ацетата натрия равен:

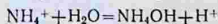
$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \cdot 14 - \frac{1}{2} \cdot 4,73 - \frac{1}{2} \cdot 2 = 8,37$$

Следует обратить внимание на то, что ранее для расчета концентрации гидроксид-ионов в точке эквивалентности при титровании уксусной кислоты щелочью была выведена та же самая формула, связывающая константу диссоциации слабой кислоты, концентрацию ее аниона или соли, ионное произведение воды с концентрацией гидроксид-ионов. Оказывается, что pH 0,01 М раствора NaCH_3COO и pH раствора, полученного прибавлением к 0,01 М CH_3COOH эквивалентного количества щелочи, одинаковы.

2. Соль образована сильной кислотой и слабым основанием, например NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 . Гидролиз таких солей разберем на примере хлорида аммония. Эта соль в воде находится в состоянии полной диссоциации:



Гидролиз иона Cl^- невозможен, так как он привел бы к образованию сильной кислоты HCl . При гидролизе иона NH_4^+ получается слабый электролит — гидроксид аммония:



Ионы водорода обуславливают кислую реакцию раствора.

Найдем зависимость, связывающую константу гидролиза с константой диссоциации слабого основания и с концентрацией ионов водорода.

Применяя закон действия масс к рассматриваемому гидролитическому равновесию и учитывая, что концентрация воды постоянна, запишем выражение константы гидролиза хлорида аммония:

$$K_r = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Умножив числитель и знаменатель на $[\text{OH}^-]$, получим

$$K_r = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_b}{K_{\text{осн}}}$$

где $K_{\text{осн}}$ — константа диссоциации слабого основания.

Очевидно, что чем меньше константа диссоциации слабого основания, образующегося в результате гидролиза, тем выше константа гидролиза и равновесие гидролиза сильнее смещено вправо, тем больше кислотность раствора, т. е. меньше рН.

Найдем соотношение между константой диссоциации слабого основания, концентрацией соли и $[\text{H}^+]$ или рН. Принимая, что $[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{H}^+]$ в соответствии с уравнением гидролиза и $[\text{NH}_4^+] = C_c$ (гидролизу подвергается малая часть присутствующих в растворе катионов благодаря невысокой константе диссоциации основания), приведенное выше выражение константы гидролиза можно записать в виде:

$$K_r = \frac{K_b}{K_{\text{осн}}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_c}$$

Откуда находим:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_b}{K_{\text{осн}}} C_c} \quad (6.24)$$

$$\lg[\text{H}^+] = \frac{1}{2} \lg K_b - \frac{1}{2} \lg K_{\text{осн}} + \frac{1}{2} \lg C_c$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн}} - \frac{1}{2} \lg C_c \quad (6.25)$$

Формулы (6.24) и (6.25) пригодны также для вычисления концентрации ионов водорода и рН раствора в точке эквивалентности при титровании слабого основания сильной кислотой (вместо C_c следует подставить нормальность растворов кислоты и основания). При титровании раствора слабого основания сильной кислотой реакция раствора в точке эквивалентности будет не нейтральной, а кислой, что объясняется гидролизом

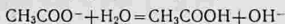
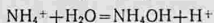
катиона слабого основания, например рН 0,01 М раствора NH_4Cl составит:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot 14 - \frac{1}{2} \cdot 4,75 + \frac{1}{2} \cdot 2 = 5,63$$

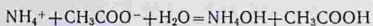
3. Соль образована слабым основанием и слабой кислотой, например $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, NH_4HCO_3 , NH_4HSO_3 , NH_4NO_2 . Гидролиз такой соли рассмотрим на примере ацетата аммония. Эта соль в воде диссоциирует по уравнению:



Оба иона NH_4^+ и CH_3COO^- с водой образуют слабые электролиты — гидроксид аммония и уксусную кислоту:



или в суммарном виде



В связи с тем, что константы диссоциации CH_3COOH и NH_4OH примерно одинаковы, концентрации ионов OH^- и H^+ также равны, поэтому раствор ацетата аммония почти нейтральный.

В общем случае при гидролизе соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой, могут получаться нейтральный, кислый или щелочной растворы в зависимости от того, гидролиз какого солеобразующего иона (катиона или аниона) преобладает.

Применяя закон действия масс к рассматриваемому процессу гидролиза, получим выражение константы гидролиза ацетата аммония:

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{NH}_4^+] [\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Умножив числитель и знаменатель на произведение $[\text{H}^+] [\text{OH}^-]$, приходим к выражению:

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] [\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{H}^+] [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+] [\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}^+] [\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{кисл}} K_{\text{осн}}}$$

где $K_{\text{кисл}}$ — константа диссоциации слабой кислоты CH_3COOH , $K_{\text{кисл}} = ([\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}^+] / [\text{CH}_3\text{COOH}])$; $K_{\text{осн}}$ — константа диссоциации слабого основания NH_4OH , $K_{\text{осн}} = [\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-] / [\text{NH}_4\text{OH}]$.

Как указано выше, реакция раствора при гидролизе солей, образованных слабыми кислотой и основанием, может быть и кислой, и щелочной (хотя ионы H^+ и OH^- в суммарное уравнение реакции гидролиза не входят). Это зависит от относительной силы образующихся слабых кислоты и основания. Так как количества их одинаковы, то, если кислота сильнее основания

($K_{\text{кисл}} > K_{\text{осн}}$), среда будет слабокислой, если основание сильнее кислоты ($K_{\text{осн}} > K_{\text{кисл}}$), среда будет слабощелочной.

Для вывода формулы расчета pH растворов солей, образованных слабыми кислотами и основаниями, т. е. растворов, содержащих эквимольные количества слабых кислоты и основания, используем следующий прием. Так как количества ионов водорода и гидроксид-ионов определяются константами диссоциации кислоты и основания, то отношение концентраций ионов соответствует отношению констант диссоциации:

$$\frac{[\text{H}^+]}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{кисл}}}{K_{\text{осн}}}$$

Откуда получаем:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{кисл}}}{K_{\text{осн}}} \cdot [\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{кисл}}}{K_{\text{осн}}} \cdot \frac{[\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_{\text{кисл}} K_{\text{в}}}{K_{\text{осн}} [\text{H}^+]}$$

Используя это соотношение, находим выражение для $[\text{H}^+]$ и pH:

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{K_{\text{кисл}}}{K_{\text{осн}}} \cdot K_{\text{в}}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{кисл}}}{K_{\text{осн}}} \cdot K_{\text{в}}} \quad (6.26)$$

$$\lg[\text{H}^+] = \frac{1}{2} \lg K_{\text{кисл}} - \frac{1}{2} \lg K_{\text{осн}} + \frac{1}{2} \lg K_{\text{в}}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кисл}} - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн}} + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{в}} \quad (6.27)$$

В отличие от двух предыдущих вариантов гидролиза при гидролизе соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой, pH раствора не зависит от концентрации соли.

Например, pH раствора ацетата аммония равен:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot 4,73 - \frac{1}{2} \cdot 4,75 + \frac{1}{2} \cdot 14 = 6,99$$

Реакция раствора ацетата аммония слегка слабокислая, так как константа диссоциации уксусной кислоты ($K = 1,86 \cdot 10^{-5}$) немного превосходит константу диссоциации гидроксида аммония ($K = 1,79 \cdot 10^{-5}$).

4. Соль образована сильной кислотой и сильным основанием. К таким солям относятся NaCl , K_2SO_4 , NaNO_3 и многие другие. Растворы этих солей практически нейтральные, $\text{pH} \approx 7$, так как ни один из входящих в состав соли ионов не подвергается в водном растворе гидролизу (pH немного отличается от 7 из-за влияния ионной силы раствора на диссоциацию воды).

Тот же принцип используется при изучении характера гидролиза солей многоосновных кислот и оснований. При этом сле-

дует учесть, что ионы таких солей гидролизуются по ступеням в соответствии со ступенчатой диссоциацией кислот или оснований. Так, гидролиз карбоната натрия Na_2CO_3 протекает в соответствии со следующими уравнениями:

Первая ступень (I) $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$

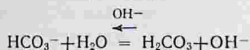
Вторая ступень (II) $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$

Гидролиз этой соли характеризуется двумя константами:

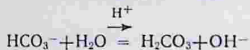
$$K_{\text{rI}} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{HCO}_3^-}}; \quad K_{\text{rII}} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}}$$

Поскольку константа диссоциации иона HCO_3^- ($K_2 = 5,6 \cdot 10^{-11}$) меньше константы диссоциации H_2CO_3 ($K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7}$) примерно на четыре порядка, то во столько же раз константа гидролиза первой ступени больше константы гидролиза второй ступени. Это означает, что щелочная реакция раствора Na_2CO_3 обусловлена главным образом первой ступенью гидролиза.

Так как в водном растворе гидролиз совершается в основном только по первой ступени, pH раствора следует рассчитывать, также пользуясь константой гидролиза первой ступени. Гидролиз иона CO_3^{2-} практически не проходит по второй ступени, так как гидроксид-ионы, образующиеся на первой ступени, смещают в соответствии с принципом Ле Шателье положение равновесия гидролиза по второй ступени влево:

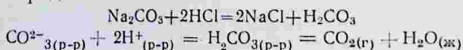


Чтобы гидролиз прошел по второй ступени, равновесие следует сместить вправо добавлением в раствор кислоты для связывания гидроксид-ионов в молекулы воды



или $\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}; \quad \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{CO}_3$

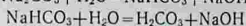
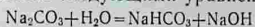
Смещение равновесия гидролиза Na_2CO_3 вправо при приливании к раствору соли кислоты подтверждается выделением диоксида углерода:



Непрерывное смещение равновесия гидролиза карбонат-иона вправо при добавлении кислоты соответствует реакции нейтрализации, в которой роль основания играют ионы CO_3^{2-} и HCO_3^- . Именно поэтому возможно титрование Na_2CO_3 кислотой (или обратное титрование угольной кислоты раствором щелочи).

При гидролизе Na_2CO_3 в зависимости от степени прохож-

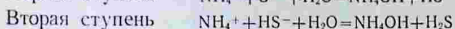
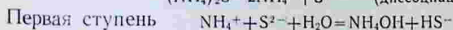
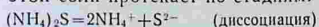
дения реакции образуется то или иное количество кислой соли — гидрокарбоната натрия. В молекулярной форме процесс гидролиза записывается следующими уравнениями:



Запись уравнения в молекулярной форме используется только для того, чтобы определить, какие соли и в каком количестве можно получить при выделении их из водного раствора (например, выпариванием воды).

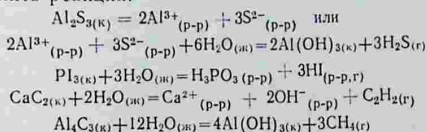
Выражение константы гидролиза любого типа включает ионное произведение воды и константы диссоциации образующихся слабых электролитов. Так как при повышении температуры константа диссоциации воды значительно в большей степени возрастает по сравнению с константами диссоциации слабых кислот и оснований, то при повышении температуры константа гидролиза в целом должна увеличиваться и равновесие гидролиза смещается вправо (гидролиз сопровождается поглощением теплоты, $\Delta H_r > 0$). Действительно, нагреванием удается сместить равновесие гидролиза вправо, но чаще это вызвано удалением одного из продуктов реакции.

Рассмотрим гидролиз сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ — соли, образованной слабой двухосновной кислотой и слабым основанием. Гидролиз этой соли протекает по стадиям:

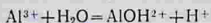


При прибавлении к раствору сульфида аммония раствора гидроксида аммония или сероводорода равновесие гидролиза смещается влево. Такой гидролиз принято называть *обратимым* (все ранее рассмотренные реакции гидролиза были примерами гидролиза этого типа).

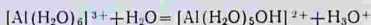
В лабораторной практике обычно процесс гидролиза проводят в открытых системах. При нагревании раствора сульфида аммония растворимость аммиака и сероводорода в воде уменьшается, они уходят из сферы реакции, и равновесие процесса резко смещается вправо. Гидролиз, сопровождающийся уходом продуктов реакции из зоны реакции или образованием осадка, часто условно называют *необратимым* гидролизом (не в термодинамическом смысле!). Примерами необратимого гидролиза могут служить реакции:



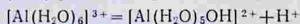
Рассмотренный выше сокращенный молекулярно-ионный способ написания уравнений гидролиза, например



удобен для вычисления константы гидролиза, рН раствора и концентраций ионов. С учетом того, что в водном растворе практически все катионы гидратированы, уравнение следует записать в виде:



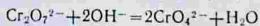
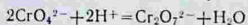
или



Вторая запись отражает уже не реакцию гидролиза, а диссоциацию комплексного иона как слабой кислоты. Однако в связи с тем, что справочных данных по константам диссоциации слабых кислот и оснований намного больше, чем по константам диссоциации комплексных акваионов, для вычисления концентрации ионов водорода в водных растворах солей приходится пользоваться уравнениями, записанными как реакция гидролиза с участием негидратированных ионов.

Следует отметить, что нельзя дать точных указаний о форме записи ионных уравнений. Способ написания уравнения часто зависит от того, какой характер процесса должно отразить уравнение. Необходимо помнить, что любое уравнение — это более или менее близкое приближение к действительному процессу. Если уравнение реакции описывает переход исходных веществ в конечные, то оно дает лишь количественные соотношения между веществами, участвующими в процессе, и только уравнение элементарной стадии процесса с учетом переходного состояния отражает путь процесса.

К рассмотренным реакциям гидролиза примыкают процессы перехода иона одного состава в другой без изменения степени окисления (валентного состояния) атомов при изменении рН раствора. Так, хромат-ион CrO_4^{2-} устойчив в щелочной среде, а дихромат-ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ существует в кислой среде, и эти два иона взаимно превращаются при изменении рН раствора:



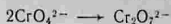
Хромат-ион при действии кислоты переходит в дихромат-ион; дихромат-ион превращается в хромат-ион при действии щелочи.

При составлении уравнения реакций перехода подобного типа необходимо знать среду (кислотную или щелочную), в которой осуществляется такой переход. Рассмотрим на примере превращения CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ рекомендуемые правила составления уравнения реакций перехода (без изменения степени окисления атомов):

1) Запишем схему процесса:



- 2) Уравняем число атомов металла (Cr) в обеих частях схемы:



- 3) В правую часть схемы запишем молекулу воды как продукта данного превращения:



Вода как слабый электролит обуславливает протекание процесса.

- 4) Подсчитаем число атомов кислорода в обеих частях схемы. Если число атомов кислорода в правой части больше, чем в левой, записываем гидроксид-ион в левой части. Если число атомов кислорода справа и слева одинаково, в левой части указываем ион водорода:



- 5) Уравняем числа атомов водорода в правой и левой частях и записываем уравнение процесса, поставив знак равенства:



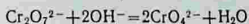
- 6) Для окончательной проверки правильности составленного уравнения устанавливаем равенство числа атомов кислорода (еще раз) и зарядов ионов в правой и левой частях уравнения. Если окажется, что равенство зарядов не соблюдается, то, значит, рассматриваемый процесс относится к окислительно-восстановительным реакциям.

Для составления уравнения обратного перехода $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в CrO_4^{2-} нельзя записать полученное выше уравнение реакции в противоположном направлении ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$), поскольку это будет реакция гидролиза, которая проходит в очень незначительной степени.

Уравнение перехода иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в CrO_4^{2-} составляется в соответствии с приведенными выше этапами:



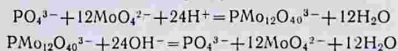
- 5) Подсчет числа гидроксид-ионов облегчается, если использовать правило: число OH^- должно в два раза превышать разницу атомов кислорода в формулах анионов ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и CrO_4^{2-}), кислород воды не учитывается. При этом число молекул образующей воды будет в два раза меньше, чем число исходных гидроксид-ионов (в более сложных уравнениях). Таким образом, составляем равенство:



б) Проверяем равенство чисел всех атомов и зарядов в правой и левой частях полученного уравнения.

Ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ — пример иона, входящего в состав изополисоединений. *Изополисоединения* — кислоты и их соли со сложным анионом, который образован двумя или более оксидами одного и того же кислотообразующего элемента.

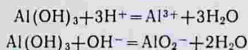
Существуют также *гетерополисоединения* — кислоты и их соли со сложным анионом, который образован двумя или более оксидами различных кислотообразующих элементов. К соединениям такого типа относится, например, фосфорномолибденовая кислота состава $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, формулу которой обычно записывают так: $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$. Гетерополиинон $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ получается в кислой среде, при добавлении щелочи он разрушается:



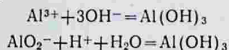
К рассмотренным химическим процессам изменения состава вещества при изменении pH раствора относятся также реакции, характеризующие вещество как амфотерное.

Амфотерные соединения (амфотерные электролиты, амфолиты) в зависимости от условий способны проявлять либо кислотные, либо основные свойства. Амфолиты — слабые электролиты, с сильной кислотой они обнаруживают основные свойства, а с сильным основанием — кислотные свойства. Амфолитом является вода ($\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$).

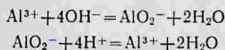
Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ — характерное амфотерное соединение, поэтому его осадок может растворяться как в растворах кислот, так и щелочей:



При изменении среды на противоположную реакции проходят в обратном направлении:

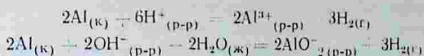


При этом, если щелочь или кислота добавлены в избытке, малорастворимый гидроксид алюминия не осаждается, и реакции протекают по уравнениям:



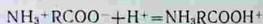
Простейшие формулы катиона и аниона Al^{3+} и AlO_2^- используются в уравнениях реакции для простоты и облегчения расчетов концентраций частиц в растворах. В действительности такие ионы не существуют в водном растворе. Ион Al^{3+} в кислой среде гидратирован шестью молекулами воды $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, в его состав могут входить и имеющиеся в растворе анионы, например $[\text{AlCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$. В щелочных растворах алюминий находится в виде иона $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ (линейный ион AlO_2^- обнаружен только в сильнощелочных растворах при $\text{pH} > 13$).

Понятие амфотерности может быть распространено и на простые вещества: алюминий растворяется в растворах кислот и щелочей:

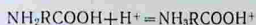


К амфотерным электролитам относятся также вещества, у которых кислотные и основные свойства обусловлены совместным присутствием кислотной и основной групп. Таковы вещества типа аминокислот NH_2RCOOH , содержащие основную группу $-\text{NH}_2$ и кислотную группу $-\text{COOH}$.

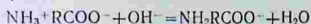
В водном растворе аминокислоты NH_2RCOOH находятся в состоянии *внутренних солей* $\text{NH}_3^{+}\text{RCOO}^{-}$, т. е. представляют собой ионы, несущие одновременно отрицательный и положительный заряды. Основные свойства этих солей, т. е. взаимодействие с ионами водорода, обусловлены способностью группы COO^{-} присоединять протон:



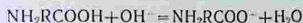
или



Взаимодействие с гидроксид-ионами, т. е. проявление кислотных свойств, осуществляется благодаря способности группы NH_3^{+} отдавать протон:



или



Получены твердые полимерные материалы, поверхность которых в зависимости от рН контактирующего раствора способна проявлять и кислотные, и основные свойства, при этом осуществляется обмен ионами с раствором. Такие полимеры используются для разделения сильных и слабых электролитов, для выделения металлов из растворов и других целей.

§ 37. РАВНОВЕСИЯ В БУФЕРНЫХ РАСТВОРАХ

Горизонтальные участки на кривой титрования сильной кислоты сильным основанием (см. рис. 6.2) свидетельствуют о малом изменении рН раствора в начальный и конечный моменты титрования. Незначительное изменение рН раствора в начале титрования объясняется тем, что в растворе кислота находится еще в большом избытке по отношению к количеству прибавленной щелочи. Способность раствора поддерживать определенное значение рН называется *буферным действием*. Буферное действие раствора измеряется *буферной емкостью*, т. е. тем количе-

ством щелочи или кислоты, которое требуется прибавить к раствору, чтобы значение его рН изменилось на единицу. На кривой титрования буферная емкость раствора выражается наклоном кривой к горизонтальной оси, т. е. производной количества прибавляемого раствора по рН.

При титровании сильной кислоты сильным основанием буферное действие растворов проявляется только в области очень низких или очень высоких значений рН. Наименьшую буферную емкость имеет раствор в точке эквивалентности. К раствору с $\text{pH}=7$ достаточно добавить одну каплю раствора кислоты или щелочи, и рН раствора скачкообразно изменяется.

В химической практике часто возникает необходимость иметь растворы с устойчивым значением рН в областях, близких к нейтральности.

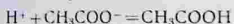
На кривой титрования слабой кислоты сильным основанием, например уксусной кислоты гидроксидом калия (см. рис. 6.3), нижняя ветвь кривой располагается в области высоких значений рН. По мере прибавления раствора КОН рН титруемого раствора сначала возрастает медленно, и только после того как будет исчерпана буферная емкость раствора, дальнейшее прибавление раствора щелочи вызывает быстрое увеличение рН. Интервал медленного возрастания рН отвечает состоянию системы, при котором концентрации свободной слабой кислоты и образовавшейся в результате нейтрализации соли примерно одинаковы.

Растворы, обладающие способностью поддерживать определенное значение рН при разбавлении и при введении в раствор некоторых количеств кислоты или основания, называются *буферными*. Согласно этому определению растворы сильных кислот и оснований, хотя и обладают некоторым буферным действием, не могут считаться буферными, так как при введении в раствор сильной кислоты дополнительного количества сильной кислоты или в раствор щелочи дополнительного количества щелочи рН растворов изменяется так же, как изменяется рН при разбавлении растворов.

Наиболее эффективные буферные растворы готовят из смесей слабой кислоты и ее соли или слабого основания и ее соли, например $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCH}_3\text{COO}$ или $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$. Буферное действие подобных смесей основано на следующих процессах. Если к ацетатному буферному раствору $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCH}_3\text{COO}$ прибавлять (в пределах буферной емкости раствора) щелочь, то будет проходить нейтрализация щелочи слабой кислотой:



При добавлении к ацетатному буферному раствору сильной кислоты ионы водорода связываются анионами слабой кислоты, образующимися при диссоциации соли:

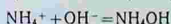


Таким образом, в результате связывания гидроксид-ионов и ионов водорода (от добавляемых сильного основания и сильной кислоты соответственно) рН буферного раствора практически не изменится. Приведенные ниже данные иллюстрируют поведение 0,1 М ацетатного буферного раствора (в сравнении с водой) при введении в 1 л раствора (воды) 0,01 моль HCl и 0,01 моль NaOH:

Введено	Вода, рН	Буферный раствор, рН
0,01 моль HCl	2	4,56
0	7	4,65
0,01 моль NaOH	12	4,73

Из этих данных видно, что при добавлении кислоты или щелочи рН водного раствора изменяется на 5 единиц, а ацетатного буферного раствора — только на 0,1 единицы.

Аналогично действие аммиачно-аммонийного буферного раствора $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ на введение кислоты или щелочи. Оно обусловлено протеканием следующих процессов:



Буферные растворы могут быть приготовлены также на основе кислоты и ее кислой соли, на основе двух кислых солей с разными константами диссоциации кислотных анионов, а также на основе соли, подвергающейся гидролизу, и другой кислой соли. К таким буферным растворам относятся смеси $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ (рН < 7), $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ (рН ≈ 7), $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{Na}_3\text{PO}_4$ (рН > 7).

Буферные растворы $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ и $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ имеют большое значение для обеспечения жизнедеятельности организмов, так как они поддерживают постоянство рН физиологических жидкостей.

Расчет рН ацетатного буферного раствора проводится аналогично вычислению рН раствора уксусной кислоты, содержащего ацетат натрия. Подобным же образом рассчитывается рН аммиачно-аммонийного буферного раствора как слабого основания, содержащего сильный электролит NH_4Cl . Пример такого расчета приведен в § 35; здесь же повторно укажем конечные формулы для вычисления рН рассматриваемых буферных растворов:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_{\text{кисл}} - \lg C_{\text{кисл}} + \lg C_{\text{с}} \\ \text{pH} &= 14 - \text{pK}_{\text{осн}} + \lg C_{\text{осн}} - \lg C_{\text{с}} \end{aligned}$$

Эти соотношения показывают, что рН буферного раствора определяется константой диссоциации слабой кислоты или слабого основания и зависит от отношения концентраций слабой кислоты или основания к концентрации соли.

Если буферный раствор приготовлен из эквивалентных количеств кислоты и ее соли, то $C_{\text{кисл}}/C_{\text{с}} = 1$ и рН раствора равен

$$[\text{H}^+] = K_{\text{кисл}}; \quad \text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл}}$$

Если буферный раствор приготовлен из эквивалентных количеств основания и ее соли, то рН такого раствора вычисляется из соотношения:

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{осн}}; \quad \text{pOH} = \text{p}K_{\text{осн}}; \quad \text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн}}$$

При разбавлении буферного раствора водой рН изменяется очень незначительно, так как, хотя концентрация слабой кислоты или слабого основания уменьшается, концентрация образующих ими ионов водорода или гидроксид-ионов увеличивается за счет повышения степени диссоциации электролита. Эти два процесса взаимно компенсируются, и в конечном результате концентрация ионов водорода или гидроксид-ионов сохраняется постоянной.

В протонной теории водные буферные растворы рассматривают как системы, состоящие из слабой кислоты и сопряженного с ней основания или слабого основания и сопряженной с ним кислоты. Так, действие ацетатного буферного раствора обусловлено парой CH_3COOH и CH_3COO^- . При добавлении в буферный раствор сильной кислоты ее протоны связываются основанием CH_3COO^- , а при введении сильного основания уксусная кислота отдает ему свои протоны и таким образом рН раствора поддерживается примерно постоянным.

Буферные растворы широко используются в научно-исследовательской практике и технологии. Они служат для поддержания постоянного значения рН среды при проведении процессов, направление и скорость которых зависят от рН. Регулирование рН растворов позволяет направлять различного рода процессы в желаемую сторону и синтезировать вещества с заданными свойствами.

§ 38. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Ионные реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления атомов в молекулах реагирующих веществ, называются *окислительно-восстановительными реакциями*. Типичный процесс окисления-восстановления наглядно можно наблюдать в следующем эксперименте.

Если слить подкисленные эквимольные растворы перманганата калия, имеющего красно-фиолетовую окраску, и нитрита натрия, то через некоторое время реакционная смесь обесцвечивается. Качественный анализ образовавшейся смеси показывает, что в ней содержится ничтожно мало ионов NO_2^- и MnO_4^- .

и значительное количество ионов NO_3^- и Mn^{2+} . Очевидно, произошло превращение



В отдельности растворенные перманганат калия и нитрит натрия могут храниться долгое время без изменения, следовательно, наблюдаемая реакция обусловлена двумя взаимосвязанными переходами, в результате которых изменяется степень окисления (валентное состояние) азота и марганца:



Первый переход представляет собой полуреакцию окисления, второй — полуреакцию восстановления.

Для составления уравнения окислительно-восстановительной реакции, протекающей в водном растворе, удобно использовать *метод электронно-ионного баланса*. Этот метод рассмотрен ниже на примере составления уравнения реакции между перманганатом калия и нитритом калия в водном растворе.

Сначала составляют уравнение полуреакций окисления и восстановления. В схеме процесса окисления число атомов азота, входящих в ионы нитрита и нитрата, одно и то же, число атомов кислорода разное. Для уравнивания атомов кислорода в левую часть схемы этого перехода записывают молекулу воды (или ионы OH^- для щелочной среды):



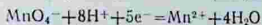
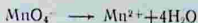
Число атомов N и O в обеих частях этой схемы одинаково, а атомы водорода указаны только в левой части. Для уравнивания атомов водорода справа в схему приписывают недостающее их число в виде ионов водорода:



В данной записи не выполняется равенство суммарных зарядов: сумма зарядов слева (-1) не равна сумме зарядов справа ($+1$). С учетом правила сохранения зарядов ионное уравнение этого процесса должно быть записано так:



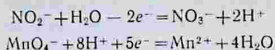
Аналогичные операции проводят при составлении ионного уравнения перехода перманганат-иона в двухвалентный ион марганца:



Разумеется, при составлении уравнений реакции их не следует переписывать несколько раз, а нужно последовательно до-

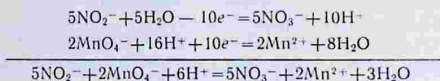
полнять недостающими ионами и молекулами и расставлять стехиометрические коэффициенты.

Таким образом получают уравнения двух процессов, одновременно протекающих в растворе:

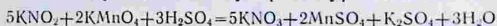


В первой реакции происходит присоединение электронов, это реакция *восстановления*, а ион MnO_4^- — *окислитель*. Во второй реакции происходит отдача электронов, это реакция *окисления*, а ион NO_2^- — *восстановитель*.

В общем уравнении окислительно-восстановительного процесса число принятых окислителем электронов должно равняться числу электронов, отданных восстановителем, поэтому умножают стехиометрические коэффициенты первого уравнения на 2, а второго — на 5 (чтобы получить наименьшее одинаковое число принятых и отданных электронов) и суммируют оба выражения:



В левой части уравнения находятся ионы водорода, что говорит о необходимости проведения реакции в кислой среде. Если растворы были подкислены серной кислотой, то процесс описывается следующим молекулярным уравнением:



При составлении молекулярного уравнения требуется уравнять число катионов, входящих в состав солей.

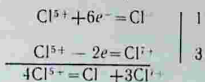
Метод электронно-ионного баланса используется в основном для подбора стехиометрических коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водных растворах. Этот метод имеет то преимущество, что при его применении необязательно знать степени окисления атомов, участвующих в реакции ионов.

Коэффициенты в уравнениях реакций, проходящих в газовом или кристаллическом состоянии, а также в водных растворах, можно подбирать *методом электронного баланса*. Разберем этот метод на примере составления уравнения реакции разложения хлората калия. Этот процесс протекает по схеме:

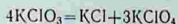


В результате этого процесса хлор в состоянии Cl^{5+} (в KClO_3) переходит в Cl^- (в KCl) и Cl^{7+} (в KClO_4). Для нахождения

стехиометрических коэффициентов подбирают множители, уравнивающие число отданных и принятых электронов:

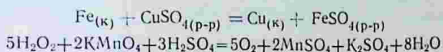


Следовательно, молекулярное уравнение окислительно-восстановительного процесса разложения хлората калия следует записать так:



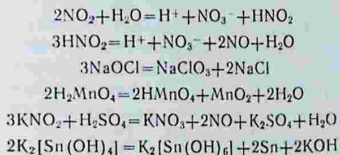
Окислительно-восстановительные реакции разделяют на три группы.

1. *Межатомное или межмолекулярное окисление-восстановление.* Это наиболее обширная группа окислительно-восстановительных процессов. В этих реакциях обмен электронами происходит между различными по составу частицами (атомами, ионами, молекулами), например



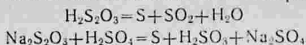
2. *Самоокисление-самовосстановление, или реакции диспропорционирования.* Эту группу составляют реакции, в которых восстановителем и окислителем являются атомы одного элемента, имеющие степень окисления, промежуточную между некоторыми более высоким и более низким значениями. К этому типу относится рассмотренная выше реакция разложения KClO_3 . В реакциях диспропорционирования молекулы или атомы одного и того же вещества реагируют друг с другом как восстановитель и окислитель вследствие того, что имеющийся в них атом с промежуточной степенью окисления способен отдавать и принимать электроны, переходя один — в состояние более высокой степени окисления, другой — в состояние более низкой степени окисления.

Примеры:



3. *Внутримолекулярное окисление-восстановление.* К этой группе относятся превращения молекул, в которых два разных

атома в молекуле вещества могут быть по отношению друг к другу окислителем и восстановителем. Например:



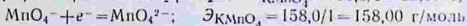
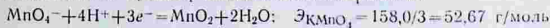
Как и в процессах других типов, например при окислительно-восстановительных взаимодействиях, в окислительно-восстановительных реакциях окислитель и восстановитель реагируют друг с другом в эквивалентных количествах. *Эквивалентом окислителя* или *восстановителя* называется некоторая реальная или условная частица, которая может присоединять или отдавать один электрон в окислительно-восстановительной реакции. Молярная масса эквивалента окислителя или восстановителя (масса моля эквивалентов) относится к конкретной реакции. Например, в реакции



молярные массы эквивалента окислителя KMnO_4 и восстановителя KNO_2 равны соответственно:

$$\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = 158,0/5 = 31,60 \text{ г/моль}; \quad \mathcal{E}_{\text{KNO}_2} = 85,1/2 = 42,05 \text{ г/моль}$$

В нейтральных и щелочных средах перманганат-ион восстанавливается до MnO_2 и манганат-иона MnO_4^{2-} и молярные массы эквивалента KMnO_4 соответственно равны:



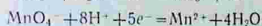
На законе эквивалентов основано количественное определение окислителей и восстановителей методом титрования.

Из титриметрических методов, основанных на окислительно-восстановительных реакциях, в аналитической практике широкое применение имеет перманганатометрия, использующая в качестве титранта раствор перманганата калия. При добавлении в раствор какого-либо восстановителя темно-фиолетовая окраска раствора перманганата калия исчезает. При титровании следует остановить момент, когда одна капля раствора перманганата окрасит весь титруемый раствор в не исчезающий в течение 1—2 мин бледно-розовый цвет. Этот момент соответствует точке эквивалентности. По объему раствора перманганата калия, пошедшему на титрование исследуемого вещества, и известной концентрации (нормальности) титранта находится концентрация изучаемого восстановителя в растворе.

Кроме перманганатометрии к окислительно-восстановительным титриметрическим методам анализа относятся иодометрия (титрант I_2), хроматометрия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), броматометрия (KBrO_3), цериметрия [$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$], ванадатометрия (NaVO_3) и др. Точка эквивалентности при титровании этими методами устанавливается с помощью окислительно-восстановительных индикаторов.

Каждая окислительно-восстановительная реакция складывается из двух процессов (полуреакций) окисления и восстановления, протекающих одновременно с переходом электронов от восстановителя к окислителю. Эти процессы могут проходить пространственно раздельно (но не независимо друг от друга), например в замкнутой гальванической цепи (см. § 30). Так, рассмотренную выше реакцию окисления нитрита калия перманганатом калия можно осуществить следующим образом. Если в один сосуд налить водный раствор KNO_2 , а в другой — подкисленный раствор KMnO_4 , соединить оба сосуда электролитическим мостиком, опустить в сосуды пластины из платины (инертный материал) и соединить их проводником, то в такой замкнутой гальванической цепи электроизмерительный прибор покажет наличие тока. Электродвижущая сила полученного гальванического элемента при стандартных условиях ($298,15\text{ K}$, $C_{\text{MnO}_4^-} = C_{\text{Mn}^{2+}} = C_{\text{H}^+} = C_{\text{NO}_2^-} = C_{\text{NO}_3^-} = 1\text{ моль/л}$) равна $0,57\text{ В}$.

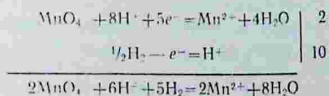
Направление тока в этой гальванической цепи указывает на переход электронов от платины в растворе KNO_2 к платине в растворе KMnO_4 . Таким образом, в первом и во втором сосудах раздельно протекают полуреакции:



Рассмотренный гальванический элемент состоит из двух окислительно-восстановительных электродов $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ и $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$. Электродный потенциал (окислительно-восстановительный потенциал) таких электродов количественно характеризует окислительную или восстановительную способность веществ.

Как было указано в § 30, электродный потенциал измерить невозможно, его определяют сравнением с потенциалом стандартного электрода, в частности водородного, потенциал которого принят равным нулю. Для этого собирают гальваническую цепь из окислительно-восстановительного электрода, например $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ (платиновая пластина, опущенная в подкисленный раствор KMnO_4), и стандартного водородного электрода и компенсационным способом измеряют эдс этой цепи.

При работе этого элемента через некоторое время обнаруживается уменьшение концентрации ионов MnO_4^- и увеличение концентрации ионов Mn^{2+} в одном сосуде и увеличение концентрации H^+ в другом сосуде. Очевидно, что в системе проходят процессы:



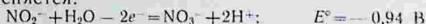
При стандартных условиях, т. е. при 298,15 К, $p_{H_2} = 1,013 \cdot 10^5$ Па и $C_{MnO_4^-} = C_{Mn^{2+}} = C_{H^+} = 1$ моль/л, электродвижущая сила (эдс) этого элемента равна 1,51 В. Значит, стандартный электродный потенциал MnO_4^-/Mn^{2+} составляет 1,51 В. Аналогично определяют стандартный электродный потенциал системы NO_3^-/NO_2 ; он равен +0,94 В.

Значения стандартных электродных потенциалов, приводимые в справочных таблицах, относятся к полуреакциям восстановления (т. е. к процессам, в уравнениях которых прибавляемые электроны записываются перед знаком равенства).

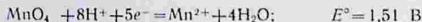
По значениям стандартных электродных потенциалов можно определить направление (возможность) окислительно-восстановительной реакции, протекающей в водном растворе.

Окислительно-восстановительная реакция самопроизвольно протекает в растворе, если стандартный потенциал системы, включающей окислитель этой реакции, больше стандартного потенциала системы, включающей восстановитель реакции. Это означает также, что окислительно-восстановительная реакция протекает в водном растворе, если разность стандартных потенциалов окислительно-восстановительных пар будет положительной величиной, т. е. электродвижущая сила реакции $E^\circ > 0$. Так, $E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} > E^\circ_{NO_3^-/NO_2^-}$ ($1,51В > 0,94В$).

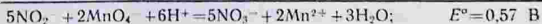
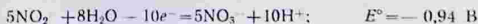
Другими словами, направление окислительно-восстановительной реакции определяется направлением перехода электронов с электрода (системы веществ), имеющего более высокий отрицательный или меньший положительный потенциал. На этом электроде происходит реакция отдачи электронов. Уравнение этой реакции записывается уравнением, противоположным тому, которые приводятся в справочных таблицах, а знак потенциала также изменяется:



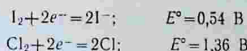
Реакция на другом электроде протекает в том направлении, в котором она записана в таблице потенциалов, так как этот электрод принимает электроны:



Суммируя одну самопроизвольно идущую электродную реакцию с другой, протекающей под действием первой, получаем общее уравнение реакции, самопроизвольно протекающей в гальваническом элементе. Суммируя электродные потенциалы, находим эдс элемента: $E^\circ = -0,94 + 1,51 = +0,57$ В. Положительное значение эдс подтверждает возможность протекания реакции в целом:

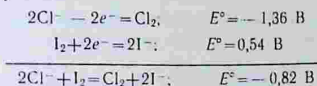


Значительно проще определяется возможность протекания окислительно-восстановительной реакции, если пользоваться следующими рекомендациями. Выясним, например, осуществляется ли реакция в водном растворе между иодидом натрия NaI и свободным хлором. Для этого следует выписать из справочной таблицы стандартные электродные потенциалы соответствующих реакций:



Одно из уравнений переписывают в противоположном направлении, изменив знак потенциала также на противоположный, и полученное уравнение суммируют с другим. Суммирование потенциалов дает значение электродвижущей силы. Если оно окажется отрицательным, процесс, отражаемый этим уравнением, в стандартных условиях невозможен. Самопроизвольно будет протекать противоположный процесс, для которого $E^\circ > 0$.

Если вторую из указанных реакций записать в обратном направлении, получим:



Полученное отрицательное значение эдс показывает, что иод не способен реагировать с хлорид-ионами. Протекание противоположного процесса возможно:



Окислительные свойства молекул или ионов тем сильнее, чем больше положительное значение и ниже отрицательное значение потенциалов.

Самый сильный окислитель — фтор ($E^\circ_{\text{F}^-/\text{F}_2} = 2,87 \text{ В}$). Самый сильный восстановитель — литий ($E^\circ_{\text{Li}^+/\text{Li}} = -3,03 \text{ В}$). При переходе от фтора к иоду окислительная способность галогенов снижается:

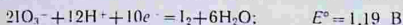
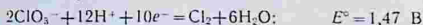
Реакция	$E^\circ, \text{ В}$
$\text{F}_2 + 2e^- = 2\text{F}^-$	+2,85
$\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{Br}_2 + 2e^- = 2\text{Br}^-$	+1,09
$\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{I}^-$	+0,54

Поэтому галоген в состоянии простого вещества, имеющий более высокое положительное значение стандартного электродного потенциала, вытесняет другой галоген из раствора, содержащего простые анионы этого галогена. Так, если через раствор KI пропускать газообразный хлор, то будет выделяться иод, а в растворе образуются хлорид-ионы (см. пример выше).

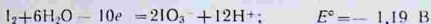
Правило, что свободный галоген Γ_2 , стоящий левее в ряду $F-Cl-Br-I$, вытесняет из растворов галогенидов следующие за ним галогены ($Cl_2 + 2Br^- = 2Cl^- + Br_2$), относится только к водным растворам солей галогеноводородных кислот. В то же время свободный иод вытесняет хлор из растворов солей его кислородсодержащих кислот:



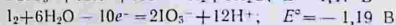
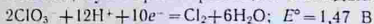
Действительно, две окислительно-восстановительные пары (полуреакции) в этом процессе имеют следующие значения стандартных электродных потенциалов:



Поскольку $E^\circ_{ClO_3^-/Cl_2} > E^\circ_{IO_3^-/I_2}$, то первая полуреакция самопроизвольно протекает в том направлении, как она записана. Вторая полуреакция может проходить как процесс отдачи электронов, т. е. в противоположном направлении:



Следовательно, суммарная реакция складывается из процессов:



Окислительно-восстановительные потенциалы и эдс окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водном растворе, зависят от концентрации (точнее, активностей) участвующих в процессе ионов. Эта зависимость выражается формулой Нернста (§ 30). Например, для полуреакции



уменьшение концентрации перманганат-ионов до 0,01 моль/л приводит к снижению потенциала (при $C_{Mn^{2+}} = C_{H^+} = 1$ моль/л):

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{5} \lg \frac{C_{Mn^{2+}}}{C_{MnO_4^-} \cdot C_{H^+}^8} = 1,51 - \frac{0,0592}{5} \lg \frac{1}{0,01 \cdot 1} = 1,49 \text{ В}$$

На значении окислительно-восстановительного потенциала сильно сказывается изменение pH раствора. В растворе с pH=7 (нейтральная среда) при $C_{MnO_4^-} = C_{Mn^{2+}} = 1$ моль/л:

$$E = 1,51 - \frac{0,0592}{5} \lg \frac{1}{1 \cdot (10^{-7})^8} = 0,85 \text{ В}$$

Варьируя концентрации веществ, участвующих в окислительно-восстановительном процессе, и регулируя pH раствора, можно не только изменять эдс реакции, но и ее направление (если потенциалы двух полуреакций не слишком сильно различаются).

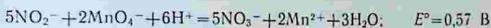
По известному значению эдс реакции можно вычислить изменение изобарного потенциала и константу равновесия. Воспользовавшись известными формулами

$$\Delta G^\circ = -nE^\circ F$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -2,303RT \lg K$$

$$\lg K_{298} = \frac{F}{2,303RT} nE^\circ = \frac{96\,500}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298,2} nE^\circ = 16,90 nE^\circ$$

рассчитаем ΔG° и константу равновесия (при 298,15 K) реакции:



$$\Delta G^\circ = -nE^\circ F = -10 \cdot 0,57 \cdot 96\,500 = -550\,050 \text{ Дж/моль} \approx 550 \text{ кДж/моль}$$

$$\lg K = 16,90 nE^\circ = 16,90 \cdot 10 \cdot 0,57 = 96,33$$

$$K = 10^{96,33} = 10^{0,33} \cdot 10^{96} = 2,14 \cdot 10^{96}$$

Столь высокое значение константы равновесия говорит о практически полном смещении равновесия в направлении образования Mn^{2+} и NO_3^- .

Изменение изобарного потенциала, эдс и константу равновесия реакции с участием ионов можно рассчитать, воспользовавшись табличными значениями ΔH° и S° участвующих в реакции веществ.

Механизм окислительно-восстановительных реакций в большинстве случаев не раскрывается тем уравнением, которое описывает реакцию в целом, т. е. указывает исходные и конечные вещества. Даже простейшая окислительно-восстановительная реакция обмена электронами



протекает по достаточно сложному пути. Действительно, сближение двух положительно заряженных ионов затруднено из-за их взаимного отталкивания. Введение в раствор отрицательно заряженных ионов A^- , способных образовывать неустойчивые соединения с ионами железа, приводит к ослаблению сил меж-ионного отталкивания. Реакция протекает по стадиям:

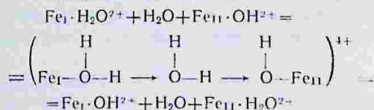
- 1) $\text{Fe}^{3+} + \text{A}^- = \text{FeA}^{2+}$
- 2) $\text{FeA}^{2+} + \text{Fe}^{2+} = (\text{Fe} \cdots \text{A} \cdots \text{Fe})^{4+}$
- 3) $(\text{Fe} \cdots \text{A} \cdots \text{Fe})^{4+} = \text{Fe}^{2+} + \text{AFe}^{2+}$
- 4) $\text{AFe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + \text{A}$

Образующийся на первой стадии ион FeA^{2+} имеет меньший по сравнению с исходным ионом Fe^{3+} заряд, и поэтому столкновение ионов FeA^{2+} и Fe^{2+} с большей вероятностью приведет к их взаимодействию и формированию на стадии 2 трехатомного иона $(\text{Fe} \cdots \text{A} \cdots \text{Fe})^{4+}$, играющего роль активного комплекса (переходное состояние). В этом ионе на стадии 3 совершается

перенос электрона от Fe_{II} к А и далее к Fe_I , и в результате трехатомный ион распадается на Fe_I^{2+} и AF_{II}^{2+} . Последний распадается на ионы Fe_{II}^{3+} и исходный А⁻.

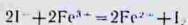
В данном процессе анион А⁻ играет роль катализатора. Важнейшее требование к этому аниону состоит в том, чтобы его связь с катионом железа не была слишком прочной. В противном случае скорость распада переходного комплекса может оказаться слишком низкой и введение аниона приведет не к ускорению, а к замедлению скорости реакции в целом.

Приведенное описание процесса обмена электронов не отражает всех его особенностей. В изопропиловом спирте скорость обмена электронами между Fe^{2+} и Fe^{3+} в 10^8 раз ниже, чем в воде, что говорит об участии в процессе молекул воды. Это подтверждается также тем, что скорость обмена электронами в тяжелой воде оказалась в два раза ниже, чем в обычной; это указывает на участие атома водорода в реакции. Предполагают, что обмен электронов совершается посредством переноса атома водорода от гидратированного иона $[\text{Fe}_I(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ через молекулу воды к иону $[\text{Fe}_{II}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$:



Возможны и другие механизмы этого процесса.

Окисление иона I^- ионом Fe^{3+} количественно описывается уравнением:



Изучение зависимости скорости реакции от концентраций ионов показало, что реакция проходит по первому порядку относительно ионов Fe^{3+} и по второму порядку относительно ионов I^- :

$$v = kC_{\text{Fe}^{3+}}C_{\text{I}^-}^2$$

Предложен следующий механизм протекания этой реакции:

- 1) $\text{Fe}^{3+} + \text{I}^- = \text{FeI}^{2+}$
- 2) $\text{FeI}^{2+} + \text{I}^- = \text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$
- 3) $\text{Fe}^{3+} + \text{I}_2 = \text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$

Можно предположить, что третья стадия проходит быстро, а первые две медленнее, причем первая стадия — равновесная:

$$K_1 = \frac{[\text{FeI}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{I}^-]}$$

Скорость второй стадии лимитирует скорость процесса в целом:

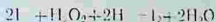
$$v_2 = k_2C_{\text{FeI}^{2+}}C_{\text{I}^-}$$

Подставим в это уравнение выражение $C_{FeI^{2+}}$, найденное из константы равновесия:

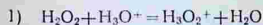
$$v_2 = k_2 K_1 C_{Fe^{3+}} C_{I^-} C_{I^-} = k C_{Fe^{3+}} C_{I^-}^2$$

Полученное соотношение объясняет экспериментально определяемую зависимость скорости реакции от концентраций Fe^{3+} и I^- . В действительности зависимость намного сложнее, так как скорость реакции зависит также от концентрации образующихся ионов Fe^{2+} и возрастает при подкислении раствора, хотя ионы водорода не входят в уравнение реакции.

Механизмы реакций с участием молекул и многоатомных ионов намного сложнее. Иодид-ион взаимодействует с пероксидом водорода по уравнению:



Предполагают, что отрицательно заряженный ион I^- взаимодействует не с нейтральной молекулой H_2O_2 , а с положительно заряженным продуктом присоединения иона H^+ к H_2O_2 :



Образовавшийся по второй стадии, определяющей скорость реакции, положительный ион H_2OI^+ реагирует с исходным ионом I^- , приводя к образованию продуктов реакции:



В кислом растворе скорость реакции описывается кинетическим уравнением

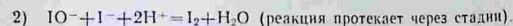
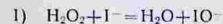
$$dC_{I_2}/dt = k C_{H_2O_2} C_{I^-}$$

что соответствует представлению о небольшой скорости второй стадии.

В очень кислых растворах ($[H^+] > 10^{-2}$ моль/л) скорость реакции зависит от концентрации ионов водорода:

$$dC_{I_2}/dt = k C_{H_2O_2} C_{I^-} C_{H^+}$$

В соответствии с этим предлагается следующая схема протекания процесса:



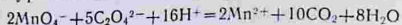
Особая трудность описания механизма окислительно-восстановительных реакций состоит в том, что путь превращения какого-либо вещества зависит от природы другого участника реакции, для которого, в свою очередь, путь превращения зависит от природы первого вещества.

Реакция перманганата калия с щавелевой кислотой в кислом растворе протекает по уравнению:

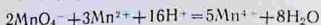
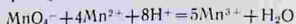


При комнатной температуре процесс протекает медленно; если же в раствор ввести кристалл MnSO_4 , происходит мгновенное обесцвечивание раствора. На основании этого считают, что образующиеся в реакции ионы Mn^{2+} катализируют реакцию (автокатализ).

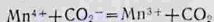
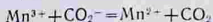
Запишем уравнение в молекулярно-ионном виде:



Ионы $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и MnO_4^- реагируют непосредственно друг с другом очень медленно. При появлении в растворе ионов Mn^{2+} возможны следующие две параллельные реакции (которые протекают через ряд стадий):



Образовавшиеся ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} взаимодействуют с оксалат-ионом:



Скорость протекания той или иной стадии зависит от концентрации ионов Mn^{2+} , которая непрерывно возрастает по мере прохождения реакции.

Скорость окислительно-восстановительных реакций с участием органических соединений зависит от строения органической молекулы. Например, изомеры $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ реагируют с иодат-ионом IO_4^- в кислой среде ($\text{pH}=4,5$) по единому кинетическому уравнению второго порядка

$$v = k\text{C}_{\text{IO}_4^-} \cdot \text{C}_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}$$

но с различными скоростями:

	k (усл. ед.)		k (усл. ед.)
Глюкоза	1	Фруктоза	4,84
Галактоза	2,03	Манноза	5,98
Сорбоза	2,58		

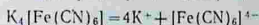
По константе скорости можно определить (идентифицировать) вещество.

В заключение следует отметить, что изучение термодинамических и кинетических особенностей окислительно-восстановительных реакций представляет собой важную проблему, так как эти реакции лежат в основе синтеза многих химических

продуктов и технологии получения энергии и, кроме того, играют решающую роль в процессах жизнедеятельности организмов и породообразования.

§ 39. РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ

Комплексные соли, растворяясь в воде, диссоциируют как сильные электролиты на комплексный ион и ионы, входящие во внешнюю сферу. Такое ионное равновесие устанавливается практически мгновенно. Например, дихлорид хлоропентаамминхрома(III) и гексацианоферрат(II) калия диссоциируют согласно уравнениям:



В растворах комплексные соли ведут себя как простые соли, и для их растворов характерны все свойства, присущие растворам электролитов: повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания, понижение давления пара растворителя над раствором, наличие осмотического давления, электропроводимость и др. На основе результатов изучения свойств водных растворов комплексных соединений можно установить характер их ионного равновесия, т. е. соотношение числа катионов к числу анионов в молекуле соединения, и тем самым по составу определить их строение (координационную формулу).

Изучение коллигативных свойств растворов комплексных солей подтверждает эти выводы. Ниже представлены результаты измерения понижения температуры замерзания 0,01 моляльных растворов комплексных солей хрома и установленные на их основе координационные формулы соединений (n — число, на которое диссоциирует «молекула», n_{Cl^-} — число хлорид-ионов во внешней сфере):

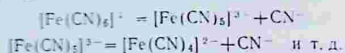
Состав	$\Delta T_{\text{зам}}, ^\circ\text{C}$	n	n_{Cl^-}	Формула
$\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$	$\approx 0,019$	1	0	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$
$\text{CrCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	$\approx 0,037$	2	1	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
$\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	$\approx 0,055$	3	2	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	$\approx 0,074$	4	3	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

Раствор (0,01 моль на 1000 г H_2O) вещества состава $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ показывает понижение температуры замерзания $\approx 0,019 ^\circ\text{C}$, теоретическое значение $\Delta T_{\text{зам}} = 1,86 \cdot 0,01 = 0,0186 ^\circ\text{C}$, что свидетельствует о практически полном отсутствии электролитических свойств у этого соединения. Поэтому ему можно приписать координационную формулу $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$.

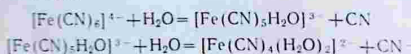
Раствор (той же концентрации) вещества состава $\text{CrCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ показывает понижение температуры замерзания

$\approx 0,037^\circ\text{C}$. Сравнение со значением $\Delta T_{\text{зам}} = 0,0186^\circ\text{C}$, которое характерно для не распадающегося на ионы вещества, говорит, что соединение в растворе существует в виде двух частиц (изотонический коэффициент $i = 0,037/0,0186 = 2$). Качественный химический анализ подтверждает присутствие в растворе хлорид-ионов, что позволяет представить соединение $\text{CrCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ координационной формулой $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$. Подобным образом устанавливаются и остальные формулы комплексных солей хрома.

Образующиеся при растворении комплексных солей комплексные ионы подвергаются дальнейшей ступенчатой диссоциации как слабые электролиты. Так, ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ далее диссоциирует по стадиям:

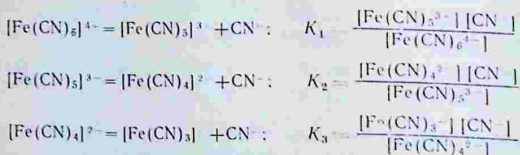


Подобная запись уравнений диссоциации комплексных ионов в водных растворах не отражает одно из условий протекания процессов в водных растворах — координационное число комплексообразователя должно сохраняться постоянным. Поэтому при отрыве от комплексного иона лиганда его место заполняется молекулой воды:



Конечным результатом этого процесса является образование иона $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Таким образом, диссоциация комплексного иона — это замещение лиганда на молекулу растворителя.

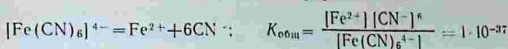
Прочность комплексного иона характеризуется константой диссоциации, называемой *константой нестойкости* комплексного иона. Так, ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ диссоциирует по ступеням, каждая из которых описывается определенным значением константы диссоциации:



Константу нестойкости комплексов в растворах с ионной силой выше 0,01 следует выражать через активности ионов (а не концентрации).

В связи с тем что определение ступенчатых констант нестойкости (относящихся к каждой последовательной ступени диссоциации) представляет большие экспериментальные и расчетные

трудности, для некоторых комплексных ионов даются общие константы нестойкости, т. е. отвечающие полной диссоциации на все имеющиеся во внутренней сфере лиганды:



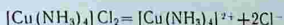
Общая константа нестойкости равна произведению ступенчатых констант нестойкости

$$K_{\text{общ}} = K_1 K_2 \dots K_n$$

Иногда вместо констант нестойкости пользуются обратными им величинами — *константами устойчивости*, относящимися к процессу образования комплексного иона:

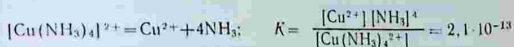
$$K_{\text{уст}} = 1/K_{\text{нест}}$$

Зная концентрацию комплексной соли в растворе и константу нестойкости комплексного иона, можно рассчитать состав раствора. Предположим, что имеется 0,01 М раствор $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Равновесные концентрации ионов Cl^- и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ в растворе вследствие диссоциации соли как сильного электролита



равны $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 0,01$ моль/л и $[\text{Cl}^-] = 0,02$ моль/л.

По известной общей константе нестойкости можно оценить концентрации иона-комплексобразователя и лигандов:

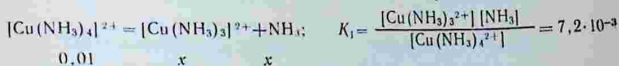


Если образовалось x моль Cu^{2+} , то аммиака должно получиться $4x$ моль. При концентрации иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, равной 0,01 моль/л, получим:

$$K = \frac{x \cdot (4x)^4}{0,01} = 2,1 \cdot 10^{-13}, \quad \text{откуда} \quad x = 0,38 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Следовательно, $[\text{Cu}^{2+}] \approx 0,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $[\text{NH}_3] \approx 1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

По известным ступенчатым константам нестойкости можно вычислять концентрации ионов, образующихся на соответствующих ступенях диссоциации. Так, для первой диссоциации иона тетраамминмеди (II) в 0,01 М растворе концентрация образующихся ионов составит (расчет аналогичен приведенному выше):



$$K_1 = \frac{x \cdot x}{0,01} = 7,2 \cdot 10^{-3}, \quad \text{откуда} \quad x = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Следовательно, $[\text{NH}_3]$ и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] = 8,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л в 0,01 М растворе комплексной соли $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.

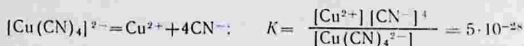
Подставляя вычисленную концентрацию иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ в константу нестойкости по второй ступени, можно получить концентрацию иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ и т. д. Подобного типа расчеты очень приближенны, так как не учитывают изменения концентраций ионов при их диссоциации (предполагается, что исходные концентрации ионов не изменяются из-за очень малого значения константы нестойкости).

Равновесия диссоциации комплексных ионов подчиняются всем правилам смещения ионных равновесий. Так, при добавлении в раствор $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ аммиака концентрация ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ уменьшается. Если $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 0,01$ моль/л и $[\text{NH}_3] = 0,01$ моль/л, то по закону действия масс получим:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_{0,01}^{2+} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]_x^{2+} + \text{NH}_3_{0,01}}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+} [\text{NH}_3]} = \frac{x \cdot 0,01}{0,01} = 7,2 \cdot 10^{-3}$$

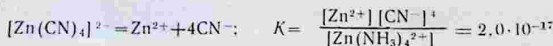
Откуда $x = 7,2 \cdot 10^{-3}$ моль. Следовательно, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] = 7,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Таким образом, введение в раствор 0,01 моль/л аммиака вызывает понижение концентрации иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ в $8,5 \cdot 10^{-3} / (7,2 \cdot 10^{-3}) = 1,2$ раза.

Устойчивость комплексов можно оценивать, сравнивая их ступенчатые константы нестойкости. Если комплексы имеют одинаковое число лигандов, то их устойчивость можно сравнивать по общим константам нестойкости. Например, для ионов тетраамминмеди (II) и тетрацианомеди (II) общие константы нестойкости различаются на много порядков:



что говорит о значительно большей прочности иона $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$, чем иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, или, что то же самое, о большей склонности иона CN^- быть лигандом по сравнению с молекулой NH_3 .

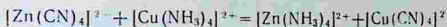
Для комплексных ионов тетраамминцинка и тетрацианоцинка



Эти константы показывают, что ионы цинка и меди по отношению к молекулам аммиака проявляют примерно равную склон-

ность к их координации, но по отношению к ионам CN^- медь — значительно более сильный комплексообразователь.

Реакции с участием комплексных ионов протекают в направлении образования более прочного комплексного иона. Так, при смешивании растворов, содержащих ионы $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, происходит обмен лигандами между комплексообразователями:



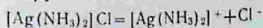
Константу равновесия этого процесса можно выразить через константы нестойкости входящих в уравнение ионов. Это уравнение можно представить как сумму уравнений диссоциации $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, входящих в левую часть уравнения, и $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$, входящих в правую часть уравнения. Тогда константу равновесия обменной реакции можно представить так:

$$K = \frac{K_{[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}} \cdot K_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}}{K_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} \cdot K_{[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}}} = \frac{2 \cdot 10^{-17} \cdot 5 \cdot 10^{-10}}{3,5 \cdot 10^{-10} \cdot 5 \cdot 10^{-28}} = 5,7 \cdot 10^{10}$$

Столь высокое значение константы равновесия указывает на практически полное превращение исходных веществ в продукты реакции.

Так как константы нестойкости комплексов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ примерно равны, причина прохождения процесса обусловлена значительно большей способностью ионов Cu^{2+} координировать ионы CN^- по сравнению с координационной способностью ионов Zn^{2+} .

Одним из методов определения константы нестойкости комплексного иона может быть метод, основанный на измерении эдс концентрационного гальванического элемента. Рассмотрим возможность применения этого метода для определения константы нестойкости хлорида диаминсеребра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. В растворе эта соль диссоциирует как сильный электролит:



Недиссоциированные молекулы соли $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ практически отсутствуют, и если соль взята в концентрации C моль/л, то концентрация ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ также составит C моль/л. Ионы $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ диссоциируют как слабый электролит



Для такого устойчивого иона, как $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, константа нестойкости — довольно малая величина, поэтому концентрацию этого иона в растворе можно принять равной концентрации соли C .

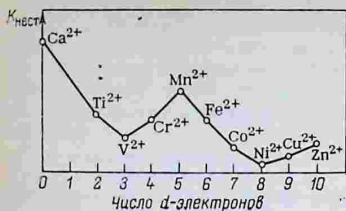


Рис. 6.4. Зависимость константы нестойкости комплексных ионов $[M(H_2O)_6]^{2+}$ от числа d -электронов в атоме-комплекссообразователе

При диссоциации комплексного иона $[Ag(NH_3)_2]^+$ на каждый образующийся ион серебра приходится две молекулы аммиака, поэтому константу нестойкости можно записать в виде

$$K_{\text{нест}} = \frac{[Ag^+] \cdot (2[Ag^+])^2}{C} = \frac{4[Ag^+]^3}{C}$$

$$\text{откуда } [Ag^+] = \sqrt[3]{K_{\text{нест}} \cdot C/4}$$

Для определения константы нестойкости иона $[Ag(NH_3)_2]^+$ составляют гальванический элемент, в котором один электрод представляет собой серебряную проволоку, погруженную в раствор комплексной соли с концентрацией C моль/л, а другой электрод — также серебряная проволока, но опущенная в раствор нитрата серебра с концентрацией ионов серебра C' . Измеряют эдс такого концентрационного элемента и рассчитывают константу нестойкости комплексной соли, используя формулу:

$$E = 0,059 \lg \frac{C'}{\sqrt[3]{K_{\text{нест}} \cdot C/4}}$$

Определив константу нестойкости, по крайней мере, для двух температур, легко вычислить термодинамические характеристики процесса диссоциации и образования комплексного иона.

Термодинамические свойства комплексных ионов в большей степени зависят от природы лигандов (при одном и том же комплексообразователе). Так, наблюдается значительное изменение электродного потенциала при замене воды в качестве лиганда на другие молекулы или ионы:

- I $[Mn(H_2O)_6]^{3+} + e^- = [Mn(H_2O)_6]^{2+}; \quad E^\circ = 1,51 \text{ В}$
 $[Mn(CN)_6]^{3-} + e^- = [Mn(CN)_6]^{4-}; \quad E^\circ = -0,24 \text{ В}$
- II $[Fe(H_2O)_6]^{3+} + e^- = [Fe(H_2O)_6]^{2+}; \quad E^\circ = 0,77 \text{ В}$
 $[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- = [Fe(CN)_6]^{4-}; \quad E^\circ = 0,36 \text{ В}$
- III. $[Co(H_2O)_6]^{3+} + e^- = [Co(H_2O)_6]^{2+}; \quad E^\circ = 1,84 \text{ В}$
 $[Co(NH_3)_6]^{3+} + e^- = [Co(NH_3)_6]^{2+}; \quad E^\circ = 0,10 \text{ В}$

Введение более сильного лиганда приводит к уменьшению стандартного электродного потенциала. Замена молекул воды в комплексах с низким валентным состоянием (степенью окис-

ления) катиона на более сильные лиганды приводит к возрастанию устойчивости более высокого валентного состояния и переходу ионов в это состояние. Значения констант нестойкости комплексных ионов находятся в определенной зависимости от электронного строения иона-комплексобразователя и энергетического состояния комплексного иона.

На рис. 6.4 показано изменение общих констант нестойкости в ряду октаэдрических ионов $[M(H_2O)_6]^{2+}$ с d -элементом-комплексобразователем:

$$[M(H_2O)_6]^{2+} = M^{2+} + 6H_2O; \quad K_{\text{нест}} = \frac{[M^{2+}][H_2O]^6}{[M(H_2O)_6]^{2+}}$$

Устойчивость комплексов $[M(H_2O)_6]^{2+}$, как и других комплексов со слабыми лигандами, например $[MF_6]^{4-}$, возрастает по мере заполнения электронами t_{2g} -уровня. Первый максимум на кривой констант нестойкости достигается у иона ванадия $[V(H_2O)_6]^{2+}$, что выражается в минимальном значении константы нестойкости этого иона. При переходе к иону $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ константы нестойкости повышаются, что отвечает заполнению уровней t_{2g} и e_g неспаренными электронами. Далее максимум устойчивости и минимум констант нестойкости приходится на ион $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, у которого t_{2g} -уровень заполнен спаренными электронами, а уровень e_g содержит только неспаренные электроны. При дальнейшем заполнении уровня центрального атома электронами константы нестойкости возрастают.

Многие комплексные соединения в кристаллическом и растворенном состоянии окрашены.

Окраска вещества может служить одной из его энергетических характеристик. По изменению окраски реагирующей системы судят об образовании тех или иных промежуточных веществ и продуктов реакции и о скорости превращения.

Как известно, белый цвет представляет собой комбинацию цветов видимой области спектра электромагнитного излучения:

	Длина волны $\lambda \cdot 10^7, \text{ м}$	Волновое число $\nu, \text{ см}^{-1}$
Фиолетовый	4,00—4,35	25 000—23 000
Синий	4,35—4,80	23 000—20 800
Голубой	4,80—4,90	20 800—20 400
Зеленый	5,00—5,60	20 000—17 900
Желтый	5,60—5,95	17 900—16 800
Оранжевый	5,95—6,05	16 800—16 500
Красный	6,05—7,60	165 000—13 200

Если вещество поглощает фотоны всего видимого спектра, то оно выглядит черным; если же вещество не поглощает фотоны этой области спектра, оно кажется прозрачным или белым (свет отражается от поверхности вещества). При избирательном поглощении фотонов видимой части спектра проходящие через вещество (непоглощенные) или отраженные лучи придают ему окраску. Ниже указаны цвета, которые получаются при исключении из видимой обла-

сти спектра одного из цветов в результате поглощения, так называемые дополнительные цвета:

Поглощаемый свет	Дополнительный цвет
Фиолетовый	Зелено-желтый
Синий	Желтый
Голубой	Оранжевый
Сине-зеленый	Красный
Зеленый	Пурпурный, фиолетовый

Часто имеет место поглощение различных областей видимого спектра и происходит комбинирование дополнительных цветов, приводящее к иной окраске соединения. Например, если вещество поглощает световые лучи, приходящие на область спектра от фиолетового до желтого цвета ($4,00 \cdot 10^{-7} — 5,95 \cdot 10^{-7}$ м), то окраска вещества будет красной (остается область $5,95 \cdot 10^{-7} — 7,60 \cdot 10^{-7}$ м).

Поглощение и испускание света связаны с изменением энергетического состояния вещества. Изменение энергии поступательного или свободного вращательного движения молекул не приводит к поглощению или испусканию излучения и при изучении химической формы движения материи не рассматривается. Колебательные и вращательные движения групп атомов в молекулах обычно связаны с инфракрасной ($\lambda > 7,6 \cdot 10^{-7}$ м) или ультрафиолетовой ($\lambda < 4,0 \cdot 10^{-7}$ м) областями спектра.

Причину окраски веществ можно объяснить, пользуясь представлениями об энергетических состояниях электронов в атомах и молекулах. Электроны в веществе могут находиться только в определенных состояниях, располагаясь на дозволенных энергетических уровнях. Энергия электрона принимает значения, кратные минимальной порции энергии — кванту. Перевод электрона с одного энергетического уровня E_1 на другой, более высокий E_2 возможен при поглощении только таких квантов, которые отвечают расположению электрона на дозволенных энергетических уровнях. Это является причиной избирательного поглощения света.

Энергия одного фотона определяется по формуле:

$$E = hf = hc/\lambda = h\nu$$

где h — постоянная Планка, $6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; f — частота излучения; λ — длина световой волны; ν — волновое число ($\nu = 1/\lambda$, выражается в см^{-1}); c — скорость света, $2,997 \cdot 10^{10}$ см/с.

Подставляя значения h и c , найдем, что один фотон с длиной волны λ (выраженной в м) имеет энергию:

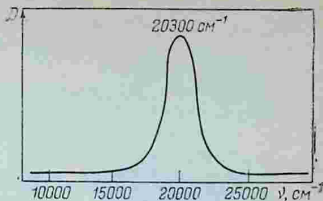
$$E = 1,986 \cdot 10^{-25} / \lambda \text{ Дж}$$

Энергия 1 моль фотонов (число Авогадро фотонов) составляет

$$E = 1,986 \cdot 10^{-25} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} / \lambda = 11,96 \cdot 10^{-2} / \lambda \text{ Дж/моль}$$

Используя приведенные соотношения, с позиций энергетических состояний электронов можно установить, будет ли раствор вещества окрашен. Объясним, почему водный раствор хлорида

Рис. 6.5. Спектр поглощения водного раствора, содержащего Ti^{3+}



кальция $CaCl_2$ бесцветен, а раствор $TiCl_3$ имеет фиолетовую окраску.

В водном растворе ионы кальция гидратированы и находятся в состоянии гексаакваионов $[Ca(H_2O)_6]^{2+}$. У иона Ca^{2+} энергетические подуровни $3s$ и $3p$ заполнены спаренными электронами. Для перевода одного электрона с третьего на четвертый уровень требуется затратить энергию, равную 2869,4 кДж. Чтобы перевести 1 моль ионов Ca^{2+} из состояния $3s^23p^6$ в состояние $3s^23p^54s^1$, необходимо затратить 2 869 400 Дж/моль. Такой энергией обладает свет с длиной волны

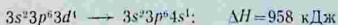
$$\lambda = 11,96 \cdot 10^{-2} / 2869400 = 4,17 \cdot 10^{-8} \text{ м}$$

Свет с такой длиной волны находится за пределами видимой части спектра (он относится к ультрафиолетовой области), поэтому водные растворы солей кальция бесцветны.

Растворы, содержащие соли трехвалентного титана, т. е. ионы $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, имеют фиолетовую окраску. Чтобы определить длину волны поглощенного света, снимают спектр поглощения — зависимость оптической плотности раствора от волнового числа (или длины волны) проходящего света. *Оптической плотностью D* называется логарифм отношения интенсивностей потоков падающего и прошедшего света.

На рис. 6.5 представлен спектр поглощения раствора соли трехвалентного титана. Как видно из рисунка, в области 10 000—16 000 $см^{-1}$ оптическая плотность раствора почти не зависит от волнового числа света. С увеличением волнового числа от 16 000 $см^{-1}$ оптическая плотность раствора начинает резко возрастать, достигая максимума при 20 300 $см^{-1}$, что свидетельствует о поглощении раствором света с этим волновым числом. При дальнейшем увеличении волнового числа оптическая плотность раствора уменьшается и перестает зависеть от волнового числа. Таким образом, раствор ионов $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ поглощает в области видимого света 19 000—21 000 $см^{-1}$, что соответствует зеленой части спектра. Фиолетовый цвет — дополнительный зеленому и отвечает окраске раствора соли титана.

Рассмотрим причину поглощения при 20 000 $см^{-1}$. На рис. 6.6,а показано распределение электронов атома титана и его иона Ti^{3+} . Если предположить, что поглощение света связано с переходом



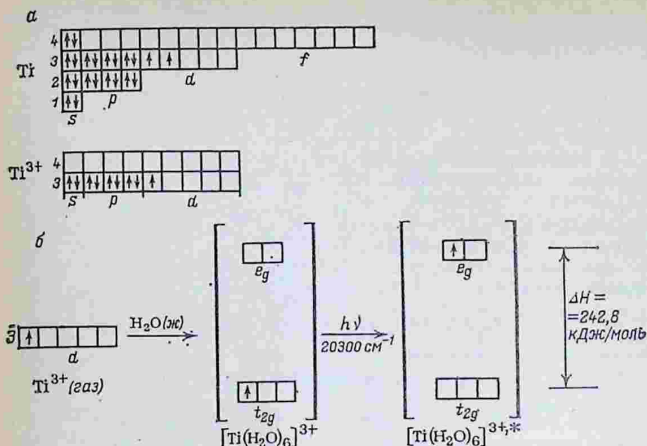


Рис. 6.6. Электронное строение атома Ti, иона Ti^{3+} (а) и схема электронного перехода в Ti^{3+} при поглощении видимого света водным раствором соли титана (б)

то этому переходу должно отвечать волновое число, равное $958\,000/11,96 = 80\,100\text{ см}^{-1}$ (или длина волны $1,25 \cdot 10^{-7}\text{ м}$).

Следовательно, этот переход возможен при поглощении в ультрафиолетовой области спектра и человеческим глазом не регистрируется.

Чтобы установить, какой переход ответственен за поглощение при $20\,300\text{ см}^{-1}$, следует обратиться к теории поля лигандов (см. § 23). Вследствие небольшой разности энергий между уровнями t_{2g} и e_g d -подуровня, расщепленного в октаэдрическом поле лигандов, переход электрона с низкого на более высокий энергетический уровень может осуществиться за счет поглощения части спектра видимого света (рис. 6.6, б).

Поглощение квантов света с $20\,300\text{ см}^{-1}$ отвечает энергии

$$E = 20\,300 \cdot 11,96 = 242\,800\text{ Дж/моль}$$

В невозбужденном ионе $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ электрон располагается на нижнем t_{2g} -уровне. При поглощении света с $20\,300\text{ см}^{-1}$ электрон переходит на уровень e_g . Этому переходу отвечает энергия $242,8\text{ кДж/моль}$, которая подтверждается расчетами по другим независимым методам, в частности по термодинамическому циклу.

Ионы металлов, не испытывающие расщепления d -подуровня в поле лигандов, образуют бесцветные комплексы. Таковы

аквакомплексы *s*-элементов (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и др.), *p*-элементов (Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^+ , Ge^{4+} и др.) и некоторых *d*-элементов (Ag^+ , Sc^{3+} , La^{3+} и др.). Водные растворы солей многих *d*-элементов окрашены.

Теория кристаллического поля позволяет объяснить окраску растворов многих комплексных соединений. Разбавленный раствор сульфата меди имеет бледно-голубую окраску, так как образующиеся в растворе гидратированные катионы меди $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ поглощают красную область спектра видимого света. При увеличении концентрации интенсивность окраски усиливается. Это объясняется тем, что ионы SO_4^{2-} , входят во внутреннюю сферу аквакомплексов, вытесняя молекулы воды, и вследствие более сильного поля ионов SO_4^{2-} , чем молекул воды, поглощаются красная, оранжевая и желтая части спектра, поэтому раствор приобретает интенсивно-синий цвет.

Замена одного лиганда на другой при сохранении геометрического строения комплекса приводит к смещению полос поглощения в спектре комплекса. Так, при замене молекул H_2O в комплексе $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ на молекулы NH_3 спектральная полоса поглощения смещается в область увеличения волнового числа, что свидетельствует о большей энергии расщепления *d*-подуровня. В свою очередь замена молекул NH_3 в комплексе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ на ионы CN^- приводит к еще более сильному смещению полосы поглощения в область больших волновых чисел. При замене лигандов в таком же порядке константы нестойкости комплексов уменьшаются.

Лиганды можно расположить в ряд, в котором каждый последующий лиганд вызывает смещение полос поглощения в область более высоких волновых чисел или более высоких энергий поглощаемого света. В этом *спектрохимическом ряду* лиганды располагаются в порядке понижения силы создаваемого ими кристаллического поля и уменьшения энергетического расщепления *d*-подуровня (см. с. 204).

Следовательно, энергетические данные, полученные по спектрам поглощения, соответствуют наблюдаемым направлениям химических реакций с участием комплексных ионов.

Электронное состояние атома-комплексобразователя и сила поля лигандов влияют на кинетическую стабильность комплексных ионов и скорости реакций с их участием. Кинетическую стабильность комплексов принято характеризовать скоростью замещения в них одних лигандов на другие. Если при 25 °C и стандартной концентрации реагирующих веществ замещение лигандов в комплексе проходит за интервал времени, меньший 1 мин, то комплекс называют *лабильным*, если больший, чем за 1 мин, то комплекс считают кинетически *инертным*.

Из октаэдрических комплексов лабильными являются комплексы, у которых комплексобразователь имеет электроны на

$d_{x^2-y^2}$ - и d_{z^2} -орбиталях (т. е. на e_g -подуровне). Таковы комплексы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и др. К лабильным относятся также комплексы с комплексообразователем, не имеющим d -электронов или имеющим один или два d -электрона, например $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$. К кинетически инертным октаэдрическим комплексам относятся комплексы, содержащие три d -электрона, а также d^4 -, d^5 - и d^6 -электроны в окружении сильных лигандов (низкоспиновые комплексы).

Закономерности, которые относятся к реакционной способности октаэдрических комплексов, часто оказываются неприменимыми к комплексам с другим числом лигандов. Это объясняется тем, что скорость реакции зависит от механизма реакции, который в свою очередь зависит от конфигурации комплекса. В реакциях с октаэдрическими комплексами скорость реакции и ее энергия активации определяются энергией разрыва связи комплексообразователь — лиганд. Поэтому малый радиус центрального иона и его высокий заряд обуславливают большую энергию связи и соответственно большую энергию активации и малую скорость реакции. Наоборот, в четырехкоординационных квадратных комплексах высокий заряд центрального атома способствует быстрому протеканию реакции. Это объясняется тем, что реакция проходит не через стадию разрыва связи комплексообразователь — лиганд (как это имеет место в октаэдрических комплексах), а через стадию образования новой связи с увеличением координационного числа комплексообразователя. Большой положительный заряд комплексообразователя способствует образованию такой связи.

Реакции с участием комплексных частиц можно разделить на две большие группы: 1) реакции, сопровождающиеся изменением во внутренней сфере; 2) реакции, сопровождающиеся изменением состояния комплексообразователя.

Из первой группы реакций рассмотрим реакции, проходящие с изменением только строения внутренней сферы комплекса. В таких реакциях координационное число комплексообразователя может изменяться или сохраняться постоянным. С увеличением координационного числа проходят реакции присоединения, с уменьшением координационного числа — реакции отщепления (элиминирования). Координационное число сохраняется постоянным в реакциях, в которых происходит изменение геометрического строения координационной сферы, например превращение плоскоквадратной конфигурации в тетраэдрическую, изменение положения лигандов и замещение лигандов. Из этих реакций о первых двух речь шла при обсуждении явления изомерии (см. § 16).

Остановимся на реакциях замещения лигандов. По механизму замещения лигандов L



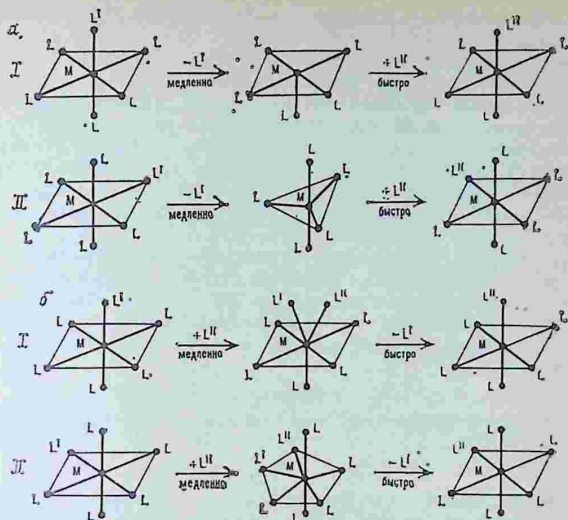
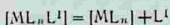


Рис. 6.7. Два возможных пути (I и II) протекания реакции замещения с участием октаэдрического комплекса $[ML_5L^I]$ по диссоциативному (а) и ассоциативному (б) механизму

реакции можно разбить на две группы: *диссоциативные* и *ассоциативные* (смещения).

В реакциях, протекающих по механизму диссоциации, на первой стадии происходит отрыв лиганда L^I и образуется промежуточный комплекс с более низким координационным числом:



На второй стадии к промежуточному комплексу присоединяется лиганд L^{II} :



Первая стадия — мономолекулярная реакция — протекает медленно и определяет скорость всего процесса. Вторая стадия — быстрая, бимолекулярная. В целом процесс замещения проходит как реакция первого порядка.

Такой механизм называют также *нуклеофильным замещением* и обозначают S_N1 (S означает замещение, N — нуклеофильный, т. е. присоединение происходит к электроположитель-

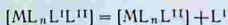
ной частице, цифра 1 или 2 указывает на порядок или молекулярность реакции).

В реакциях замещения с участием октаэдрических комплексов первая стадия может проходить двумя различными путями: I — через отрыв лиганда, расположенного в вершине октаэдра, и II — через отрыв лиганда, расположенного в плоскости квадрата октаэдра (рис. 6.7). Изучение скорости обмена молекул воды в гексааквакомплексах меди $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ показало, что молекулы воды, расположенные в вершинах октаэдра, реагируют быстрее, чем молекулы, расположенные в плоскости квадрата.

В реакциях, протекающих по механизму ассоциации (обозначаются символом S_N2), на первой стадии к исходному комплексу присоединяется еще один лиганд, при этом остальные лиганды смещаются со своих обычных положений, и образуется промежуточный комплекс с более высоким координационным числом:



На второй стадии происходит отщепление лиганда L^I (диссоциация):

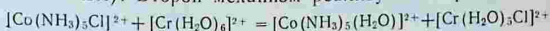


Первая стадия — бимолекулярная, медленная; вторая — мономолекулярная, быстрая. В целом процесс замещения протекает как реакция второго порядка. На рис. 6.8 показаны две схемы этого процесса для октаэдрических комплексов.

Следовательно, экспериментально определенный порядок реакции может дать указание на механизм процесса замещения. Однако, если процесс проходит в водном растворе и вода участвует в реакции, порядок реакции может понижаться на единицу (концентрация воды постоянна), и это затрудняет решение вопроса о механизме реакции. По обоим механизмам образуются промежуточные активные комплексы, характеризующие процесс своей энергией активации. Октаэдрические комплексы чаще реагируют по механизму диссоциации S_M1 , и промежуточный комплекс имеет пониженное координационное число. Плоские (квадратные) и тетраэдрические комплексы более склонны участвовать в процессах, протекающих по механизму ассоциации с повышением координационного числа в промежуточном комплексе.

Реакции второй группы, сопровождающиеся изменением состояния комплексообразователя, могут протекать при постоянном числе электронов в центральном атоме и с переносом электронов. Превращения первого типа — это рассмотренные выше процессы перераспределения электронов по расщепленным d -подуровням (высоко- и низкоспиновое состояние), а также процессы, связанные с изменением типа гибридизации.

Процессы с изменением числа электронов у комплексообразователя — это окислительно-восстановительные реакции. В реакциях окисления-восстановления комплексных соединений переход электронов может проходить при непосредственном контакте двух реагирующих частиц без изменения координационной сферы (внешнесферный механизм) или же перенос электронов от одного центрального атома к другому может осуществляться через лиганды, которые становятся общими для координационных сфер обеих реагирующих частиц (внутрисферный механизм). Второй механизм реализуется в реакции:



В этой реакции происходят восстановление кобальта и окисление хрома:



При осуществлении этого процесса в момент столкновения ионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ от второго иона отрывается молекула H_2O и ее место занимает хлорид-ион комплекса кобальта (рис. 6.8). В некоторый момент времени хлорид-ион оказывается входящим одновременно в координационные сферы хрома и кобальта. По этому хлоридному мостику и происходит переход электрона от Cr^{2+} к Co^{3+} .

Образовавшийся в результате перехода электрона ион Cr^{3+} притягивает ион Cl^- сильнее, чем Co^{2+} , и Cl^- переходит во внутреннюю сферу Co^{2+} , а в сферу Cr^{3+} входит молекула воды. Изучение механизма реакции с использованием радиоактивного хлора показало, что ион Cl^- действительно переходит из одного комплекса в другой и при этом не обнаруживается в растворе, что подтверждает предложенный механизм.

Следует заметить, что переход мостикового атома (в данном случае Cl^-) не является обязательным условием рассмотренного механизма.

Примером окислительно-восстановительной реакции, протекающей по механизму непосредственной передачи электронов от одной частицы к другой, может служить процесс:



Скорость этой реакции можно изучать, проводя ее между комплексами с радиоактивным изотопом либо железа (в уравнении реакции он указан как Fe^*), либо углерода. Процесс обмена электроном происходит очень быстро, что не позволяет предположить стадии диссоциации, обмена лигандами, их замещения или образования мостиков. Поэтому единственно возможный механизм — передача электронов при контакте двух комплексных частиц, осуществляемом непосредственно через ионы CN^- . При перескоке электрона система сохраняется как

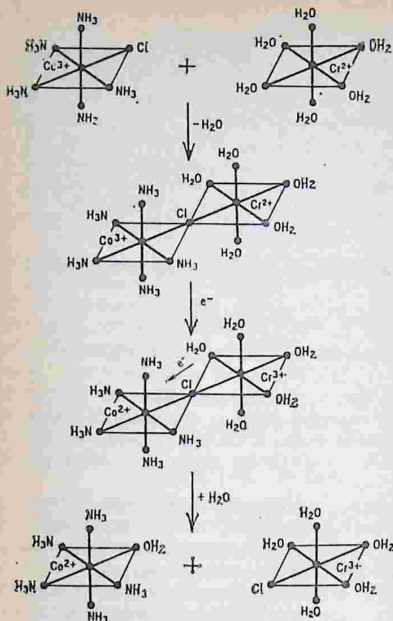
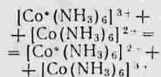


Рис. 6.8 Схема механизма окислительно-восстановительной реакции между $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

бы неподвижной (принцип Франка — Кондона). Связь $\text{Fe}^{2+} - \text{CN}$ длиннее связи $\text{Fe}^{3+} - \text{CN}$, и изменение длины связей должно происходить до и после момента перескока электрона.

Значительно медленнее протекает аналогичная реакция:



Это объясняется тем, что в реакции с участием ионов железа все их d^6 - и d^5 -электроны в сильном поле лигандов располагаются на низком подуровне.

не t_{2g} ; в комплексах же кобальта распределение электронов иное: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ имеет конфигурацию $t^6_{2g}e^1_g$, а $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} - t^6_{2g}$. Следовательно, во втором процессе к изменению длин связей прибавляется изменение электронной конфигурации, что и является причиной медленного протекания реакции.

Следует отметить, что и в этом механизме переход электронов осуществляется по мостику $\text{M}^I - \text{L} - \text{L} - \text{M}^{II}$, но этот мостик образуется не через стадию удаления одного из лигандов, а при непосредственном контакте лигандов.

В данном разделе рассмотрено только крайне небольшое число возможных механизмов реакций с участием комплексных ионов. Во многих реальных процессах механизмы наслаиваются друг на друга, что осложняет путь протекания реакции и затрудняет ее исследование.

